

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE d'ORAN Mohamed Boudiaf



Faculté de Chimie
Département de Chimie Organique Industrielle

Spécialité : Chimie

*Option : Extraction liquide-liquide micellaire de
contaminants métalliques par utilisation de
ligands organiques polydentés*

Mémoire
Présenté par

Mme. BELGUENDOZ Meriem Nour El Houda

Pour l'obtention du diplôme de Magister

Thème :

*Etude de l'activité catalytique des complexes Cu(II)-base de schiff en
présence de l'acétophénone par voltamétrie cyclique*

Soutenu ledevant la commission d'examen composée de :

<u>Qualité</u>	<u>Nom et Prénom</u>	<u>Grade</u>	<u>Etb d'origine</u>
Président	Mr. KAMECHE Mostafa	Professeur	USTO MB
Rapporteur	Mr. ILIKTI Hocine	Professeur	USTO MB
Examineur	Mme. ZRADNI Fatima Zohra	M. conf. A	USTO MB
Examineur	Mr. SELLAMI Maiouf	Professeur	USTO MB

Année universitaire : 2013/2014

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à mes parents, mes frères, mes tantes, et
mon époux Imad ma fille Israa
À tous ceux qui me sont chers.*

Belguendouz Meriem Nour El Houda

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie et électrochimie des complexes métalliques LCECM de l'université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf (USTO).

En premier lieu, je remercie Allah tout puissant qui m'a donnée la force de mener à terminer ce travail.

Je tiens très sincèrement à remercier mon enseignant et directeur de thèse le professeur HOCINE ILIKTI, ainsi que mon coencadreur Mr AHCENE AIT AM ER durant la préparation du magister. Sans leurs encouragements et aides je ne serai jamais arrivée à ce stade de ma formation. Ils ont toujours su me faire confiance et m'apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral.

Je remercie Mr BENABDALLAH Tayeb, Professeur à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran pour son soutien et ses conseils utiles.

Je remercie, Monsieur MUSTAPHA KAMECHE, professeur à l'université d'usto, qui a bien accepté de juger ce travail et de présider le jury de soutenance. Qu'il sache que je suis très honorée par sa présence à ce jury, Je le remercie chaleureusement.

Touts Mes vifs remerciements à Monsieur SELLAMI Maiouf de l'université d'USTO ainsi que Mme ZRADNI Fatima Zohra de l'Université d'USTO pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner ce travail.

Je n'oublie pas de présenter mes remerciements à tous mes collègues de laboratoire

« AICHA, NADIA, SAMAH, SIHEM, MERIEM, FATIHA, FATIMA, SOUHILA, IBTISEM, ZINEB, AMEL, et WASSILA » qui m'ont accompagné au long de ces années de thèse dans une joie et une bonne humeur de tous les jours.

Il y a tant de monde à remercier que cela devient difficile de les nommer tous, bien évidemment je remercie Mr RACHED, Mr HADJ YOUCEF, Mme REFFAS, Mme BOUKRIRES, sans oublier notre ingénieur de labo NADIA et notre technicien HOUARIA.

Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I: Généralités sur les ligands base de schiff et leurs complexes	
I.Généralité sur les ligands organiques complexants.....	3
I-1 Définition d'un ligand	4
I-2 Définition de base de <i>Schiff</i>	4
I-2-1 Les différents types des bases de <i>schiff</i>	6
I-2-2 Base <i>de Schiff</i> issus de furfural	9
I-3 Généralités sur les complexes	9
I-3-1 Définition d'un complexe	9
I-3-2 Classification des complexes	10
I-3-3 Application des complexes	10
I-3-4 Les complexes métalliques en catalyse	11
CHAPITRE II : Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes organométalliques par voltamétrie	
II-1 La voltamétrie	12
II-1-1 Voltamétrie linéaire	12
II-1-2 Voltamétrie cyclique	12
II-1-3 Les voltampérogrammes	12
II-4 Processus électrochimiques d'électrode	14
II-4-1 Processus d'électrode en régime stationnaire	14
II-4-1-1 Courants voltampérométriques	15
II-4-1-2 Relation courant – tension pour les réactions réversibles.....	16
II.4.1-3 Relations courant – tension pour les réactions irréversibles	18
II-4-2 Processus d'électrode en régime non stationnaire.....	20
II-5 L'étude de complexation par voltamétrie cyclique	22
II-5-1 Introduction	22
II-5-2 Influence de la complexation sur la réduction	23
II-5-3 Influence de la complexation sur les signaux voltamétriques	25
II-5-4 Calcul des constantes physico- chimiques à partir de l'Oxydation anodique des métaux en présence des réactifs complexants.....	26
CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du cuivre(II)	
III -1 Introduction	41
III-2 Synthèses et caractérisation des bases de Schiff	41

III-2-1 Mode opératoire général	41
III-3 Synthèse des complexes de cuivre(II)	49
III-3-1 Mode opératoire	49
III-4 Résultats Et discussions	49
III-4-1 Spectroscopie infrarouge des complexes	51
III-4-2 Spectroscopie UV visible des complexes	51
III-5 Etude des complexes par voltamètre cyclique.....	51
III-5-1 Matériels et dispositif électrochimique utilisés	51
III-5-2 Les conditions du travail	53
III-6 Caractérisation des complexes par voltamétrie cyclique	53
III-7 Etude des Voltamogrammes des complexes C ₁ , C ₂ , C ₃ (obtenus à partir de la condensation de diamine et le furfural:.....	55
III-7-1 Etude de l'effet de la vitesse de balayage sur l'allure de voltamogrammes des complexes C ₁ C ₂ C ₃ :.....	57
III-8 Etude des Voltamogrammes des complexes C ₄ , C ₅ , C ₆	59
III-8-1 Etude de l'effet de la vitesse de balayage sur l'allure des voltamogrammes des complexes C ₄ C ₅ C ₆	61
III-9 Détermination des paramètres physico-chimiques des Complexes formés par voltamétrie cyclique	63
III-9-1 Calcul du nombre d'électrons échangés.....	63
III-9-2 Calcul des coefficients de complexation du complexe C ₁	65
III-9-3 Calcul du coefficient de diffusion cathodique et anodique D _{OX} , D _{Red} du complexe C ₁	67
III-9-4 Calcul du coefficient de diffusion de charge D _{OX} et D _{red} de la première vague (Cu ⁰ /Cu ⁺¹) de C ₁	68
III-9-5 Calcul du coefficient de diffusion de charge D _{OX} et D _{red} de la deuxième vague (Cu ⁺¹ / Cu ⁺²) de C ₁	69
III-10 Etude de l'activité électrocatalytique des complexes C ₂ , C ₄ et C ₆	73
 CONCLUSION.....	 79
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

Introduction générale

Introduction générale

La recherche de nouvelles structures de ligands permettant l'accès à de nouveaux complexes a été très active durant la dernière décennie et cela s'explique, en grande partie, par la versatilité structurale de ce type de composés.

Ces composés jouent un rôle important dans la chimie de coordination notamment en catalyse hétérogène, en réactions enzymatiques, en minéralogie et architecture moléculaire. Ces composés trouvent aussi leur utilité dans le traitement préventif contre la corrosion des métaux [1,2], en médecine comme agents antibactériens [3] ou anticancéreux [4], ou éventuellement leur utilisation dans l'environnement pour le traitement des eaux par la complexation des métaux lourds [5].

La catalyse s'est révélée être un outil indispensable et l'utilisation de complexes organométalliques est devenue primordiale pour la synthèse de molécules de plus en plus élaborées. De nombreuses réactions organiques n'auraient pas vu le jour sans l'emploi de catalyseurs appropriés.

Le développement de la catalyse organométallique repose sur deux aspects complémentaires : la mise au point de nouveaux complexes et leur extension à la catalyse. La recherche de nouveaux catalyseurs toujours plus efficaces continuera d'être l'un des principaux axes de recherche tant du point de vue académique qu'industriel [6].

Par ailleurs dans la perspective du développement d'une chimie durable, les molécules issues de la biomasse (glycérol, furfural, lignine,...) présentent un intérêt croissant pour limiter notre dépendance aux molécules synthétiques.

Dans ce cadre nous nous sommes proposé d'utiliser le furfural pour la synthèse de ligand base de *schiff* qui seront complexés par la suite.

L'objectif principal de ce travail est la synthèse, la caractérisation de six ligands bases de Schiff à savoir le N,N'Bis(furaldehyde éthylène diamine), N,N'Bis(furaldehyde N-(aminométhyl)methanediamine), N,N'Bis(furaldehyde hydrazine), N-(furylidène aniline), N-(furylidène-p-nitroaniline), N-(furylidène-p-éthoxyaniline) et leurs complexes de cuivre. L'étude électrochimique de ces composés par voltamétrie cyclique nous a permis de déterminer quelques paramètres physico-chimiques, comme les coefficients de complexation (α_M), de diffusion (D), nombre d'électrons échangés (n) de ces complexes.

Introduction générale

Une fois caractérisée, l'activité catalytique de ces derniers a été étudiée en utilisant l'acétophénone comme substrat.

Ce manuscrit est présenté sous forme de trois chapitres :

- Le premier concerne les généralités sur les ligands base de schiff et leurs complexes.
- Le deuxième est consacré aux rappels bibliographiques sur la voltamétrie notamment l'étude des complexes organométalliques et leur application dans la catalyse.
- Dans le troisième chapitre sont regroupés les résultats de la synthèse, la caractérisation des bases de Schiff leurs complexes de Cu(II), l'étude par voltamétrie cyclique ainsi que leur application dans la catalyse.

En fin, une conclusion générale viendra clore ce mémoire, en résumant et en mettant en exergue les différents résultats obtenus.

Chapitre I

Généralités sur les ligands base de schiff et leurs complexes

I Généralités sur les ligands organiques complexants

I-1 Définition d'un ligand :

Les molécules ou les atomes qui entourent un atome central sont appelés des ligands (coordinats). Ces derniers sont liés au centre métallique par une ou plusieurs liaisons chimiques. Les ligands peuvent être des ions constitués d'un seul atome (comme les ions halogénures : Cl^- , Br^- , I^-), des molécules neutres (comme l'eau H_2O ou l'ammoniac NH_3) ou des ions moléculaires (organiques : comme l'acétate CH_3COO^- ou minéraux comme l'ion phosphate PO_4^{3-}) [7].

Les molécules organiques neutres possédant plusieurs fonctions chimiques peuvent aussi se lier à un cation métallique, on l'appelle la coordination. Selon le nombre de liaisons les ligands sont appelés :

- Monodenté : si le coordinat échange une seule liaison avec le centre.
- Bidenté : si le coordinat échange deux liaisons avec le centre.
- Polydentés : dans le cas général où le coordinat échange plusieurs liaisons avec le centre coordinateur. Ces complexes polydentés sont appelés "Chélates", et ont la faculté de mettre en cage l'atome centrale comme le ferait une pince [8] (schéma 1,2)

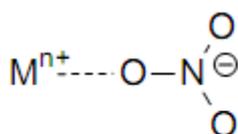
H_2O , NH_3 , CH_3NH_2 , CO et NO

ligands monodentés neutres

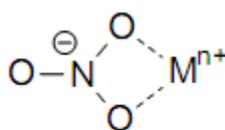
F^- , CN^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- et OH^- .

ligands monodentés ioniques

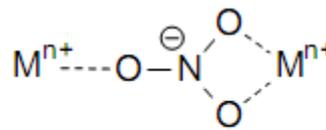
Schéma 1 : Quelques exemples de types de ligands utilisés



monodenté



bidenté



tridenté (pontant)

Schéma 2 : Différents types de complexes possibles pouvant se former au cours de la coordination.

Parmi les ligands les plus évoqués dans la littérature les bases de *schiff* occupent une place de choix [9-49].

Dans ce qui suit on donnera un bref rappel sur ce ligand que nous avons nous même utilisé.

I-2 Définition de base de Schiff :

Les bases de *Schiff* constituent une famille de composés organiques, obtenues par la condensation d'un aldéhyde ou d'une cétone sur une amine primaire [50] (schéma 3).

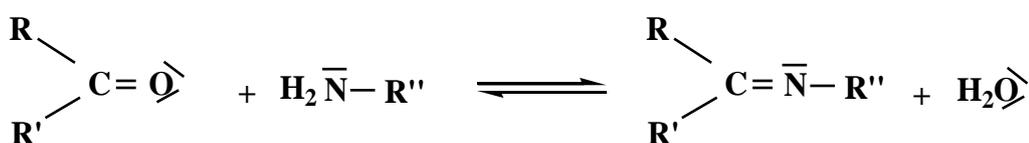


Schéma 3: réaction de synthèse de base de Schiff.

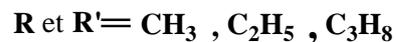
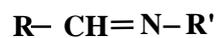
I-2-1 Les différents types des bases de schiff :

Selon la nature des radicaux R, R', ces composés s'avèrent adopter des comportements différents, tant sur le plan de leur structure que de leur mode de coordination.

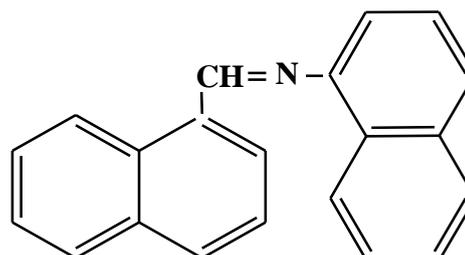
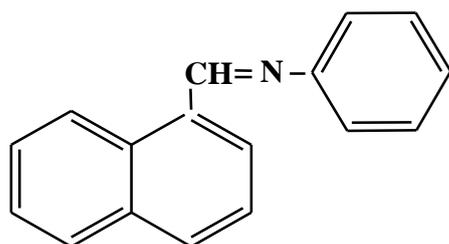
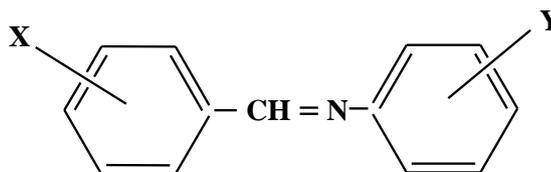
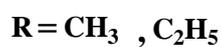
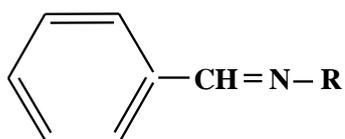
Par exemple, les bases de *Schiff* comportant des radicaux alkyles (schéma 4, structure A) s'avèrent les plus basiques et ont tendance à subir facilement des réactions d'hydrolyse [51].

La présence d'un ou de plusieurs noyaux aromatiques affecte la basicité dans les milieux aussi bien acide que basique (schéma 4, structure B) [52].

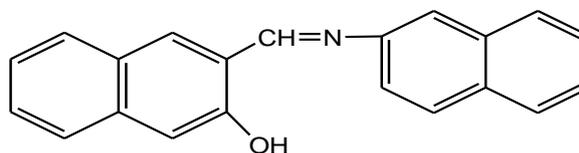
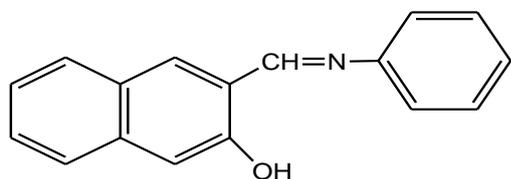
La présence d'un groupement hydroxyle sur le noyau aromatique de la partie aldéhyde (schéma 4, structure C) établit dans la molécule des liaisons hydrogène intramoléculaires ce qui augmente sa stabilité et son pouvoir complexant [53].



Structure A



Structure B



Structure C

Schéma 4: Quelques exemples de bases de Schiff publiées

I-2-2 Base de Schiff issus de furfural :

La basicité, l'acidité, l'existence du proton l'habile et enfin la nature du site de coordination, influent directement sur le mode et la nature de la coordination entre le métal et le ligand. Dans le soucis d'obtenir de nouveaux ligands originaux, les recherches se sont orientés vers la synthèse de nouvelles structures renfermant des noyaux hétérocycliques aromatiques telles les di ou triazoliques , les péricidiniques , les théophaniques, les pyrroliques ou encore des molécules naturels tel le furfural . Ce dernier est largement cité dans la synthèse des ligands organiques complexant.

En effet, dans la perspective du développement d'une chimie durable, les molécules issues de la biomasse (glycérol, furfural, lignine,...) présentent un intérêt croissant pour limiter notre dépendance de molécules synthétiques [54].

Le furfural est un composé organique obtenu comme produit secondaire dans l'industrie agroalimentaire ou comme dérivé produits secondaires agricole comme le maïs, le son d'avoine le blé et la sciure.

Le furfural est un aldéhyde hétérocyclique, avec une structure cyclique le furane (Schéma 5), Sa formule chimique est de $C_5H_4O_2$.il se caractérise par une odeur d'amandes.

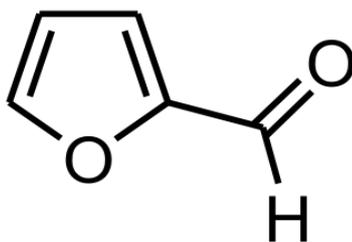


Schéma 5 : la formule chimique de furfural.

C'est un intermédiaire de synthèse de composés furanique (furane, tétrahydrofurane, alcool furfurylique, alcool tétrahydrofurfurylique poly (oxytétraméthylène) glycol,Solvant réactif pour la fabrication des résines phénol furfural.

En industrie pétrolière il est considéré comme un solvant sélectif pour le raffinage et la purification d'huiles végétales ou pétrolières (huiles lubrifiants, diesel, gazole pour la

distillation extractive du butadiène et de l'isoprène (fabrication de caoutchouc synthétique). C'est un solvant réactif et agent mouillant pour la fabrication de meules abrasives garnitures de freins, produits réfractaires. Il est aussi utilisé comme réactif accélérateur de la vulcanisation [55].

Les recherches bibliographiques évoquent plusieurs travaux concernant la synthèse des bases de *Schiff* à partir du furfural comme aldéhyde. On peut citer à titre d'exemple les travaux de Yu. S kudyakova et ses collaborateurs qui ont synthétisé des bases de *schiff* à partir de l'amine ethyl-2-[(2-aminophenyl)aminométhylidène]-3-oxo-3-polyfluoroalkyl-propionates et différents aldéhydes tels le furfural, le benzaldéhyde et le salicylaldéhyde [56].

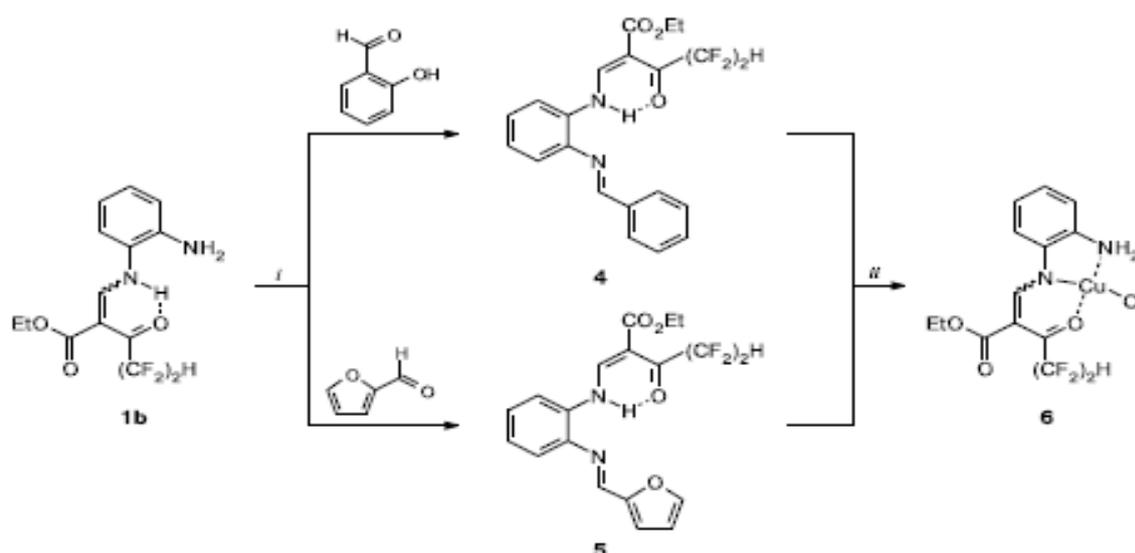


Figure 1: synthèse de ligand base de Schiff.

Parmi les travaux qui ont utilisé le furfural dans la synthèse de bases de Schiff, on peut citer aussi ceux de ZR. Valiullina et ses collaborateurs. Ils ont synthétisé des bases de schiff par condensation de furfural avec l'alpha méthylbenzylamine [57].

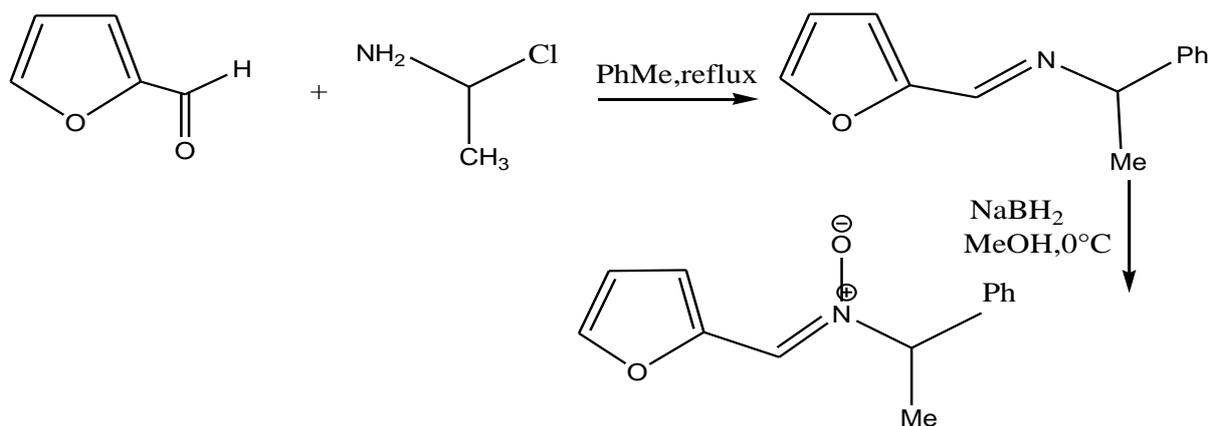


Schéma 6 : réaction du furfural avec alpha methylbenzylamine.

Par ailleurs, *S.Prasada* et ses collaborateurs ont synthétisé une nouvelle série de ligands dérivée de 4N-furfuralamino antipyrine semicarbazone ainsi que leur complexation avec une série de lanthanides (III) (La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}) [58].

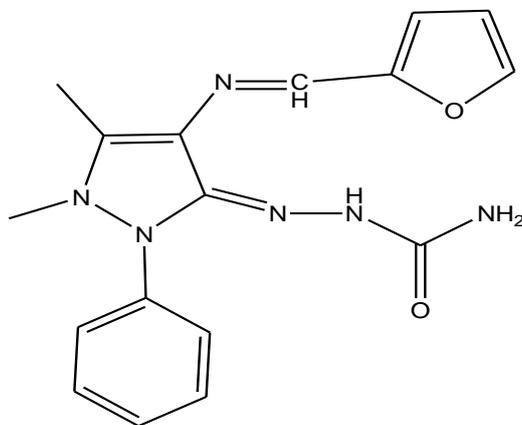


Schéma 7: dérivée de 4N-furfuralamino antipyrine semicarbazone.

En 2003 N. Sari et ses collaborateurs ont réalisé la synthèse de bases de *Schiff* tridentées dérivés du furfural et différents acides aminés tels la DL alanine, la DL valine et la

DLphenylalanine. Les différentes bases de schiff obtenues ont été complexées dans une deuxième étape par plusieurs cations (le cuivre(II), le nickel et le cobalt).

L'auteur a étudié l'acidité des complexes par neutralisation, la stabilité par potentiomètre et la conductivité par la méthode de 4 points [59].

Pour comprendre le comportement de ligand vis-à-vis des ions métallique il est intéressant de donner quelques rappels sur les complexes et la complexation.

I-3 Généralités sur les complexes :

I-3-1 Définition d'un complexe :

On utilise le terme complexe pour désigner des édifices comprenant un centre positif (un cation) ou neutre, liés à un certain nombre de molécules (complexes organométalliques) ou d'ions (complexes métalliques).

Les ions ou les molécules, directement liés au centre positif constituent les coordinats

(Ou ligands) (Schéma 08).

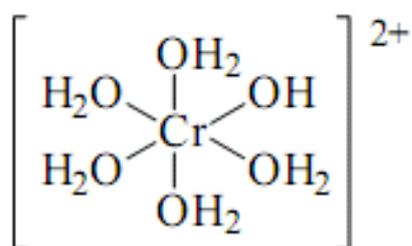


Schéma 8 : exemple d'une Structure d'un complexe cité dans la littérature.

Les complexes sont appelés mononucléaires ou polynucléaires selon qu'ils possèdent un ou plusieurs centres [60].

I-3-2 Classification des complexes :

Les complexes organométalliques sont décrits sous la forme MX_mL_n . Cette écriture a de nombreux avantages car elle permet de connaître le nombre d'électrons, le degré d'oxydation (d.o) ainsi que le nombre de coordination (N.C).

Les complexes peuvent se présenter sous différentes formes géométrique selon le nombre de ligands organique et le nombre de site de coordination de chaque ligand.(Schéma 09).

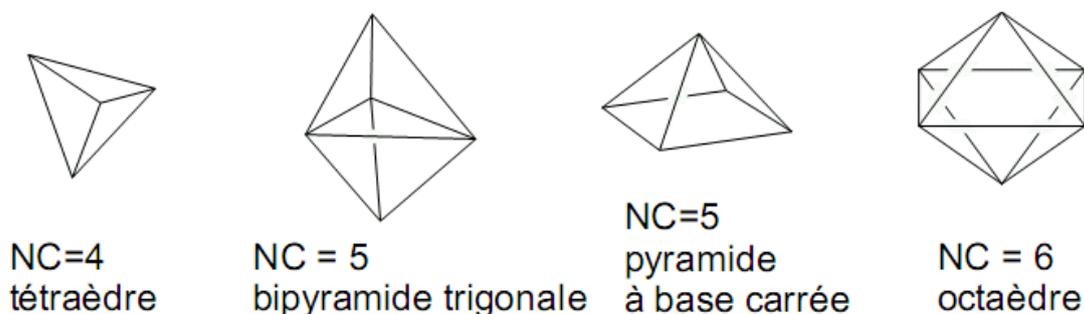


Schéma 9 : Différentes structures géométriques des complexes.

I-3-3 Application des complexes :

Les complexes métalliques ont une grande importance en chimie et interviennent dans de nombreux domaines, en chimie de solution, en médecine, en chimie pharmaceutique et enfin en catalyse.

En chimie des solutions, la présence d'une espèce chimique (un cation) est mise en évidence par la formation d'un complexe coloré. Cette technique est également utilisée pour l'extraction de métaux à partir d'un minerai par exemple, l'**or** est solubilisé sous forme d'un complexe cyanuré [61-62].

Divers complexes sont utilisés en médecine on peut citer entre autre les complexes de platine dans le traitement de certains cancers (cis platine, carbo platine, oxaliplatine...).

Le traitement d'intoxication par des métaux notamment le plomb, le mercure par la mise à profit de la capacité de l'EDTA à les complexer.... [63].

WM Coleman et ses collaborateurs ont étudié l'activité biologique de certains complexes et montré que les complexes de cuivre (II) peuvent être des médicaments plus efficaces que les ligands libres. Les complexes des dérivés de thiosemicarbazone et certains métaux de transition s'avèrent comme de puissants agents anti tumoraux et anti inflammatoires [64].

I-3-4 Les complexes métalliques en catalyse :

Les complexes sont utilisés comme catalyseurs soit en phase homogène soit en phase hétérogène. Nous donnerons dans ce qui suit quelques exemples en catalyse homogène la catalyse hétérogène sera décrite dans le deuxième chapitre pour le lien qu'elle a avec les processus électrochimiques.

Parmi les travaux évoqués dans la littérature, on peut citer ceux de Ines Lippold et ses collaborateurs. L'auteur a étudié deux complexes dérivés de base de Schiff comme catalyseur dans la réaction de sulfoxydation de différents substrats sulfure PhSR (R = Me, Bz). En effet ces complexes ont catalysé la réaction de sulfoxydation dont les produits sont obtenus avec un bon rendement et un excès énantiomérique important [65].

Il existe dans la littérature plusieurs réactions catalytiques qui utilisent le rhodium comme catalyseur de la carbonylation, de l'hydrogénation asymétrique, l'hydroformylation, l'hydrosilylation, et la cyclopropanation asymétrique.

Par ailleurs, Van Leeuwen et ZFreixa ont étudié l'application d'un complexe organométallique de rhodium pour catalyser en phase homogène deux réactions à savoir l'hydroformylation d'alcène et la carbonylation du méthanol. Les mêmes auteurs ont utilisé des complexes de ligands phosphine en hydroformylation à l'échelle industrielle [66].

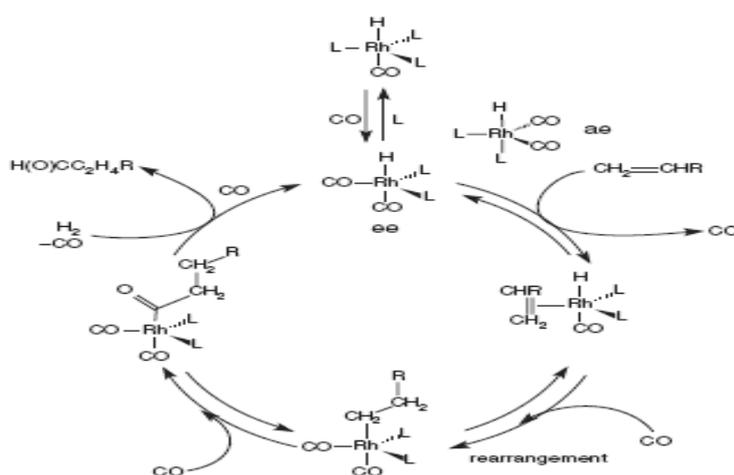


Figure 2 : mécanisme général d'une catalyse homogène

Ces résultats bibliographiques nous ont encouragés à entreprendre l'étude de la catalyse hétérogène.

Chapitre II

*Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes
organométalliques par voltamétrie cyclique*

Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes organométalliques par voltamétrie cyclique

L'électrochimie est une discipline qui s'intéresse à l'étude des interfaces entre les conducteurs électrochimiques (les métaux et les conducteurs ionique). Un premier aspect repose sur la thermodynamique et permet d'accéder à des données physico-chimiques d'équilibre. Un deuxième aspect traite les transferts d'électrons aux interfaces et de la cinétique.

Parmi les nombreuses applications envisageables, on peut citer les méthodes de détection à savoir la potentiométrie, ampérométrie et voltamétrie [67-98].

En général, la voltampérométrie cyclique, la voltampérométrie en régime stationnaire, la voltampérométrie impulsionnelle différentielle et la voltampérométrie en couche mince sont les quatre techniques électrochimiques les plus utilisées.

Dans ce qui suit on donnera un bref rappel sur la voltamétrie cyclique que nous allons utiliser pour étudier nos complexes.

II-1 La voltamétrie :

La voltamétrie consiste à tracer la courbe de polarisation (courbe intensité-potentiel) d'une substance sur une électrode fixe métallique. Contrairement à la polarographie ou les vitesses de balayage sont faible 0,1-0,5V/minute, en voltamétrie elle varie de 0,1-100V/s.

II-1-1 Voltamétrie linéaire :

Le balayage se fait uniquement dans le sens cathodique pour mettre en évidence les réactions de réduction ou anodique pour les réactions d'oxydation.

II-1-2 Voltamétrie cyclique :

Il est comparable à celui de la voltamétrie linéaire mais le balayage des potentiels s'effectue de façon cyclique. En effet, après avoir balayé vers les potentiels anodique et réalisé une oxydation, on inverse le sens de variation du potentiel pour effectuer une exploration vers les potentiels cathodiques pour les réductions [99].

II-1-3 Les voltampérogrammes :

La connaissance des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se fait au moyen de la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes d'une cellule d'électrolyse. La détermination expérimentale de la relation entre le

Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes organométalliques par voltamétrie cyclique

courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention de tracés appelés voltampérogrammes.

La **figure 03** illustre l'aspect d'un voltampérogramme à balayage linéaire lors d'une électrolyse avec agitation impliquant l'oxydation d'un analyte **A** en un produit **P** à une microélectrode.

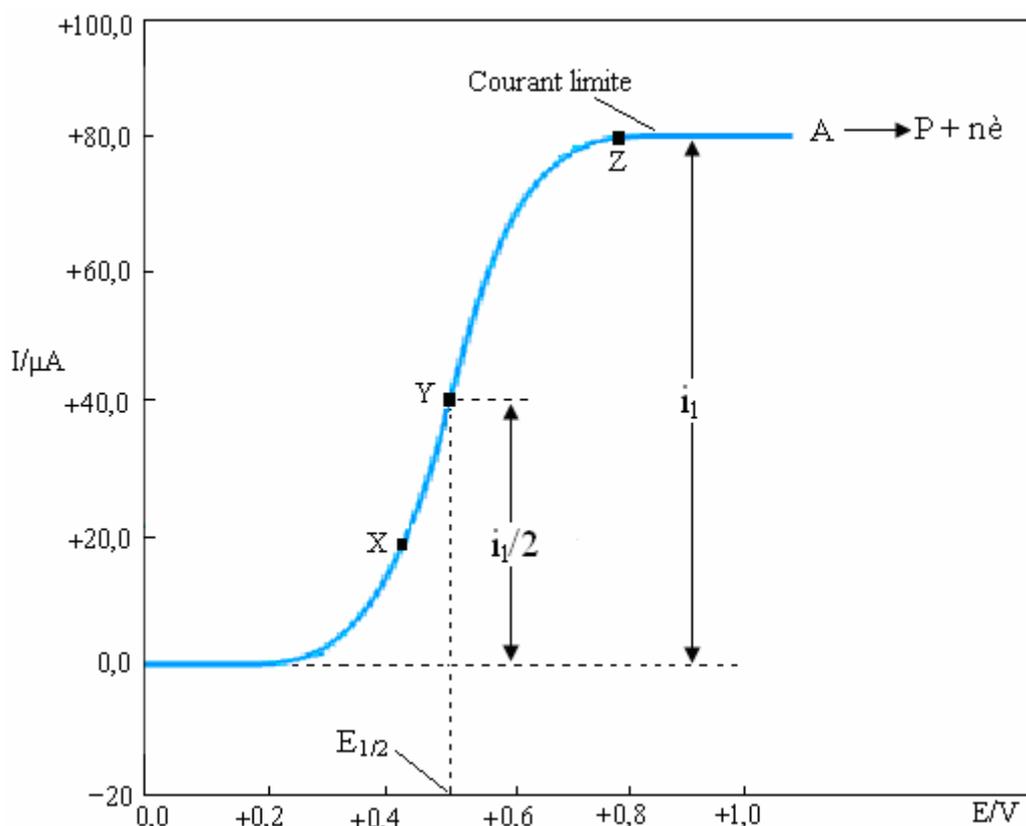


Figure 3 : Voltampérogramme à balayage en potentiel linéaire observé lors de l'oxydation d'une espèce hypothétique A qui forme un produit P

Le voltampérogramme obtenu présente l'allure d'une courbe sigmoïdale (en forme de S) que l'on appelle *vague voltampérométrique*. Le courant constant (pallier i_1) est appelé courant limite car il est limité par le processus de transport de matière.

En général, le courant limite est directement proportionnel à la concentration du réactif et $i_l = kC_A$ est C_A la concentration de l'analyte et k une constante. Le potentiel pour lequel le

Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes organométalliques par voltamétrie cyclique

Le courant est égal à la moitié de sa valeur limite est appelé le potentiel de demi-vague est représenté par le symbole $E_{1/2}$. Celui-ci dépend du potentiel standard de la demi-réaction à l'électrode. Les potentiels de demi-vague sont souvent utilisés pour identifier les constituants d'une solution. Pour obtenir des courants limites reproductibles en des temps raisonnables, il convient d'agiter le milieu de manière reproductible ou utiliser une électrode solide tournante. Sur base de considérations ci-dessus, on voit clairement que les méthodes électrochimiques peuvent être divisées en 2 catégories. D'une part, les méthodes stationnaires où le gradient de concentration demeure constant (conditions hydrodynamiques) et d'autre part les méthodes transitoires (ou non stationnaires) au cours desquelles le gradient de concentration varie en fonction du temps.

II-4 Processus électrochimiques d'électrode :

On distingue deux types de processus électrochimique à savoir le régime stationnaire et le régime non stationnaire

II-4-1 Processus d'électrode en régime stationnaire *voltampérométrie hydrodynamique* :

L'état stationnaire est obtenu lorsqu'il n'y a ni accumulation ni perte de substance électrolysée à la surface de l'électrode. Au potentiel d'équilibre de l'électrode, la concentration des substances dissoutes est identique dans tout le volume de la solution. Par contre, lors du passage du courant, du fait de la réaction d'une partie de la substance électroactive à l'électrode, on observe une variation de la concentration au voisinage de l'électrode. Cette différence entre la concentration près de la surface de l'électrode et celle existant au sein de la solution conduit à la diffusion des molécules vers la surface de l'électrode.

Dans le cas d'une densité de courant élevée, l'électrode se trouve confrontée au niveau de la surface à un défaut en espèce électroactive par rapport à la concentration volumique. Autrement dit, la diffusion devient trop lente comparée à la vitesse de la réaction de l'électrode. On parle alors d'une polarisation de concentration et dans ces conditions, l'électrode est dite polarisée.

Le courant atteindra une valeur maximale déterminée par la diffusion des espèces électro actives. Ce courant maximal est appelé courant limite de diffusion et son intensité

Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes organométalliques par voltamétrie cyclique

demeure indépendante de l'évolution du potentiel. Cette situation est dite de régime stationnaire. L'état stationnaire est obtenu lorsque l'apparition ou la disparition de substance électrolysée est exactement compensée par la diffusion. Cet état peut être atteint en un temps assez court, lorsque le transport de matière est accéléré par une augmentation de la convection.

La voltampérométrie hydrodynamique se présente sous plusieurs versions. Dans l'une d'entre elles, on agite vigoureusement la solution qui est en contact avec une microélectrode immobile ou l'on fait tourner cette microélectrode dans la solution à une vitesse élevée constante. Une autre technique consiste à faire s'écouler la solution d'analyte dans un tube où la microélectrode est insérée. Ce procédé est utilisé pour la détection d'analytes oxydables ou réductibles à la sortie d'une colonne de chromatographie liquide.

Il convient de minimiser l'effet de la migration dans un champ électrique en ajoutant en large excès un électrolyte support inactif. Lorsque la concentration de cet électrolyte support est de 50 à 100 fois supérieure à celle de l'analyte, la fraction du courant total transportée par l'analyte (pour autant qu'il soit chargé) tend vers zéro, de sorte que la migration n'influence plus la valeur du courant limite.

II-4-1-1 Courants voltampérométriques :

Dans l'expérience décrite précédemment figure 4, le courant est une mesure quantitative de la vitesse à laquelle A parvient à la surface de l'électrode. Cette vitesse est proportionnelle au gradient $\partial C_A / \partial x$ où x est la distance comptée à partir de la surface de l'électrode. Pour une électrode plane, on peut montrer que le courant est donné par l'expression

$$i = nF_A D_A (\partial C_A / \partial X) \quad (1)$$

Où i est le courant en ampères (positif ou négatif selon qu'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction), n le nombre de moles d'électrons par mole d'analyte, F le faraday, A l'aire de l'électrode (en cm^2), D_A le coefficient de diffusion de A (en $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) et C_A la concentration de A (en mol/cm^3). Notez que $\partial C_A / \partial x$ est la pente de la partie gauche des profils de concentration, et que ces pentes sont approximativement égales à $(C_A - C_A^\circ) / \delta$. Par conséquent, l'équation 1 ci-dessus se ramène à

Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes organométalliques par voltamétrie cyclique

$$i = \frac{nF_A D_A}{\delta} (C_A - C_A^\circ) \quad (2)$$

L'équation 2 ci-dessus montre que, à mesure que C_A° diminue à potentiel appliqué croissant, le courant augmente en valeur absolue jusqu'à ce que cette concentration tende vers zéro, point à partir du quel le courant devient constant et indépendamment du potentiel appliqué. Dès lors $C_A \rightarrow 0$, lorsque le courant atteint sa valeur limite i_1 . En valeur absolue

$$|i_1| = \frac{nF_A D_A}{\delta} C_A \quad (3)$$

Cette dérivation est basée sur un modèle très simplifié de la couche de diffusion dans la mesure où l'interface entre la couche mobile et la couche stationnaire est considérée comme une frontière abrupte où cesse le transport par convection et où commence le transport par diffusion. Un tel modèle fournit néanmoins une approximation raisonnable de la relation entre le courant et les paramètres dont il dépend.

II-4-1-2 Relation courant – tension pour les réactions réversibles :

Pour établir l'équation de la courbe de réduction d'allure sigmoïdale représentée sur la figure 4, on soustrait l'équation 2 de l'équation 3 ce qui donne 4

$$C_A^\circ = -\frac{i_1 - i}{nF_A D_A / \delta} \quad (4)$$

La concentration superficielle de P peut également être exprimée en fonction du courant par une relation analogue à l'équation 3:

$$C_A^\circ = \frac{i_1 - i}{nF_A D_A / \delta} \quad (5)$$

Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes organométalliques par voltamétrie cyclique

Notez que D_P est le coefficient de diffusion de P. Toutefois, on a vu précédemment que, pendant toute l'électrolyse, la concentration de P est pratiquement nulle dans la masse de la solution, et par conséquent, si $C_p=0,0$ ou encore

$$i = -\frac{nF_A D_P}{\delta} C_p \quad (6)$$

$$C_p^\circ = -\frac{i}{nF_A D_P / \delta}$$

En combinant les équations 4 et 5 avec l'équation 6 ci-dessous 7

$$E = E_{A/P}^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{C_p^\circ}{C_A} - E_{réf} \quad (7)$$

on obtient :

$$E = E_{A/P}^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{D_A}{D_P} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{i}{i_1 - i} \quad (8)$$

Lorsque $i = i_2$, le troisième terme du membre de droite de cette équation s'annule et par définition, E est alors le potentiel de demi-vague, soit

$$E = E_{1/2} = E_{A/P}^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{D_A}{D_P} \quad (9)$$

En combinant cette expression avec l'équation 8, on obtient une expression pour le voltampérogramme de la figure 4 :

$$E = E_{1/2} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{i}{i_1 - i} \quad (10)$$

La valeur du rapport D_A/D_P étant usuellement proche de l'unité, on simplifie l'équation 9 en

$$E_{1/2} = E_{A/P}^{\circ} \quad (11)$$

II.4.1-3 Relations courant – tension pour les réactions irréversibles :

De nombreux processus d'électrode voltampérométriques sont irréversibles, surtout ceux qui sont associés aux systèmes organiques, ce qui se traduit par des vagues étalées et moins bien définies. La description quantitative de telles vagues nécessite un terme supplémentaire (incluant l'énergie d'activation de la réaction) dans l'équation 10 pour tenir compte de la cinétique du processus d'électrode. Les potentiels de demi-vague pour les réactions irréversibles ne sont plus directement liés aux potentiels standards, mais les courants limites de diffusion restent proportionnels à la concentration ; par conséquent, de telles réactions restent parfaitement adaptées à l'analyse quantitative.

Equation d'un voltampérogramme pour les systèmes de métaux électroactifs, dans le cas d'une électrode solide constituée d'un métal électroactif M, et si l'on a à faire à un système électrochimique rapide $M^{n+} + ne \leftrightarrow M$ (avec M^{n+} présent en solution), on peut appliquer la relation de Nernst :

$$E = E^{\circ} + \frac{0,0592}{n} \log C_{M^{n+}}^* = E_{\acute{e}q} + \frac{0,0592}{n} \log \frac{C_{M^{n+}}^*}{C_{M^{n+}}^{sol}} \quad (12)$$

En supposant que l'activité du métal reste identique durant toute la réaction (ce qui permet de ne pas la faire apparaître dans l'équation ci-dessus). La réduction d'un cation métallique M^{n+} , selon la réaction : $M^{n+} + ne \rightarrow M$ fait donc apparaître une vague cathodique, avec la densité de courant limite $i_{lc} = -nFK^d M^{n+} C^{sol} M^{n+}$ et l'équation suivante

$$E = E_{\acute{e}q} + \frac{0,0592}{n} \log \left(1 - \frac{i}{i_{lc}} \right) \quad (13)$$

La vague cathodique correspondant à cette équation est représentée sur la figure 5. On remarque qu'elle présente une variation rapide de i en fonction de E à partir du potentiel d'équilibre

$$E_{\acute{e}q} = E^{\circ} + \frac{0,0592}{n} \log C_{M^{n+}}^{sol} \quad (14)$$

Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes organométalliques par voltamétrie cyclique

Qui correspond au début du dépôt. Cela se traduit sur le voltampérogramme par l'apparition d'un pied anguleux au lieu d'une variation en « s » comme dans le cas d'un système rédox rapide dont les deux constituants sont solubles.

L'oxydation du métal M constituant l'électrode, suivant la réaction inverse de la précédente, ne fait pas intervenir de limitation anodique du courant. Elle donne lieu à une caractéristique voltampérométrique d'équation :

$$E = Cte + \frac{0,0592}{n} \log i \quad (15)$$

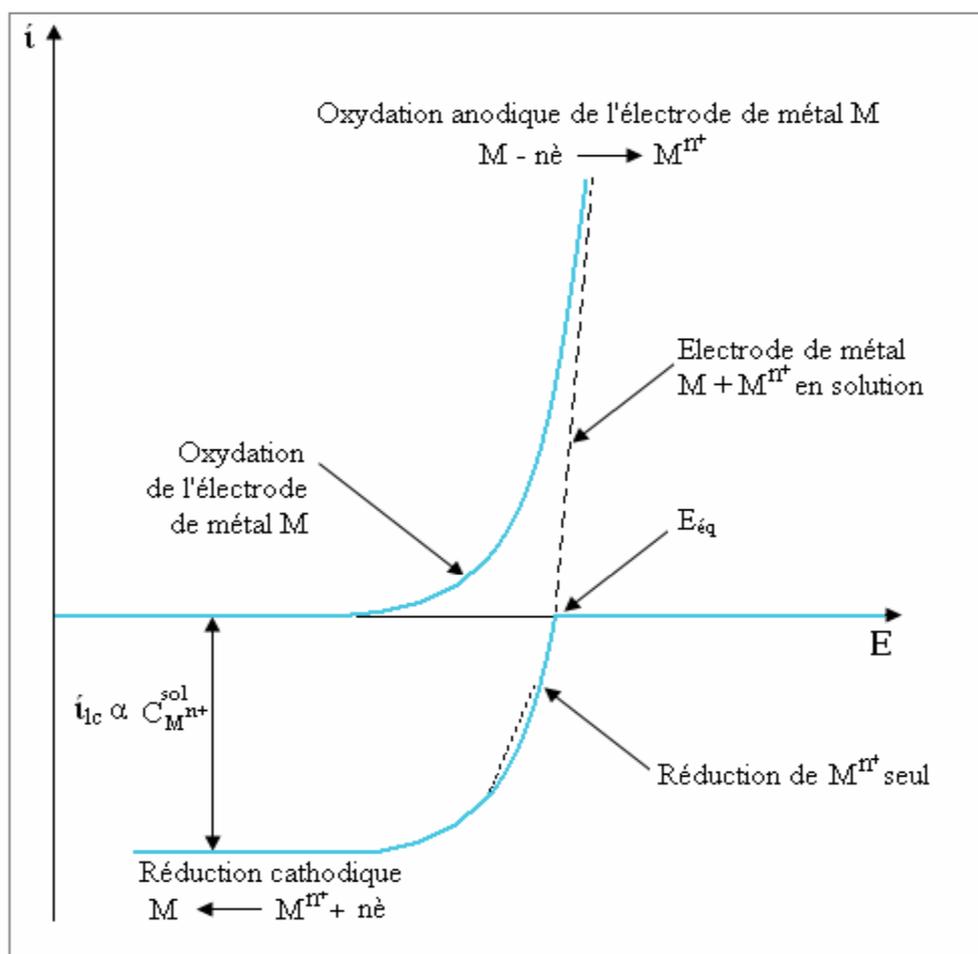


Figure 4: Courbes courant – potentiel en régime de diffusion stationnaire d'un système rapide $M^{n+} + n e^- \leftrightarrow M$ (l'électrode est le métal M).

Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes organométalliques par voltamétrie cyclique

La courbe $i = f(E)$ est de forme exponentielle et sans limitation de courant (*Figure04* ci-dessus).

Applications de la voltampérométrie hydrodynamique

Les utilisations courantes de la voltampérométrie hydrodynamique comprennent :

- _ Le dosage de routine de l'oxygène et de certaines molécules d'intérêt biochimique telles que le glucose, le lactose et le sucrose,
- _ La détection des points de titrage coulométriques et volumétriques
- _ L'étude fondamentale des processus électrochimiques
- _ La détection et le dosage d'espèces chimiques à la sortie de colonnes chromatographiques ou d'appareils à injection dans un flux continu

II-4-2 Processus d'électrode en régime non stationnaire :

Les méthodes groupées sous cette dénomination impliquent l'électrolyse dans une solution qui n'est pas agitée intentionnellement : dans de telles conditions idéales, la diffusion est le seul mode de transport de matière. Ce type de régime est obtenu à l'aide d'électrodes immobiles de petite dimension plongées dans un volume d'électrolyte suffisamment important pour que le passage du courant ne modifie la concentration des espèces électroactives qu'au voisinage de l'électrode. Parmi ces méthodes, nous pouvons citer la *voltampérométrie cyclique*.

Cas d'un système réversible l'équation qui correspond à l'intensité du courant de pic dans le cas d'un système dit "rapide" ou encore réversible est donnée par l'équation de *Randles* et de *Sevcik* :

$$i_p = 2,6810^5 n^{3/2} AD^{1/2} V^{1/2} C \quad (16)$$

où i_p : courant de pic (μA)

n : nombre d'électrons impliqués dans la réaction électrochimique

A : surface de l'électrode (cm^2)

D : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ($cm^2.s^{-1}$)

C : concentration en espèce électroactive (mM)

v : vitesse de balayage en potentiel ($V.s^{-1}$)

Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes organométalliques par voltamétrie cyclique

Dans les conditions de diffusion linéaire, le potentiel du pic peut être relié au potentiel de demi-vague polarographique pour un transfert électronique réversible selon :

$$E_p = E_{1/2} \pm 1,11RT/nF = E_{1/2} \pm 0,028/nF(v) \quad (\text{à } 25^\circ\text{C}) \quad (17)$$

Les signes positifs et négatifs concernent respectivement les balayages anodiques et cathodiques. Le potentiel de pic du signal obtenu lors d'une oxydation, E_{pA} est de $28,5/n$ mV plus positif que le potentiel de demi-vague correspondant, et le potentiel de pic du signal en réduction, E_{pC} est de $28,5/n$ mV plus négatif par rapport au potentiel de demi-vague correspondant.

Dans le cas où le potentiel de pic est difficile à déterminer, il est plus commode de repérer le potentiel correspondant à la moitié de l'intensité du courant mesuré $i_{p/2}$ le potentiel de demi-pic est donné par l'expression :

$$E_{p/2} = E_{1/2} \pm 0,0285(v) \quad (18)$$

La position relative des potentiels E_{pa} et E_{pc} constitue un diagnostic en faveur d'un système réversible :

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0,057/n(v) \quad (19)$$

Il ressort de ces équations que le courant enregistré est proportionnel à la concentration en dépolarisant et que le potentiel de pic (E_p) est indépendant de la vitesse de balayage.

La linéarité de la relation $i_p v_s v^{1/2}$ est souvent utilisée comme un critère de réversibilité, mais elle indique également un processus contrôlé par la diffusion de l'espèce électroactive.

Cas d'un système irréversible

Lorsque la vitesse de transfert de charge devient plus faible comparée à la vitesse de transfert de matière, le système est dit irréversible. Le courant reste proportionnel à la concentration et à la racine carrée de la vitesse de balayage, mais il est plus faible en raison de la teneur de la cinétique du transfert électronique. Cette cinétique est exprimée par le coefficient de transfert (α) et apparaît dans l'équation régissant l'intensité du pic :

Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes organométalliques par voltamétrie cyclique

$$i_p = 2,99 \cdot 10^5 n(\alpha n_a)^{1/2} AD^{1/2} V^{1/2} C \quad (20)$$

Ou :

α : coefficient de transfert

n_a : nombre d'électrons impliqués dans l'étape limitante de vitesse

Dans ce cas, les potentiels E_p et $E_{p/2}$ sont dépendants non seulement de la vitesse de balayage, mais aussi du coefficient de transfert.

$$E_p - E_{p/2} = 4,77 / \alpha n_a (mv) \quad (21)$$

Pour un système totalement irréversible, le pic anodique et le pic cathodique peuvent être séparés de plusieurs dizaines de millivolts.

Cas d'un système quasi-réversible

L'étude de ce type de système a été réalisée par H. Matsuda et Y. Ayabe [100] qui ont qualifié de quasi-irréversibles les réactions correspondant à un transfert de charge lent et pour lequel cependant la réaction inverse doit être prise en considération. Pour une telle réaction, l'intensité du courant n'est plus strictement linéaire vis-à-vis de la racine carrée de la vitesse de balayage. Dans la pratique, selon la vitesse de balayage du potentiel, un système donné peut apparaître réversible, quasi-réversible ou totalement irréversible.

II-5 L'étude de complexation par voltamétrie cyclique

II-5-1 Introduction :

La complexation des cations métalliques, par réaction avec des ligands, a pour effet général d'abaisser la réactivité apparente des premiers vis-à-vis d'autres réactifs. Cet effet est observable par voltampérométrie sur électrode solide, qui constitue ainsi une méthode expérimentale pour l'étude de système de formation des complexes dans le cas des ions métalliques électroactifs. Une autre exploitation consiste à se servir des déplacements des courbes voltampérométriques produits par complexation pour résoudre des problèmes de sélectivité dans les déterminations analytiques des éléments métalliques [101].

II-5-2 Influence de la complexation sur la réduction :

Rappelons que lorsque la réduction $M^{n+} + e^- \rightarrow M$ est rapide, la position de la vague est caractérisée par le potentiel d'équilibre $E_{eq} = E^0 + \frac{0.058}{n} \log c_{M^{n+}}^{sol}$ qui correspond au début du dépôt (« pied anguleux »). Dans le cas où les ions métalliques sont complexés par un ligand L en solution, on peut admettre (si les réactions sont rapides) que la réaction s'effectue selon le processus suivant : à la surface de l'électrode, la formation de M à partir des cations M^{n+} entraîne le déplacement de l'équilibre de complexation de ces cations dans le sens de la dissociation, et par suite la libération du Ligand L. Les gradients de concentration qui apparaissent par conséquent en solution pour les complexes et pour L provoquent les flux de diffusion de ces espèces vers l'électrode (pour les complexes et pour L) et à partir de l'électrode (pour L). Dans le cas où la concentration du ligand L en solution $c_L^{sol} \gg c_{M^{n+}}^{sol}$ un tel processus se traduit par l'équation suivante :

$$E = E'_{eq} + \frac{0.058}{n} \log \left(1 - \frac{j}{j'_{lc}} \right) \quad (1)$$

Avec j'_{lc} densité de courant limite de diffusion du cation métallique complexé (noté ML) et

$$\frac{j'_{lc}}{j_{lc}} = \left(\frac{D_{ML}}{D_{M^{n+}}} \right)^{1/2} \quad (2)$$

(Avec D_{ML} coefficient de diffusion du complexe ML et j_{lc} densité de courant limite de diffusion du cation métallique en l'absence de ligand L). On obtient ainsi la relation :

$$\Delta E_{eq} = E'_{eq} - E_{eq} = \frac{0.058}{n} \log \alpha_M \quad (3)$$

avec α_M coefficient de complexation du cation M^{n+} par le ligand L qui est défini par le rapport de la concentration totale de l'ion métallique sous toutes ses formes en solution (formes complexées et cations libres) sur la concentration de la fraction non complexée du cation métallique. L'effet de la complexation du cation métallique en solution se traduit donc

Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes organométalliques par voltamétrie cyclique

par le déplacement de la vague cathodique du voltampérogramme d'une valeur de ΔE_{eq} (figure 05)

En pratique, le calcul des valeurs des coefficients de complexation du cation métallique permet de prévoir quantitativement les déplacements de vagues voltampérométriques produits par la mise en jeu des effets de complexation et inversement, d'en déduire des exploitations pratiques comme par exemple la séparation des vagues pour la bonne résolution de problèmes analytiques et la modification des ordres de réductibilités pour la réalisation sélectives de réaction de dépôt cathodique. Exemple : on peut citer comme exemple le cas du cobalt(II), dont les ions Co^{+2} (en milieu aqueux non complexant) ne sont pas électro actifs anodiquement car l'oxydation de Co^{+2} en Co^{+3} est empêchée par l'oxydation préalable de l'eau. Cela s'explique par la valeur élevée du potentiel normal E^0 du couple Co^{+3}/Co^{+2} (proche de 1,8V). Mais, par complexation de Co^{+3} , plus forte que celle de Co^{+2} de façon que $(\log \alpha_{Co(II)} - \log \alpha_{Co(III)})$ ait une valeur largement négative, il est possible d'amener le potentiel normal conditionnel E'^0 du système $Co(III)/Co(II)$ (sous formes de complexes, au moins pour $Co(III)$) à une valeur nettement plus basse que la limite d'électro activité anodique, ce qui rend possible la réaction $Co(II) - e \rightarrow Co(III)$). Cela est le cas en milieu ammoniacal ou en présence d'éthylène diamine, d'EDTA ou de phénanthroline. En contrepartie, le cobalt(II) cesse d'être électro actif cathodiquement dans les milieux de très fort pouvoir complexant vis-à-vis de l'ion Co^{+2} , comme l'EDTA ou l'oxalate.

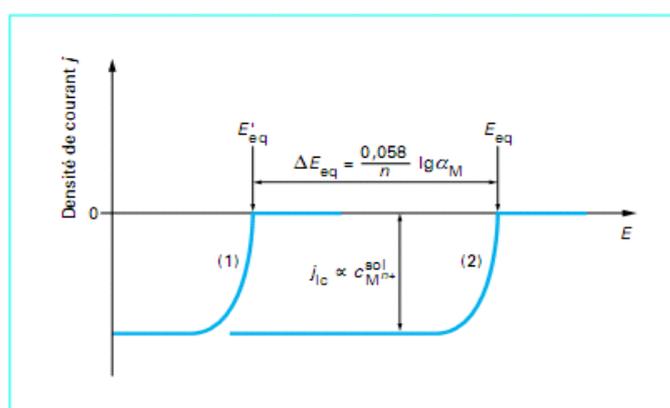


Figure 5 : Vagues voltampérométriques formées par réduction

d'ions Mn^{+} en milieu complexant (courbe 1) et non complexant (courbe 2).

II-5-3 Influence de la complexation sur les signaux voltamétriques :

L'influence de toute réaction chimique en solution incluant des réactifs et/ou des produits subissant des transferts de charge sur la courbe $i = f(E)$ peut être diverse et compliquée. Ceci est illustré dans la (Tableau 02) pour les complexes métalliques. Les variations de E_p et i_p peuvent être utilisées pour déterminer les paramètres de complexation des métaux formant des complexes labiles ou inertes. Les points importants pour de telles études sont résumés ci-dessous.

Pour un ion métallique, M^{+n} formant un complexe, ML, en solution et réductible en M^0 à l'électrode, l'interprétation du courant de pic et du potentiel de pic dépend au moins de trois types de processus en série:

- 1) la diffusion en solution de M^{+n} et ML (coefficients de diffusion $=D_M, D_{ML}$).
- 2) les réactions chimiques de M^{+n} (constantes d'équilibre K et de vitesse, k_f et k_d),
- 3) la réaction redox. Quelques cas limites sont importants à connaître pour l'interprétation des mesures.

- **La réaction redox est dite rapide ou réversible** lorsque la vitesse du processus redox est beaucoup plus grande que celle de diffusion. Dans un tel cas le déplacement de Potentiel, ΔE_p (Tableau 02), permet de retrouver simplement la constante d'équilibre K et le degré de complexation de M, $\alpha = [M]_{tot} / [M]$, en solution si les complexes ML sont Labiles ou inertes.

- **Concernant le processus chimique, le complexe ML est appelé labile, non-labile ou inerte** respectivement quand les réactions de formation/dissociation de ML sont très rapides (complexes labiles) ou lentes (complexes non-labiles) comparées à la diffusion, ou quand la dissociation ne se produit pas du tout (complexes inertes). Une Interprétation non-équivoque de la spéciation est généralement seulement possible dans le cas de complexes labiles ou inertes, pour lesquels les courbes voltamétriques ne dépendent pas de k_d ou k_f .

- En ce qui concerne le transport physique (diffusion), le complexe ML est dit mobile si $\varepsilon = D_{ML} / D_M$ est proche de 1. Il est immobile lorsque $\varepsilon \approx 0$.

Typiquement, lorsque l'on compare les voltamogrammes d'un couple redox M^{+n} / M^0

Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes organométalliques par voltamétrie cyclique

Réversible, en solution standard ($[L] = 0$) et en solution complexant ($[L] > 0$), pour une même valeur de $[M]_{tot}$ (Tableau 02), les observations :

➤ $i_p L / i_p < 1$, et $\Delta E_p = 0$ suggèrent l'existence de complexes inertes, et le degré de Complexation α peut être déduit de $i_p L / i_p = [M]_{tot} / [M]$

➤ $i_p L / i_p < 1$, et $\Delta E_p > 0$ peuvent résulter de l'existence de complexes

1) labiles et peu Mobiles.

Ou 2) mobiles mais non complètement labiles.

➤ $i_p L / i_p = 1$, et $\Delta E_p > 0$ suggèrent des complexes labiles avec $D_M = D_{ML}$.

Dans une solution à pH contrôlé, de calculer la constante d'équilibre K et le nombre de ligands p du complexe, pour un complexe labile d'un métal M appartenant à couple redox réversible et lorsque le ligand L est en excès par rapport à M. [102]

$$\Delta E = E_p^1 - E_p = \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D_M}{D_{ML}}} - \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln [L^{n-}]^p \quad (4)$$

Alors que l'équation 13 permettent de calculer la constante d'équilibre K d'un Complexe inerte à partir de i_p / i_p^L .

$$\frac{i_p}{i_p^L} = \frac{[M]_{tot}}{[M]} = 1 + K [L^{n-}] \quad (5)$$

II-5-4 Calcul des constantes physico- chimiques à partir de l'Oxydation anodique des métaux en présence des réactifs complexants :

Rappelons que dans le cas de l'oxydation d'une électrode d'un métal M électro actif selon la réaction rapide $M - né \rightarrow M^{+n}$, l'expression de la courbe voltampérométrique est la suivante :

$$E = Cte + \frac{0.058}{n} \log j \quad (6)$$

Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes organométalliques par voltamétrie cyclique

La courbe $j = f(E)$ est de forme exponentielle et sans limitation de courant. Dans un électrolyte contenant maintenant un réactif complexant des ions M^{+n} , les phénomènes sont différents car les ions M^{+n} vont être transformés en complexes, au fur et à mesure de leur apparition à l'électrode. Ce sont ces complexes qui subiront l'effet de diffusion à partir de l'électrode. Le processus global correspondant à la succession de la réaction électrochimique et de la réaction chimique est le suivant : $M + iL - né \rightarrow ML_i^{+n}$

Deux cas peuvent être considérés. n La concentration du réactif complexant L en solution est très élevée et la densité de courant reste faible. En définissant un coefficient de complexation α_M , on obtient l'équation suivante :

$$E = Cte - \frac{0.058}{n} \log \alpha_M + \frac{0.058}{n} \log j \quad (7)$$

(Dans la mesure où l'on peut admettre l'égalité de tous les coefficients de diffusions). Ce qui conduit à :

$$\Delta E = \frac{0.058}{n} \log \alpha_M \quad (8)$$

Le déplacement de la courbe anodique d'oxydation de M obéit donc, comme on pouvait s'y attendre, à la même expression que celui de la vague cathodique de réduction des ions métalliques (figure 06, courbes 1 et 2). La prévision de ce déplacement de Potentiel d'oxydation, son interprétation en vue de déterminer le système de complexation, son exploitation à des fins pratiques sont effectuées, comme dans le cas des vagues de réduction, en calculant le logarithme du coefficient de complexation. [103]

Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes organométalliques par voltamétrie cyclique

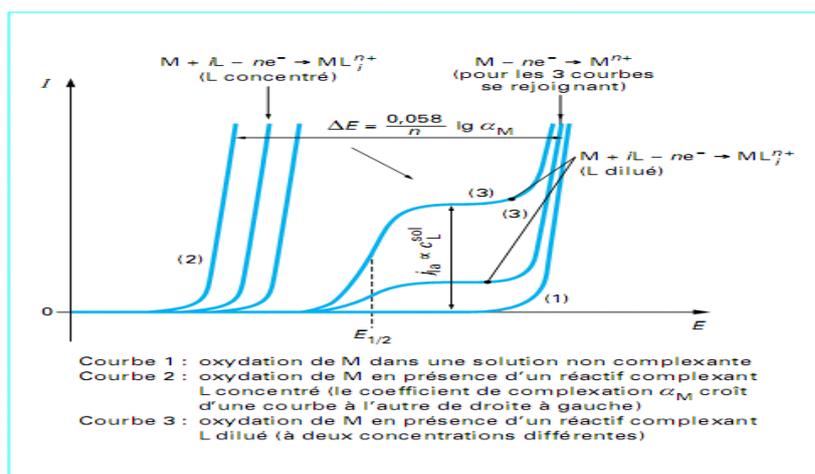


Figure 6 : Caractéristiques courant-potential en régime de diffusion stationnaire à une électrode de métal oxydable M.

Lorsque le réactif complexant est à faible concentration, une limitation du courant anodique d'oxydation de M se manifeste lorsque, à potentiel suffisamment élevé, la concentration du réactif L est devenue pratiquement nulle à la surface de l'électrode. Le us de diffusion de L qui est alors maximal impose la valeur de courant limite de diffusion anodique d'oxydation de M (en complexe ML_i). On obtient ainsi une vague anodique correspondant au processus d'oxydation $M + iL - ne^- \rightarrow ML_i^{n+}$ dont la première caractéristique est de présenter une hauteur proportionnelle à la concentration de L en solution (figure 06 courbe 3). Au-delà du palier de courant de cette vague, aux potentiels suffisamment élevés pour que la concentration des ions Mn^{+} libres à la surface de l'électrode de métal M devienne grande, le courant recommence à croître par intervention du processus $M - ne^- \rightarrow M_n^{+}$ libres, comme lorsque la solution ne Contient pas L (figure 06, courbe 1).

Dans ce qui va suivre on donnera quelques rappels bibliographiques concernant l'étude des complexes par Voltamétrie cyclique :

F. Bedioui a étudié le complexe de Co(II) Saloph (noté Co(II)L) dans une solution DMSO + NEt_4ClO_4 0,1M (courbe 1). Le voltamogramme montre deux pics anodiques et deux pics cathodiques. Ces deux couples redox sont attribués aux réactions : Co(II) L/ Co(I) L (réaction rapide) et Co(I) L/ Co(0) L. l'activité catalytique de ce complexe a été mis en exergue par l'ajout de chlorure de benzyle (noté RX).ce dernier induit l'existence d'une réaction chimique irréversible entre la forme réduite [Co(I)L]- et RX.

En effet, la courbe 2 de la figure 07montre deux phénomènes :

Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes organométalliques par voltamétrie cyclique

- un déplacement anodique du pic de réduction de Co(II) L ;
- la disparition du pic d'oxydation de $[\text{Co(I)L}]^-$ lors du balayage retour.

Ces deux phénomènes attestent de l'existence de la réaction chimique consécutive au transfert de charge [104].

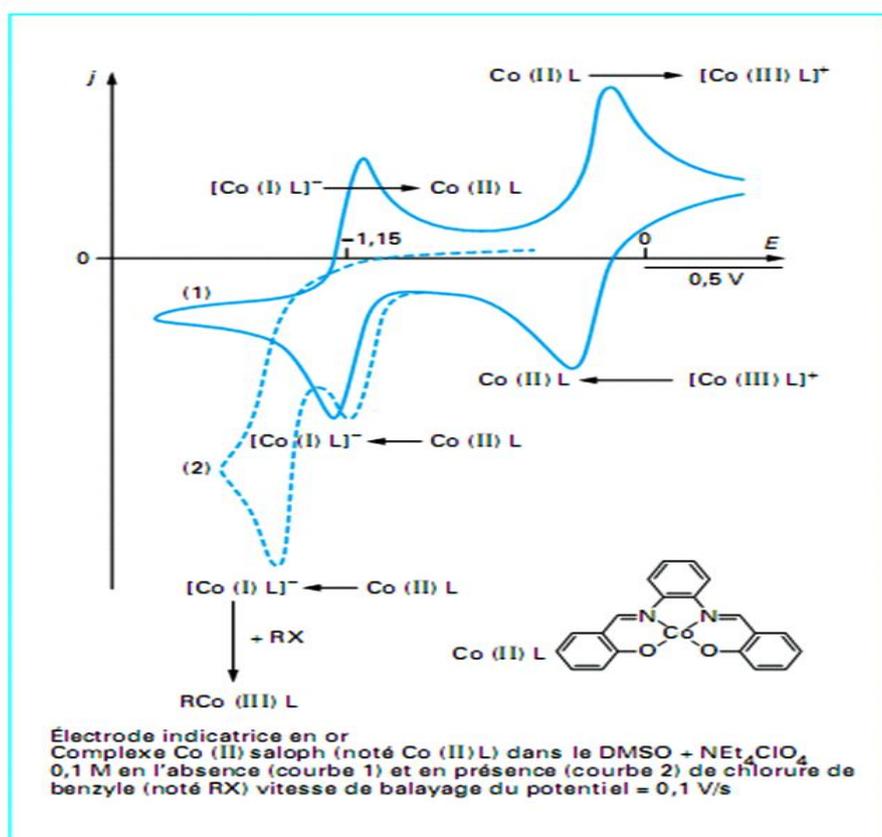


Figure 7: Exemple de voltampérogramme cyclique

D'autres travaux ont étudié le comportement des complexes de cuivre avec une série de bases de Schiff substituées par des hétéro donneurs chélatants HLL^{R} . (avec $\text{R} = \text{OH}, \text{NO}_2, \text{CH}_3\text{O}, \text{Cl}$), cette étude a montré que les potentiels de réductions des complexes deviennent moins négative en fonction de la nature des substituants, l'ordre suivant a été établie nitro (1) < methoxy (3) < hydroxy (2) < tert-butyl (5) < chloro (4) [105].

Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes organométalliques par voltamétrie cyclique

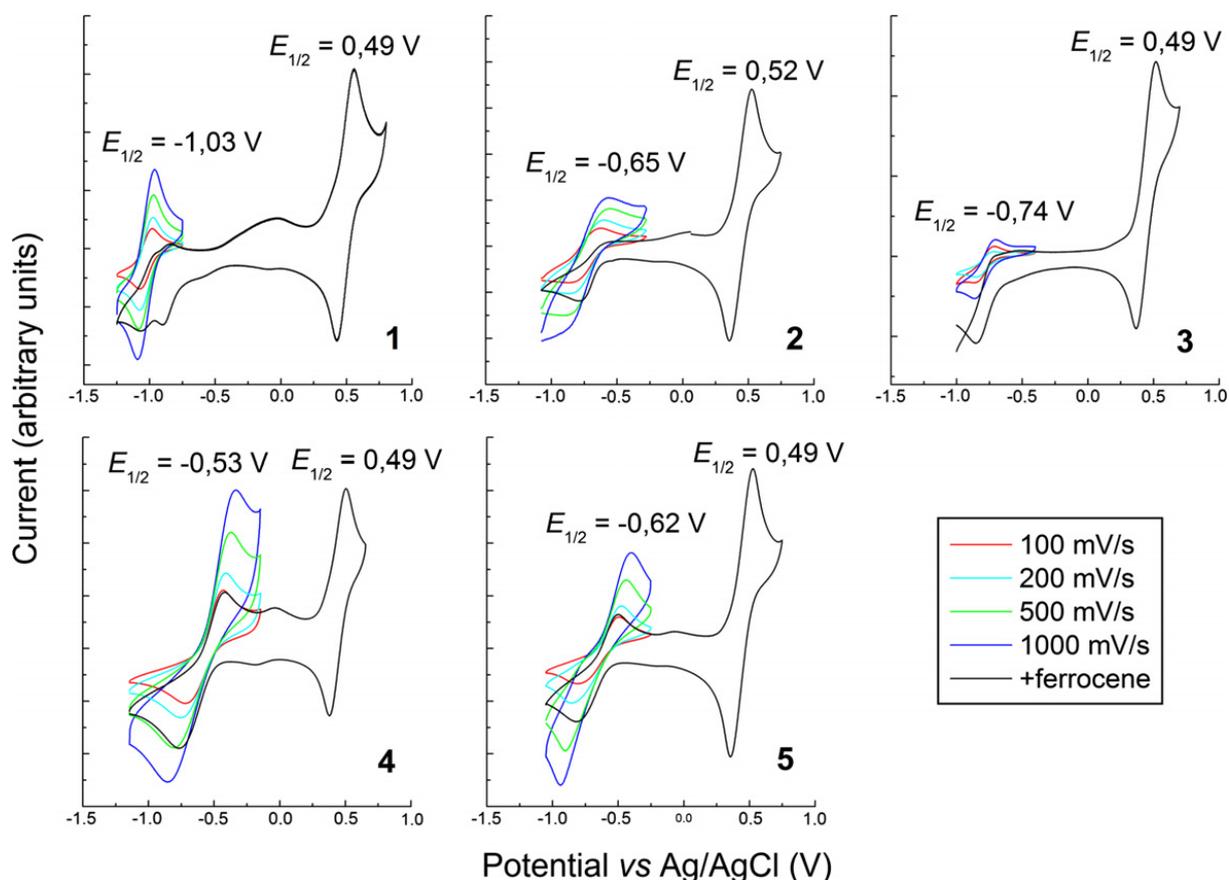


Figure 8 : voltammogrammes des complexes 1–5 en solution dans le DMSO potentiels mesurés par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl à une vitesse de 200mV/s.

A. Ghames et ses collaborateurs ont étudié la complexation d'une nouvelle base de schiff à savoir la 1,2-di[4-(2-imino 4-oxo pentane) phenyl]ethane (H_2L) avec différents métaux de transition tels le nickel, le cuivre et le cobalt. L'auteur a utilisé la voltamétrie cyclique pour déterminer la géométrie de ces complexes [106].

Soraia Meghdadi et coll ont étudié deux séries de complexes de cuivre de base de Schiff dissymétrique HL^1 , HL^2 par voltamétrie cyclique. Cette étude a montré l'irréversibilité de la réaction $Cu^{2+} \rightarrow Cu$ du premier complexe. Cette irréversibilité est due à l'instabilité des espèces réduites. Le deuxième complexe montre un processus quasi-réversible pour le couple Cu_{II}/Cu [107].

La voltamétrie cyclique permet non seulement de déterminer les paramètres physico-chimiques des complexes mais aussi leur activité catalytique.

Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes organométalliques par voltamétrie cyclique

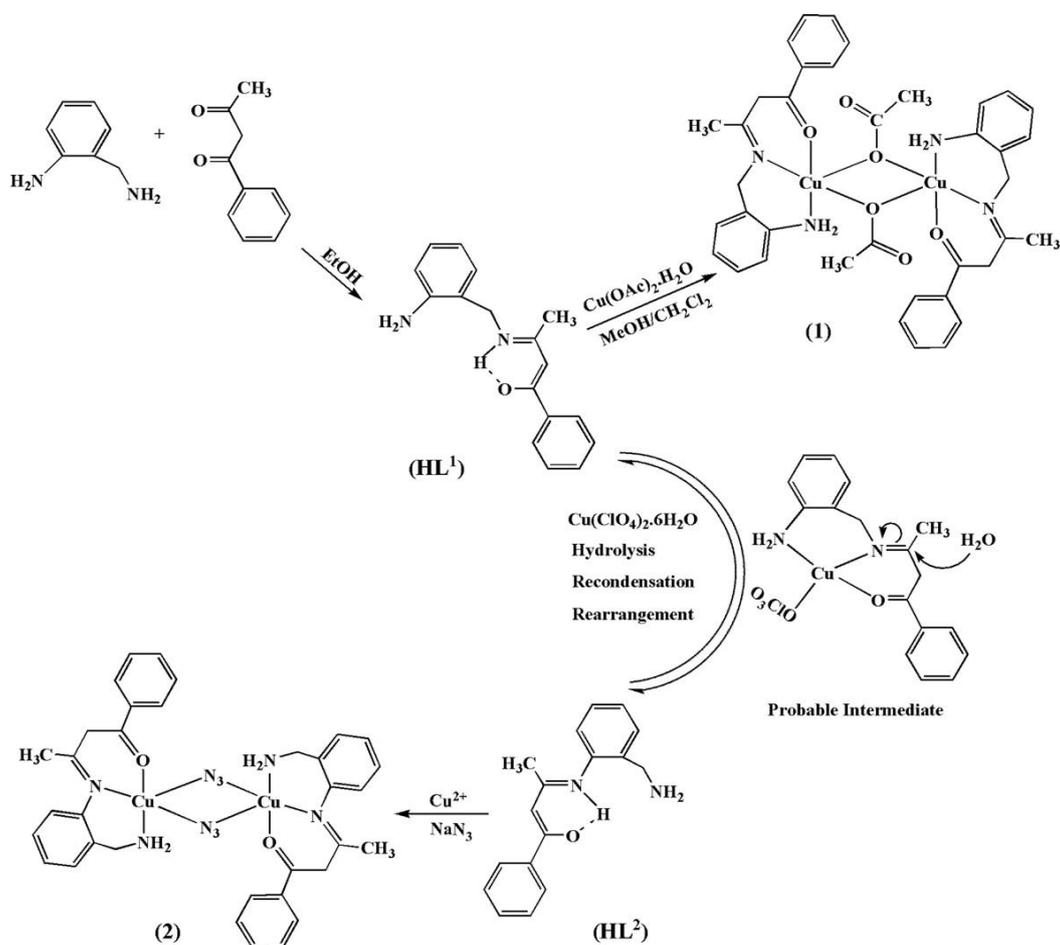


Figure09 : Synthèse des ligands HL^1 HL^2 et leurs complexes.

En 2007, Monica Revenga-Parra et coll. ont synthétisé le complexe Ni II- (N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminobezene) **figure 11**, Ce dernier est électropolymérisé sur le carbone vitreux dans un milieu basique NaOH (0.1M), le complexe formé présente une activité électrocatalytique forte pour l'oxydation du méthanol [108].

Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes organométalliques par voltamétrie cyclique

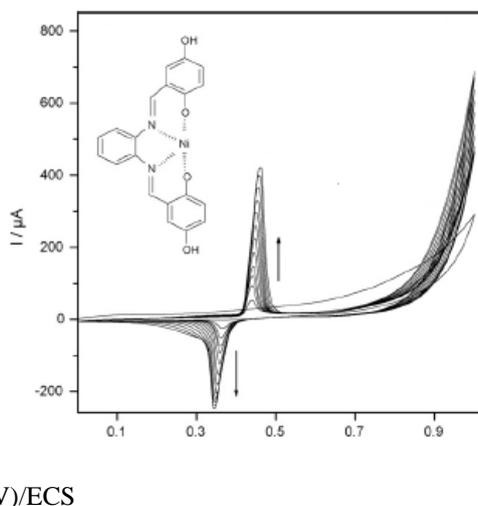


Figure 10: électropolymérisation de $[NiII-DHsalophen]2+$ (0.1mM) sur carbone Vitreux dans une solution aqueuse (0.1M NaOH) à 100mV/s.

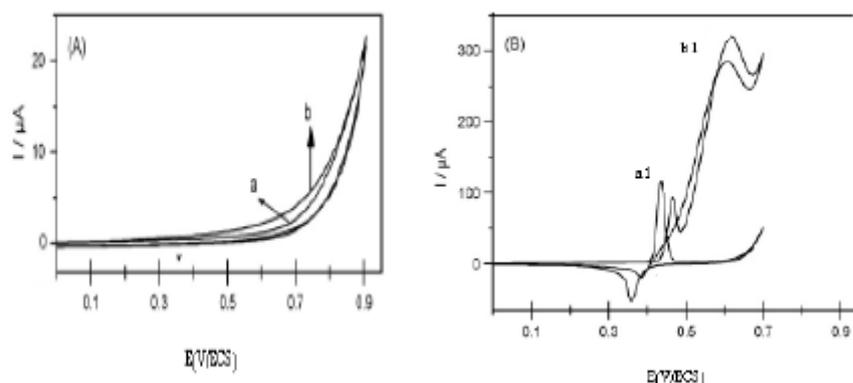


Figure 11: (A) Voltampérogramme cyclique d'une électrode de carbone vitreux (CV) dans une solution aqueuse (NaOH 0.1M) (a) et en présence 0.1M de méthanol (b). (B) Voltampérogramme cyclique d'une électrode (CV) modifiée par $[NiII-DHS]2+$ (a1) et en présence 0.1M de méthanol (b1). $v=20mV/s$.

Dans le même contexte des polymères complexants on retrouve les travaux de Seniz Ozalp-Yaman et coll. [109] ont synthétisé un complexe de nickel avec le ligand N,N'-bis(3,5-di-tert-butylsalicylidene)poly-methylene-diamines, l'étude électrochimique a montré la présence des deux états d'oxydation de nickel (I) et (III). Ces deux états jouent un rôle très important dans les réactions d'hydrogénation et plusieurs réactions catalytiques redox.

Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes organométalliques par voltamétrie cyclique

Pekka Pietikainen et ses coll ont synthétisé des nouveaux complexes chiraux (base de Schiff contenant le salicylaldehyde et le 1-(2-hydroxyphenyl) céton) **Schéma 11**. Ces derniers ont été utilisés comme catalyseur dans la réaction de l'époxydation des alcènes [110].

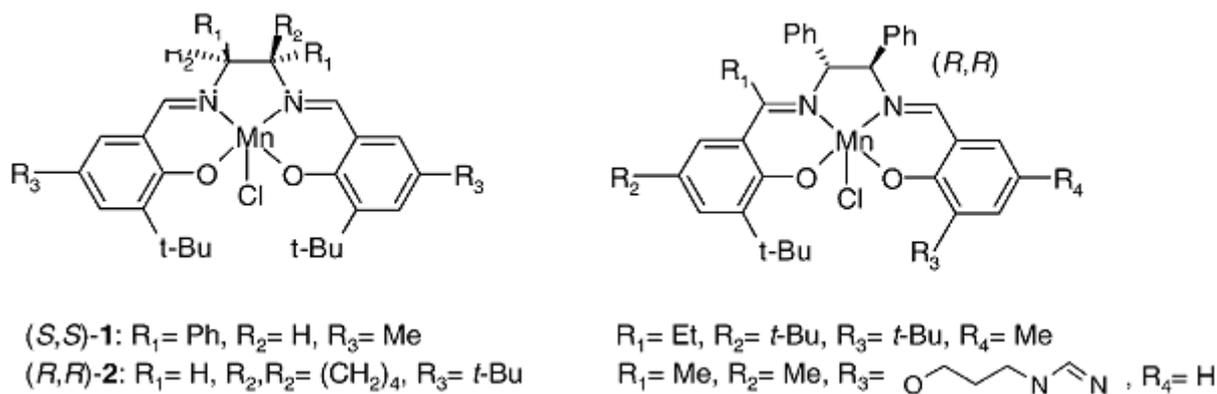


Schéma 10: Structure des complexes de manganèse symétrique et non symétrique

En 2001 Davar M. Boghei et coll. [111] ont synthétisés un complexe de vanadium avec une base de Schiff tétradenté. Ces travaux ont étudié la variation de la sélectivité catalytique en fonction de la nature du ligand dans la réaction d'oxydation des oléfines.

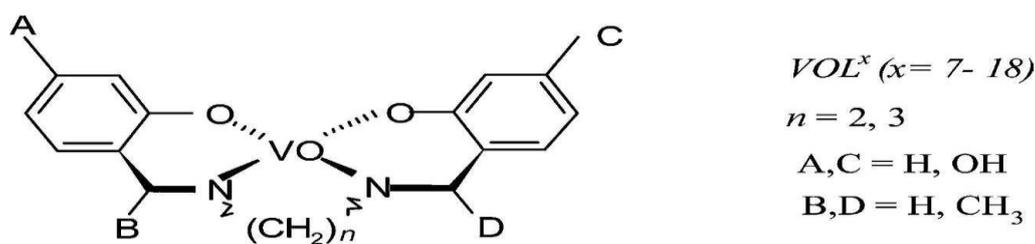


Schéma 11: Structure générale de complexe oxovanadium (VI)

Ali Ourari et coll. [112] ont synthétisé des complexes de manganèse avec différents ponts de ligand (Salophen, Salen), et par la suite l'application sur l'époxydation et l'oxydation électrocatalytique des différents substrats en présence de l'oxygène moléculaire. **Schéma 13**

Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes organométalliques par voltamétrie cyclique

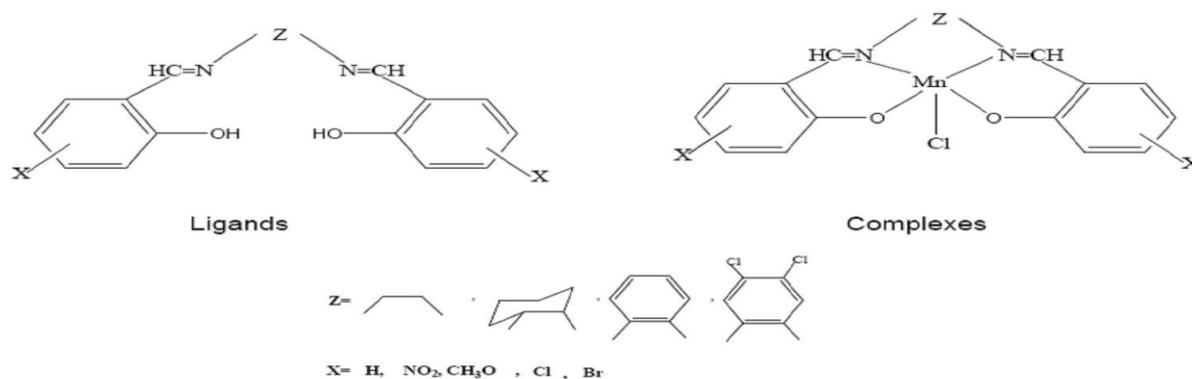


Schéma 12: Série des ligands et de complexes de manganèse synthétisés par A. Ourari

L'étude du comportement électrochimique des complexes ainsi que leur activité électrocatalytique a été étudié et regroupé dans la figure suivante :

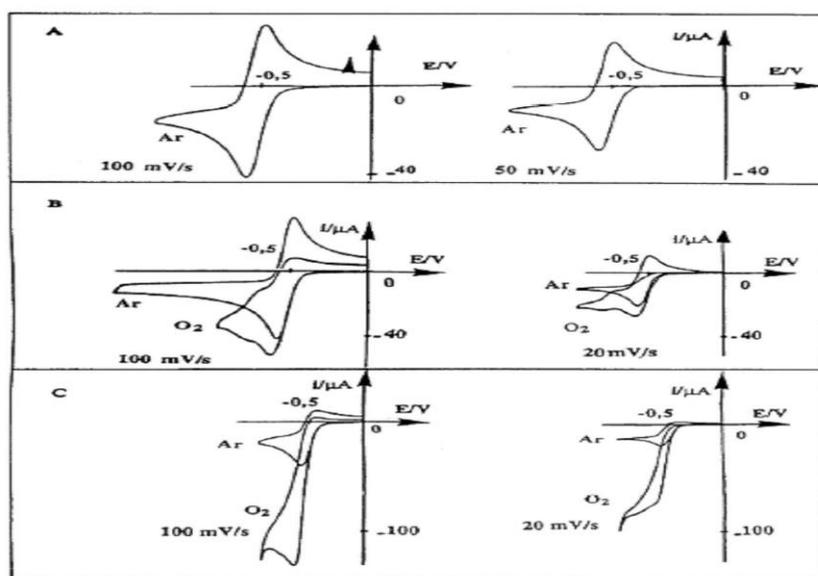


Figure 12: Propriétés électrocatalytiques des complexes de manganèse dans CH₃CN + 10-1M TBAP.10-2 en 1-méthylimidazole. A: sous argon, B: sous argon puis oxygène, C: (B) après ajout 10-1M d'anhydride benzoïque.

Youcef zidane et ses collaborateurs ont préparé des ligands salen et leur complexes de manganèse (III) dans le but de fixer l'O₂ moléculaire et réaliser une oxydation électrocatalytique de l'anhydride benzoïque.

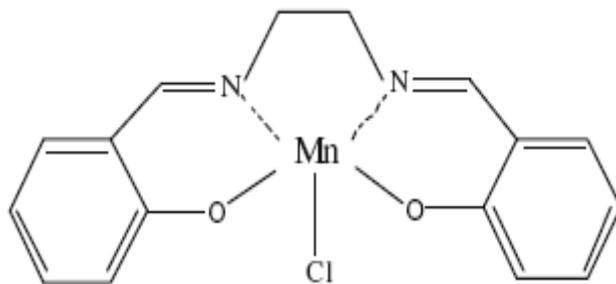


Schéma13: Manganese (III) [N,N0-bis(salicyaldene) ethylenediamine] chloride.

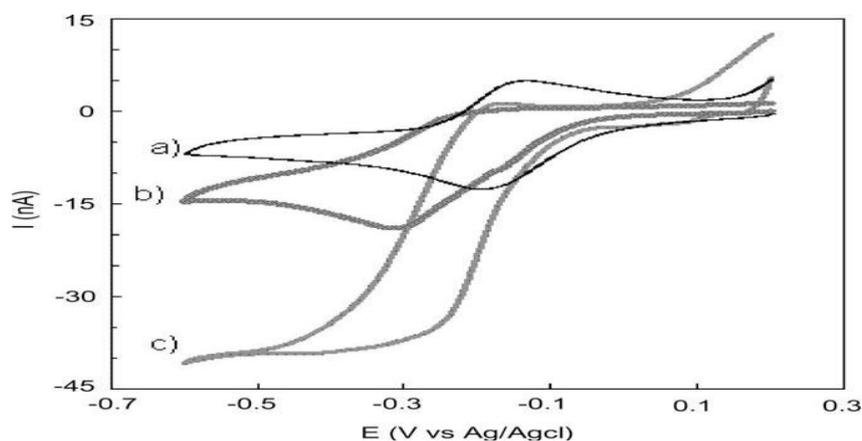
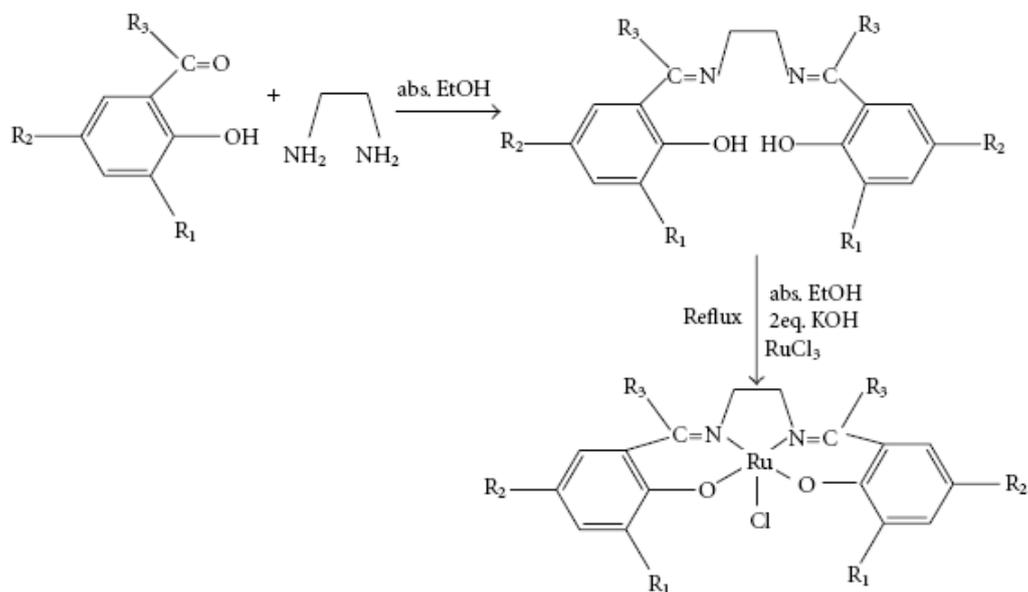


Figure13 : Voltammogrammes du MnIII Cl-salen-montmorillonite + 1-méthylimidazole (10^{-2} mol/l) dans acétonitrile, TEAP 0,1 mole/l à $V= 0.01$ v/s: (a) sous azote, (b) solution saturée en O_2 , (c) en présence de l'oxygène moléculaire et l'acide benzoïque (10^{-1} mol/l)[113]

Le même auteur a étudié l'activité catalytique des complexes de Ru(III) par voltamétrie cyclique. Le résultat de cette étude a montré la réactivité élevée du complexe de Ru(III) dans l'époxydation du cyclooctène par rapport au complexe du manganèse étudié dans les mêmes conditions (9 fois plus réactif) [114].

Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes organométalliques par voltamétrie cyclique



- (1) R₁ = R₂ = R₃ = H
 (2) R₁ = R₂ = H, R₃ = CH₃
 (3) R₁ = R₂ = Cl, R₃ = H

**Schéma 14 : Complexe de ruthénium comportent des ligands types
Bases de Schiff tétradenté aromatique**

En 1997-J. Losada et *coll.* [115] ont préparé un complexe base de Schiff bidenté de nickel sur lequel est fixé un noyau pyrrolique (Schéma 15). Ce monomère a été utilisé pour la fabrication d'électrodes modifiées à base de polypyrrole qui ont été ensuite appliquées à la réduction catalytique du dioxyde de carbone et en électrooxydation du méthanol et de l'hydrazine (figure 14).

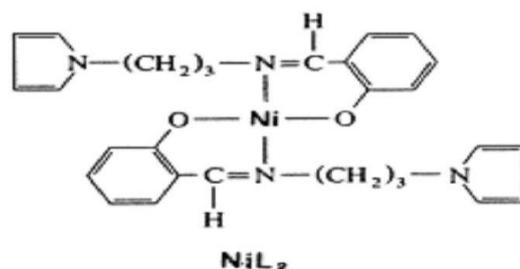


Schéma 15: complexe de nickel NiL2

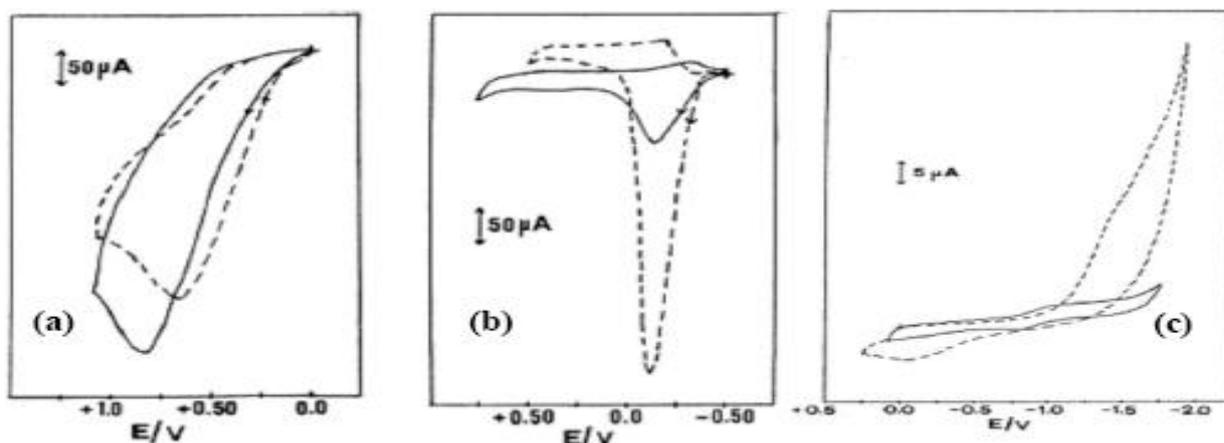
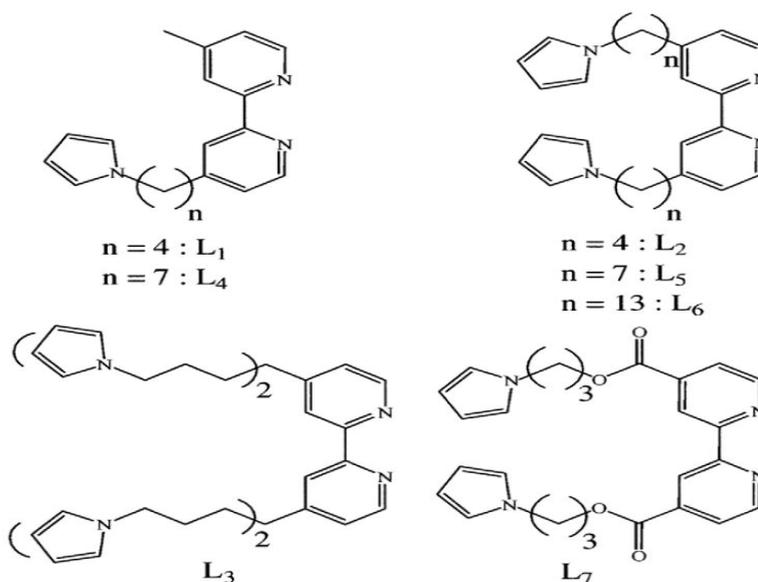


Figure 14: (a) voltampérogrammes cycliques d'oxydation d'hydrazine 10⁻²M dans NaOH 0.1M ($v=100$ mV/s) sur carbone vitreux (—) et sur CV modifiée par poly- [NiL2] (----).
 (b) voltampérogrammes cycliques d'une électrode de platine (—) et Pt/poly-[NiL2] (---) dans 0.1M NaOH + 0.5% méthanol ($v=100$ mV/s1).(c) voltampérogrammes cycliques sous N₂ (—) et CO₂ (----) d'une électrode de platine modifiée par film de poly-[NiL2], dans DMF+ 0.1M TBAP à 100 mV/s.

Sylvie Chardon Noblat et son col ont étudié le comportement électrochimique des complexes de ruthénium (ru) et des ligands ci-dessous ;



Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes organométalliques par voltamétrie cyclique

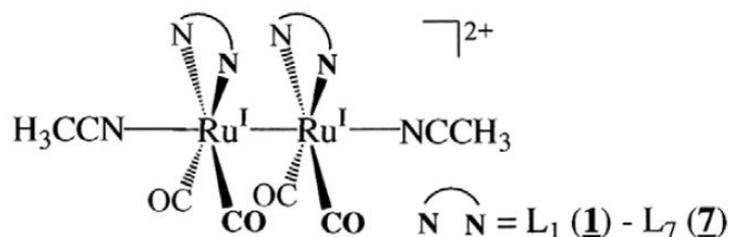


Figure 15 : Structures des ligands L1-L7 ainsi que leurs complexes correspondants [116]

Des réactions de réduction électrocatalytique sélective de la molécule dioxyde de carbone CO_2 ont été réalisées en utilisant ces complexes comme catalyseurs, leur efficacité a été démontrée par les courbes de voltamétrie cyclique.

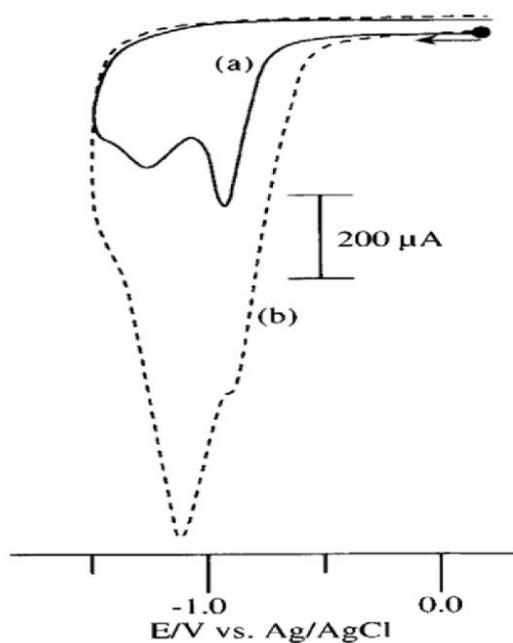


Figure 16: Voltamogrammes du $[\text{Ru}(\text{L}7)(\text{CO})_2]$ dans une solution de $(10^{-8} \text{ mol/cm}) \text{H}_2\text{O} + 0.1 \text{ M}$

LiClO_4 (10^{-8} mol/l), à $V = 0.05 \text{ v/s}$:

- (a) solution saturée d'azote
- (b) solution saturée en CO_2

Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes organométalliques par voltamétrie cyclique

Kheniche Abdel Hakim a étudié les ligands base de schiff pentadenté du type bis(salicylaldehydeimino-1,3-propylidène)amine et leurs complexes de manganèse, fer, cobalt, nickel et palladium par voltamétrie cyclique.

Cette étude a montré que les complexes de manganèse sont les meilleurs catalyseurs pour la réaction d'oxydation des hydrocarbures [117].

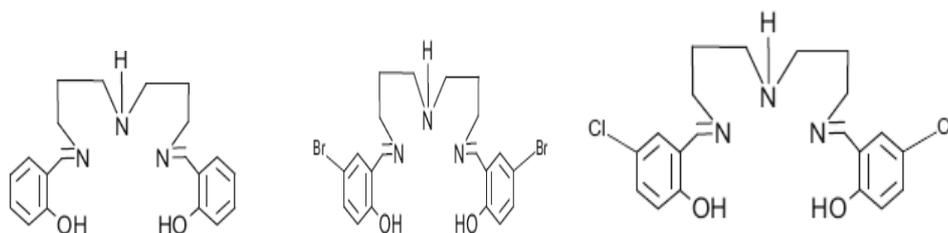


Schéma15 : Structure des ligands bases de Schiff (L_1, L_2, L_3)

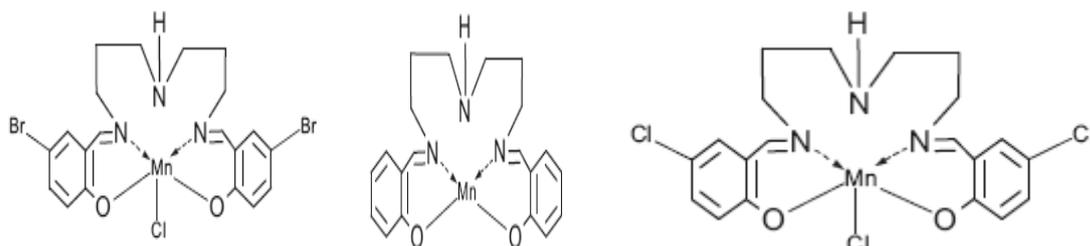


Schéma16 : structure des complexes de manganèse bases de Schiff Mn (II)- L_1 , Mn (II)- L_2 , Mn (II)- L_3

Rappels sur la voltamétrie et l'étude des complexes organométalliques par voltamétrie cyclique

A la lumière de ces résultats bibliographiques prouvant l'activité catalytique des complexes de métaux de transition aussi bien dans les réactions d'oxydation que de réduction, nous sommes proposés d'étudier le comportement électrochimique et l'activité catalytique des complexes de Cu(II) et des ligands bases de schiff dérivés de furfural comme aldéhyde.

Chapitre III

***SYNTHESE ET CARACTERISATION DES BASES DE SCHIFF
BIDENTES, TETRADENTES ET LEURS COMPLEXES DE
Cu(II)***

III -1 Introduction :

Dans la perspective du développement d'une chimie durable, les molécules issues de la biomasse (glycérol, furfural, lignine,...) présentent un intérêt de plus en plus croissant pour limiter notre dépendance des molécules synthétiques.

Par ailleurs, des travaux récents montrent un intérêt particulier pour les ligands renfermant des noyaux hétérocycliques aromatiques tels : les di ou triazolique, péridinique, théophaniques, pyrroliques ou encore des molécules naturelles telles le furfural. Ce dernier est largement cité dans la synthèse des ligands organiques complexants.

Pour cela nous sommes intéressés à la synthèse de bases de *schiff* bi et tétradentés à partir de furfural comme aldéhyde et différents composés aminés. La caractérisation de ces derniers est suivie par leur complexation par le cuivre (II).

En effet, et contrairement aux autres métaux de transition, le cuivre(II) n'a pas été évoqué souvent dans la littérature, ce qui a motivé notre choix.

Enfin, par voltamétrie cyclique les paramètres physicochimiques (α, n, D) sont déterminés pour chaque complexe. Ainsi que leur activité catalytique en utilisant l'acétophénone comme substrat.

III-2 Synthèses et caractérisation des bases de Schiff :

Nous avons repris le mode opératoire largement évoqué dans la littérature et adopté dans notre laboratoire pour synthétiser six ligands organiques. En effet, le furfural est condensé avec différents composés aminés linéaires et aromatiques à savoir l'éthylendiamine, la diméthyltriamine, l'hydrazine, l'aniline, l'étoxy aniline, la nitro aniline.

III-2-1 Mode opératoire général :

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, on dissout 0.05mole de furfural et 0.025mole d'amine dans 15ml d'éthanol. Le mélange est porté à reflux pendant 2 heures et à la fin de la réaction, le brut réactionnel est filtré, recristallisé dans l'éthanol pour les solides et lavé pour les produits visqueux.

III -1 Introduction :

Dans la perspective du développement d'une chimie durable, les molécules issues de la biomasse (glycérol, furfural, lignine,...) présentent un intérêt de plus en plus croissant pour limiter notre dépendance des molécules synthétiques.

Par ailleurs, des travaux récents montrent un intérêt particulier pour les ligands renfermant des noyaux hétérocycliques aromatiques tels : les di ou triazolique, péridinique, théophaniques, pyrrolique ou encore des les molécules naturelles telles le furfural. Ce dernier est largement cité dans la synthèse des ligands organiques complexants.

Pour cela nous nous sommes intéressés à la synthèse de bases de *schiff* bi et tétradentés à partir de furfural comme aldéhyde et différents composés aminés. La caractérisation de ces derniers est suivie par leur complexation par le cuivre (II).

En effet, et contrairement aux autres métaux de transition, le cuivre(II) n'a pas été évoqué souvent dans la littérature, ce qui a motivé notre choix.

Enfin, par voltamétrie cyclique les paramètres physicochimique (α, n, D) sont déterminés pour chaque complexe. Ainsi que leur activité catalytique en utilisant l'acétophénone comme substrat.

III-2 Synthèses et caractérisation des bases de Schiff :

Nous avons repris le mode opératoire largement évoqué dans la littérature et adopté dans notre laboratoire pour synthétiser six ligands organique. En effet, le furfural est condensé avec différents composés aminés linéaires et aromatiques à savoir l'éthylendiamine, le dimethyltriamine, l'hydrazine, l'aniline, l'étoxy aniline, la nitro aniline.

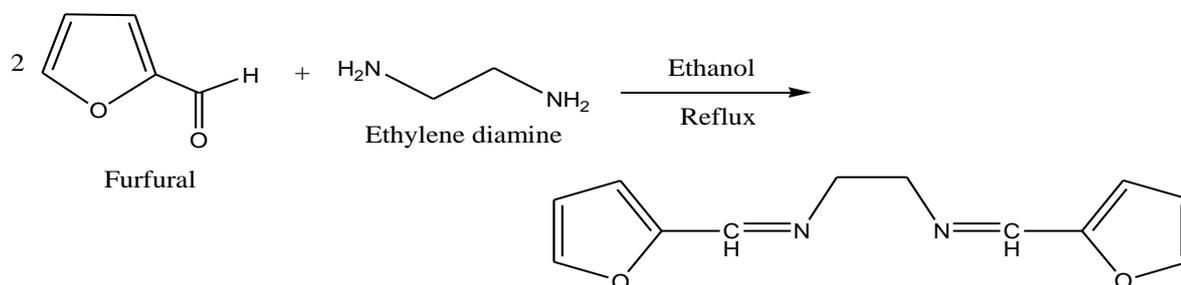
III-2-1 Mode opératoire général :

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, on dissout 0.05mole de furfural et 0.025mole d'amine dans 15ml d'éthanol. Le mélange est porté à reflux pendant 2 heures et à la fin de la réaction, le brut réactionnel est filtré, recristallisées dans l'éthanol pour les solides et lavés pour les produits visqueux.

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Les six bases de *schiff* (**BS₁**, **BS₂**, **BS₃**, **BS₄**, **BS₅** et **BS₆**) synthétisés ont été caractérisé par le point de fusion, spectroscopies IR et UV-visible.

Base de Schiff 1: N, N'Bis (furaldehyde éthylène diamine) ou N, N'Bis (furylidène éthyle Amine)



Aspect et couleur : poudre noire

Point de fusion : 126°C

Rendement : 41%

Spectroscopie IR : $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1636,85 cm⁻¹

$\nu(\text{C}=\text{C})$ conjugué 1589,01 cm⁻¹

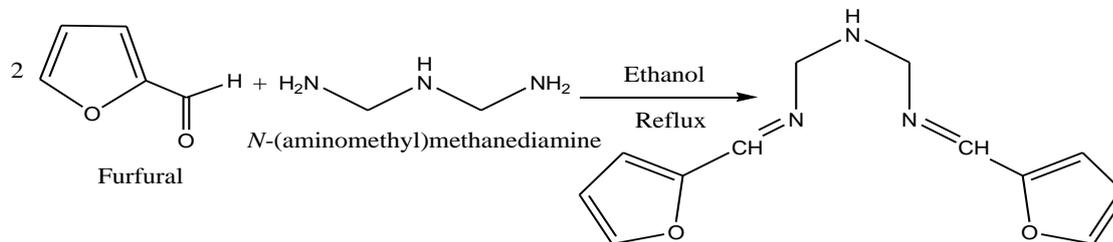
$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1009,33 cm⁻¹

Spectroscopie UV:

Le spectre Ultra violet de la première base de Schiff **BS₁** montre une bande d'absorption à $\lambda_{\text{max}} = 335\text{nm}$ qui correspond à la transition $n \rightarrow \pi^*$ de la fonction azométhine (C=N), en plus la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ du système aromatique est observée vers $\lambda_{\text{max}} = 256\text{nm}$

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Base de Schiff 2 : N, N'Bis (furaldehyde N-(aminométhyl)methanediamine)



Aspect et couleur : poudre noire

Point de fusion : 144°C

Rendement : 40%

Spectroscopie IR : $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1639,63 cm^{-1}

$\nu(\text{C}=\text{C})$ conjugué 1540 cm^{-1}

$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1010,77 cm^{-1}

$\nu(\text{CH}_2)$ 2862,35 cm^{-1} (s) et 2925,92 cm^{-1} (as)

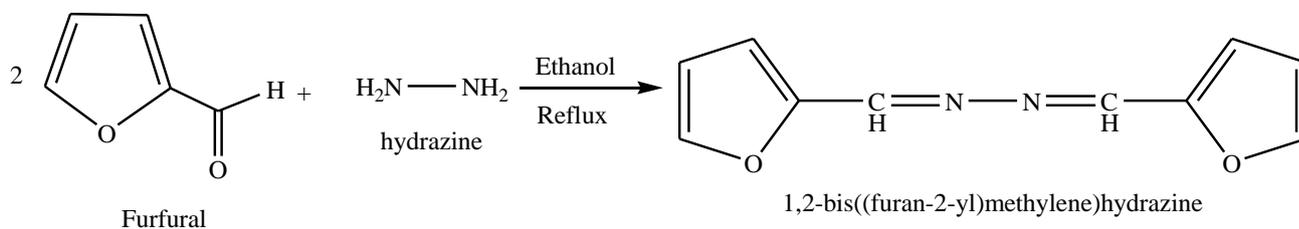
$\nu(\text{C}-\text{H})$ ar 3118 cm^{-1}

Spectroscopie UV :

Le second ligand BS₂ présente une bande d'absorption vers $\lambda_{\text{max}} = 274\text{nm}$ associée à la fonction imine.

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Base de Schiff 3: N, N'Bis (furaldehyde hydrazine)



Aspect et couleur : poudre noire

Point de fusion : 142C°

Rendement : 37,5%

Spectroscopie IR : $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1669,82cm⁻¹

$\nu(\text{C}=\text{C})$ conjugué 1568,01 cm⁻¹ et 1633 et 1466 cm⁻¹

$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1077,07cm⁻¹

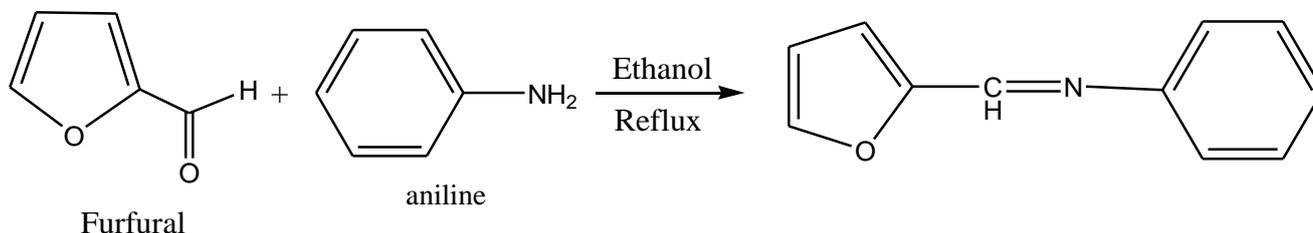
$\nu(\text{C}-\text{H})$ ar 3130,16cm⁻¹

Spectroscopie UV :

Même remarque relevée précédemment donc une transition de type $n \rightarrow \pi^*$ de la fonction imine vers $\lambda_{\text{max}} = 335\text{nm}$.

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Base de Schiff 4: N- furylidène aniline ou N-furaldèhyde aniline



Aspect et couleur : poudre jaune pale

Point de fusion : 112C°

Rendement : 42%

Spectroscopie IR : $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1674,34cm⁻¹

$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatique 1596,97 cm⁻¹ et 1497

$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1013cm⁻¹

$\nu(\text{C}-\text{H})$ aromatique 3122,36cm⁻¹

$\delta(\text{C}-\text{H})$ ar mono substitué (996 et 749cm⁻¹)

Spectroscopie UV :

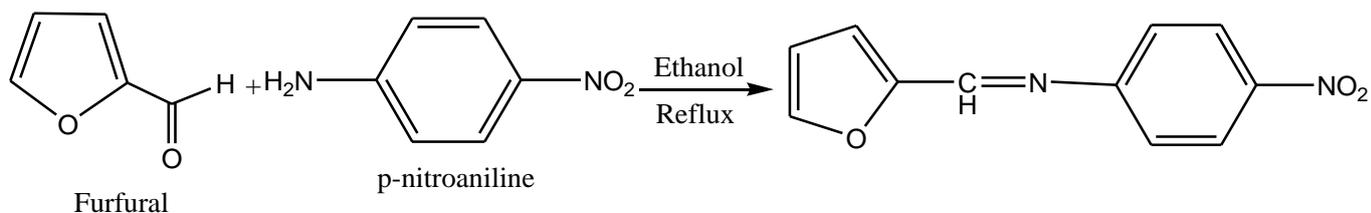
Le spectre UV du BS₄ montre deux principaux bandes que l'on a attribue aux transitions

$n \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\text{max}} = 320$ nm attribué à la fonction (C=N)

$\pi \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\text{max}} = 270$ nm de système aromatique

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Base de Schiff 5: N-furylidène-p-nitroaniline ou N-furaldéhyde-p-nitroaniline



Aspect et couleur : poudre jaune

Point de fusion : 201C°

Rendement : 35,4%

Spectroscopie IR : $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1590,15cm⁻¹

$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatique 1555,1500 et 1453cm⁻¹

$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1101cm⁻¹

$\nu(\text{C}-\text{H})$ aromatique 3063cm⁻¹

$\nu(\text{C}-\text{NO}_2)$ aromatique 1288,39 cm⁻¹ (Sym)

Spectroscopie UV :

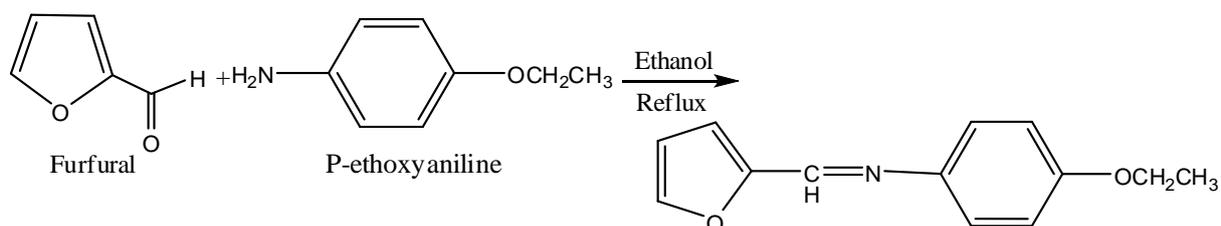
Similaire aux systèmes précédents deux bandes

$\pi \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\text{max}} = 275\text{nm}$ de système aromatique

$n \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\text{max}} = 350\text{nm}$ attribué à la fonction (C=N)

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Base de Schiff 6: N-furylidène-p-éthoxyaniline ou N-furaldéhyde-p-éthoxyaniline



Aspect et couleur : poudre maron

Point de fusion : 178C°

Rendement : 37,8%

Spectroscopie IR : $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1594cm⁻¹

$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatique 1501,1457cm⁻¹

$\nu(\text{C}-\text{O})$ arakyl 1244cm⁻¹

$\delta(\text{C}-\text{H})$ aromatique substitué en para 738cm⁻¹

$\lambda_{\text{max}}=340\text{nm}$ $n \rightarrow \pi^*$ attribué à la fonction (C=N)

$\lambda_{\text{max}}=286\text{nm}$ A=0.68 → (aromatique) $\pi \rightarrow \pi^*$

L'ensemble des données de caractérisation de toutes les bases de *schiff* obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Tableau 01 : analyse spectroscopique et caractérisation physiques des bases de Schiff
(Bs1, Bs2, Bs3, Bs4, Bs5, Bs6)

	BASE 1	BASE 2	BASE 3	BASE 4	BASE 5	BASE 6
Aspect et couleur	Poudre noire	Poudre noire	Poudre noire	Poudre jaune pale	Poudre jaune	Poudre maron
Point de fusion	126°C	144°C	142°C	112°C	201°C	178°C
Rendement	41%	40%	37,5%	45%	34,5%	37,8%
Spectroscopie IR	$\nu(\text{C}=\text{N})$ 1636,85 cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{N})$ 1639,63 cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{N})$ 1669,82 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{H})$ ar 3130,16 cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{N})$ 1674,34 cm^{-1} $\delta(\text{C}-\text{H})$ ar mono substitué (996 et 749 cm^{-1})	$\nu(\text{C}=\text{N})$ 1590,15 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatique 1555,1500 et 1453 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1101 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{H})$ aromatique 3063 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{NO}_2)$ aromatique 1288,39 cm^{-1} (Sym)	$\nu(\text{C}=\text{N})$ 1594 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatique 1501,1457 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{O})$ aralkyl 1244 cm^{-1} $\delta(\text{C}-\text{H})$ aromatique substitué en para 738 cm^{-1}
SPECTROSCOPIE UV	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})=256$ A=2,614	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})=274$ A=0,289	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})=335$ A=0,454	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})=270$ A=0,18	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})=275$ A=0,987	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})=340$ A=0,726

III-3 Synthèse des complexes de cuivre(II) :

Les complexes de cuivre en générale sont peu citer en littérature notamment en catalyse. Pour cela nous nous somme proposés d'étudié la complexation du cuivre (II) par les ligands synthétisé.

III-3-1 Mode opératoire :

L'ensemble des complexes élaborés ont été synthétisé selon le mode opératoire suivant :

Dans un ballon tricol de 250ml, muni d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'un agitateur, sont dissous 5×10^{-4} moles de base de Schiff dans un minimum de méthanol. A cette solution, une quantité équimolaire de CuSO_4 préalablement dissous dans le minimum de méthanol est additionnée par petites quantités. Une fois l'addition terminée, le mélange est maintenu à reflux et sous agitation pendant environ 2 heures. Après refroidissement à température ambiante, le précipité est alors filtré puis purifié soit par recristallisation soit par lavage successifs avec de l'eau distillé et l'éthanol.

III-4 Résultats Et discussions :

Les différents complexes élaborés ont été caractérisasses par spectroscopie IR et UV-visible les résultats sont regroupés dans le **Tableau 02**.

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Tableau 02: analyse spectroscopique et caractérisation physiques des six complexes élaborés

	Complexe 1	Complexe 2	Complexe 3	Complexe 4	Complexe 5	Complexe 6
Aspect et couleur	Poudre noire	Poudre noire	Poudre verte	Poudre noire	Poudre verte	Poudre noire
rendement	54,87%	64%	33,38%	63%	45%	60%
Spectroscopie IR	$\nu(\text{C=N})$ 1630 cm^{-1}	$\nu(\text{C=N})$ 1650 cm^{-1}	$\nu(\text{C=N})$ 1659,29 cm^{-1}	$\nu(\text{C=N})$ 1666,44 cm^{-1}	$\nu(\text{C=N})$ 1668,48 cm^{-1}	$\nu(\text{C=N})$ 1640 cm^{-1}
Spectroscopie Visible	λ_{max} (nm)=802 λ_{max} (nm)=940 A=0,079	λ_{max} (nm)=806 A=0,33	λ_{max} (nm)=785 A=0,25	λ_{max} (nm)=808 A=0,48	λ_{max} (nm)=806 A=0,529	λ_{max} (nm)=798 A=0,137

C1: {Cu (II), N, N'Bis (furaldehyde éthylène diamine)}

C2: {Cu (II), N,N'Bis(furaldehyde N-(aminométhyl)methanediamine)}

C3: {Cu (II), N,N'Bis(furaldehyde hydrazine)}

C4: {Cu (II), N- (furylidène aniline)}

C5: {Cu (II), N-furylidène-p-nitroaniline }

C6: {Cu (II), N-furylidène-p-éthoxyaniline }

III-4-1 Spectroscopie infrarouge des complexes :

Les spectres IR des complexes enregistrés sont montrés sur les figures (54-59) annex. Parmi les bandes observées, les plus dignes d'être relevées sont celle correspondante aux vibrations azomethine (C=N), dont les fréquences sont reportées dans le tableau (02).

En effet, chacun des spectres représentés une bande forte et aigue située 1630, 1650, 1659, 1666, 1669 et 1640 cm^{-1} respectivement pour les complexes C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆ caractérisant la fonction imine.

La translation subie par les fréquences de ces bandes dans les complexes par rapport aux mêmes bandes dans les ligands organiques, prouvent la participation de la fonction imine dans la coordination de l'ion métallique Cu(II). [118-120]

III-4-2 Spectroscopie UV visible des complexes :

Excepté le C₁ qui présente deux bandes la première situé à 800nm et la deuxième aux environs de 900nm de l'ensemble des autres complexes de cuivre Cu(II), C₂, C₃, C₄, C₅, C₆ montrent la présence d'une bande aux environs de 800nm relative au Cu(II) indiquant une géométrie plan carrée au tour du Cu(II) voir le tableau (02).

La présence de la bande d'absorption dans le visible indique bien la formation des complexes

III-5 Etude des complexes par voltamètre cyclique

III-5-1 Matériels et dispositif électrochimique utilisés :

Le système électrochimique que nous avons utilisé pour réaliser ce travail est composé de trois parties représentées dans la (figure 17) suivante :

- 1_ Potentiostat/ Galvanostat de type VSP marque BIO-LOGIC Software : EC-Lab V10.02
- 2_ Une cellule électrochimique en verre mono compartimentée.
- 3_ Un pilote du dispositif avec un micro ordinateur (PC) à l'aide d'un logiciel EC-Lab V10.02 conçu pour l'appareil Potentiostat/ Galvanostat.

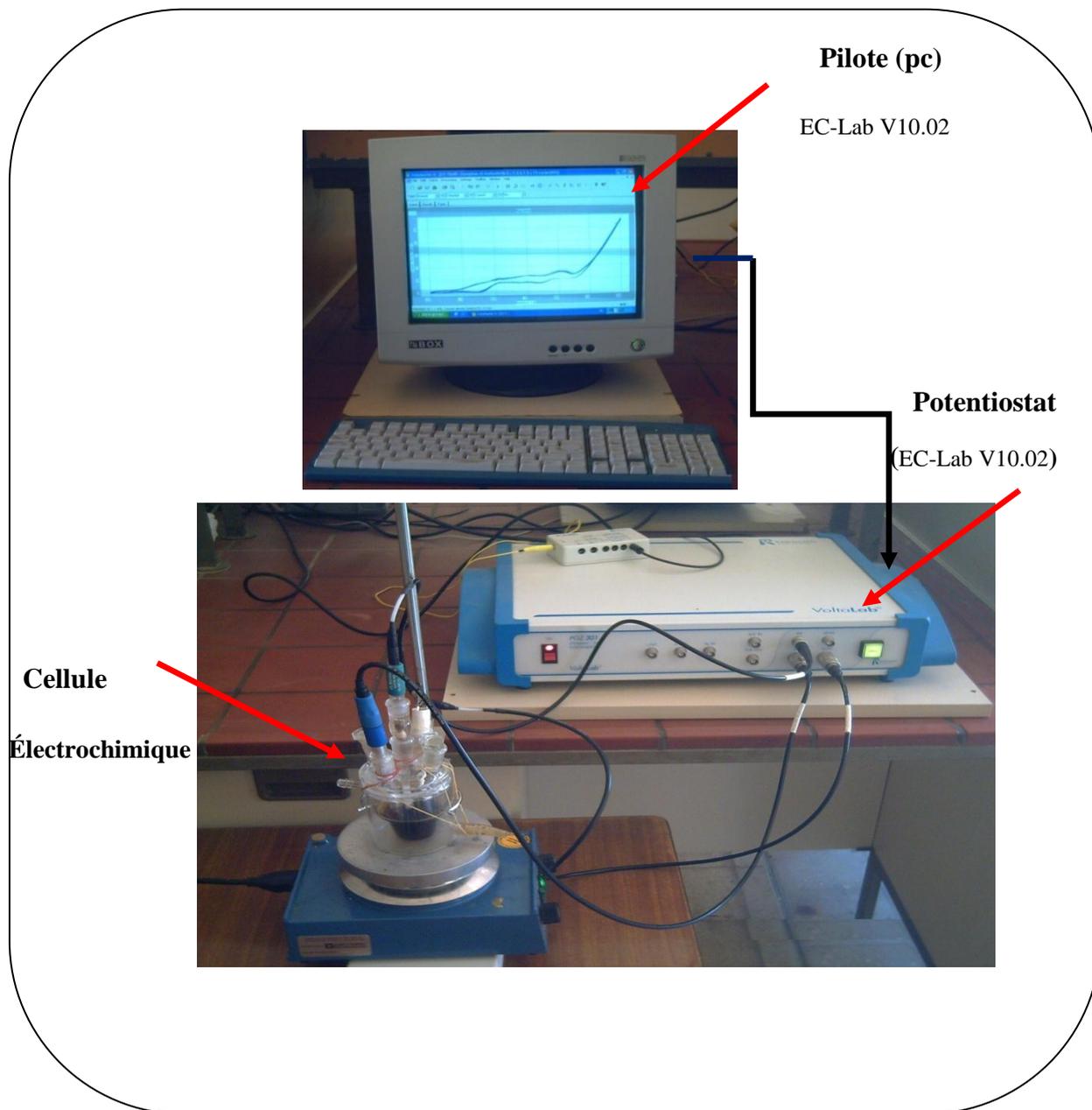


Figure 17: Dispositif électrochimique utilisé pour réaliser ce travail.

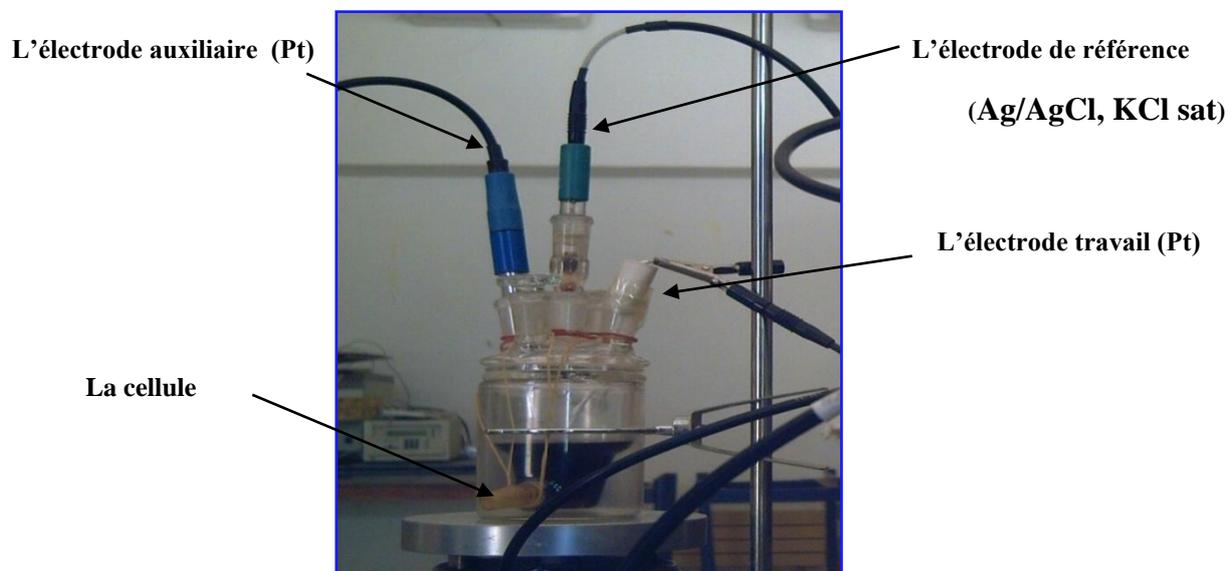


Figure 18 : la cellule électrochimique utilisée pour les essais de voltampérométrie.

III-5-2 Les conditions du travail :

L'étude des différentes bases de *Schiff* et leurs complexes par voltamétrie cyclique a été réalisée en milieu aqueux, en présence de Chlorure de potassium KCl comme électrolyte support dans une cellule à trois électrodes :

- L'électrode de référence : Ag/AgCl saturée au KCl
- L'électrode de travail : Pt (élaborée au sein du laboratoire à l'aide d'un fil de platine de $S = 1\text{cm}^2$)
- L'électrode auxiliaire : Pt

III-6 Caractérisation des complexes par voltamétrie cyclique :

Les complexes ont été étudiés par voltamétrie cyclique, en milieu aqueux, sur une électrode de Platine. Une solution aqueuse de CuSO_4 a été étudiée au préalable à fin de comparer les potentiel redox du cuivre en milieux aqueux et lorsqu'il est complexé par des

ligands organiques .Les voltamogrammes obtenus sont représentés dans les Figures suivant :

Voltamogrammes du ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) :

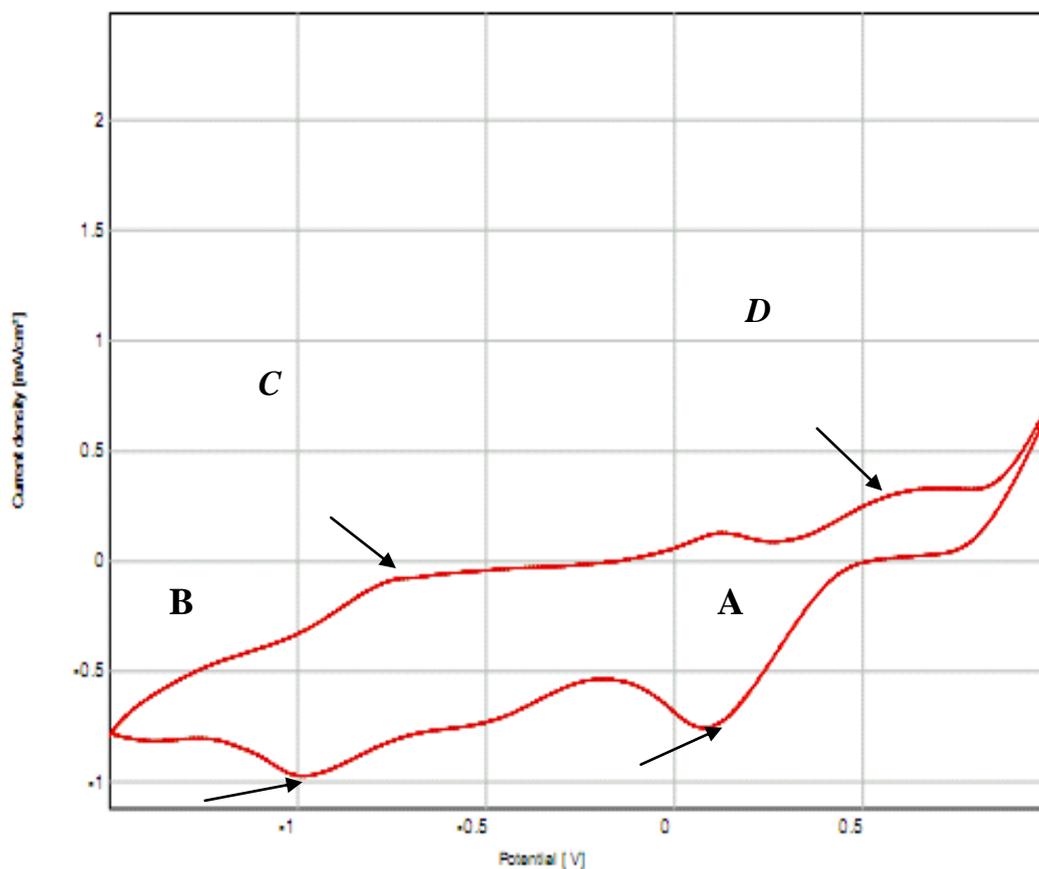


Figure 19: voltamétrie cyclique du métal ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) $1,25 \cdot 10^{-3}$ M sur électrode de platine, [TMACl (0.05M)] ; milieu aqueux $V=50(\text{mV/s})$

L'étude du voltamogramme montre l'existence de deux couples redox (tableau05) correspondant respectivement aux réactions (1,2).



Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Tableau 03 : des différents potentiels redox du métal Cu

	A	B	C	D
E(v)	0.0826	-0.9921	-0.7027	0.6132

III-7 Etude des Voltamogrammes des complexes C₁, C₂, C₃ (obtenus à partir de la condensation de diamine et le furfural) :

La même solution a été étudiée en présence des ligands obtenus a partir des amines linéaires par voltamétrie cyclique et les résultats sont illustrés dans la figure 20.

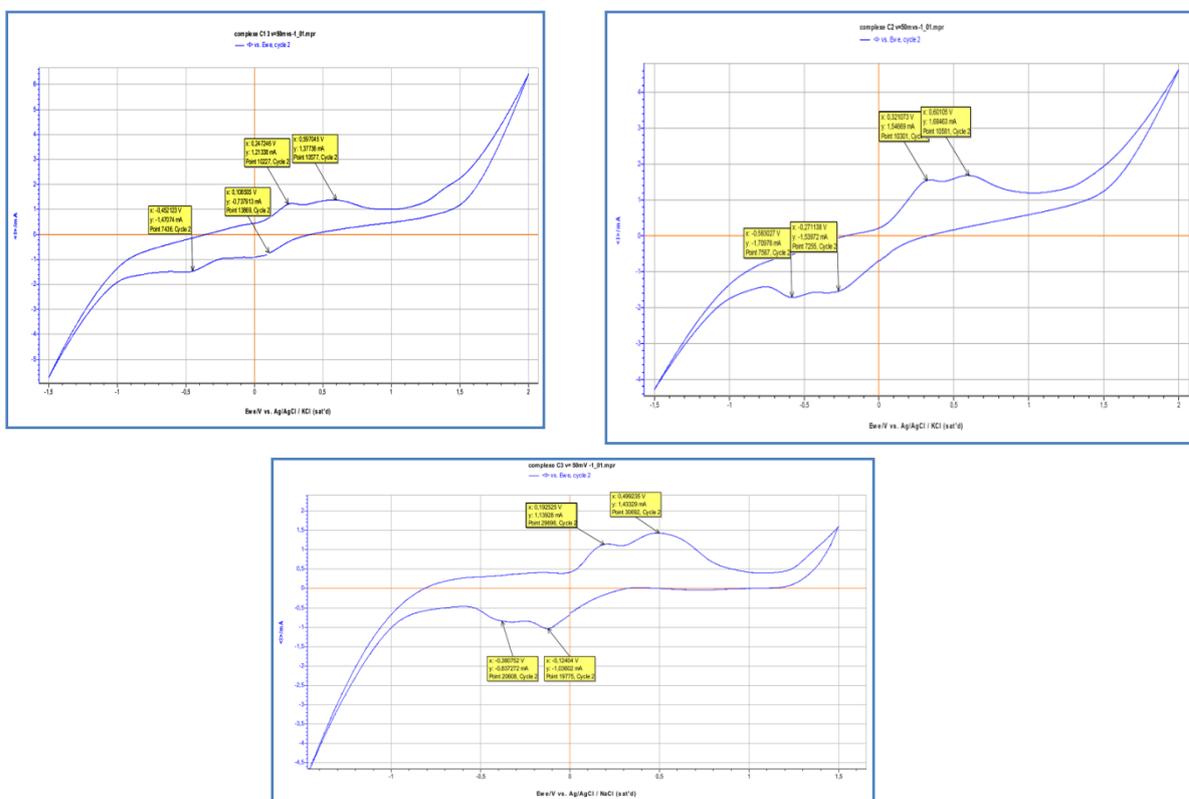


Figure 20: Voltamétrie cyclique des complexes C₁, C₂ et C₃ [1,25 .10⁻³M] sur électrode de platine, KCl (0.1M), en milieu aqueux V=50(mV/s)

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Dans le tableau suivant on regroupe l'ensemble des valeurs des intensités $I(\text{mA})$ et des potentiels des pics de différents complexes (C_1 à C_3).

Tableau 04 : les différents potentiels du complexe (C_1 à C_3)

		A	B	C	D
Metal	E(V)	0.0826	-0.9921	-0.7027	0.6132
C_1	E(V)	0,108505	-0,452123	0,247246	0,597045
	i (mA)	0,737913	-1,47074	1,21338	1,37736
C_2	E(V)	-0,2711	-0,5830	0,3210	0,6010
	i (mA)	-1,5397	-1,7097	1,5467	1,6846
C_3	E(V)	-0,1240	-0, 3807	0,1925	0,4992
	i (mA)	-1,0360	-0,8375	1,1393	1,4333

Interprétation :

Comparé au potentiel redox du cuivre on remarque un déplacement vers les valeurs négatifs de potentiel de réduction et vers les valeurs positive du potentiel d'oxydation.

Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature où le métal complexé par des ligands organique est plus difficile à oxyder ou à réduire. [06]

Excepté le complexe C_2 dont les voltammogrammes obtenus avec une vitesse de balayage de 50mv, montre une certaine réversibilité des deux couples redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, Cu^+/Cu^0 (A,B) (C,D). Les autres complexes C_1 et C_3 se caractérisent par des couples redox non réversibles. (Il est possible que le ligand organique soit oxydé à ce même potentiel conduisant ainsi un

transfert de charge plus important).

On remarque un déplacement du potentiel de réduction vers les valeurs négatives du premier couple redox dans l'ordre C_3, C_1, C_2 . Ce déplacement peut être expliqué par la stabilité du complexe grâce à la structure de ligand, rendant ainsi sa réduction plus difficile.

Le même déplacement est observé pour le deuxième couple redox on passant cette fois si du C_3, C_1, C_2 .

En effet, la structure du ligand Bs_3 confère une meilleure stabilité au complexe C_3 avec Cu^+ .

III-7-1 Etude de l'effet de la vitesse de balayage sur l'allure des voltamogrammes des complexes $C_1C_2C_3$:

Nous avons étudié l'influence de la vitesse de balayage sur le comportement des complexes C_1, C_2, C_3 dans les mêmes conditions en variant la vitesse de 10 à 100 mV/s. Les voltamogrammes obtenus sont représentés dans les figures (21, 22, 23).

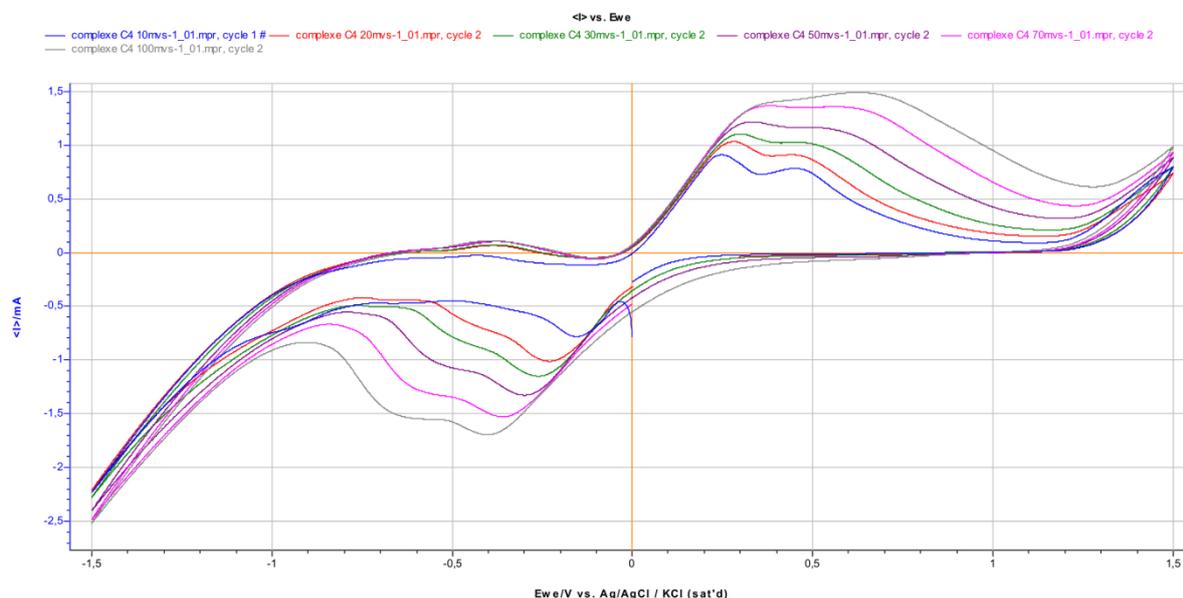


Figure 21: Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics pour des vitesses de 10, 20, 30, 50, 70, 100 (mV/s) Complexe C_1 .

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

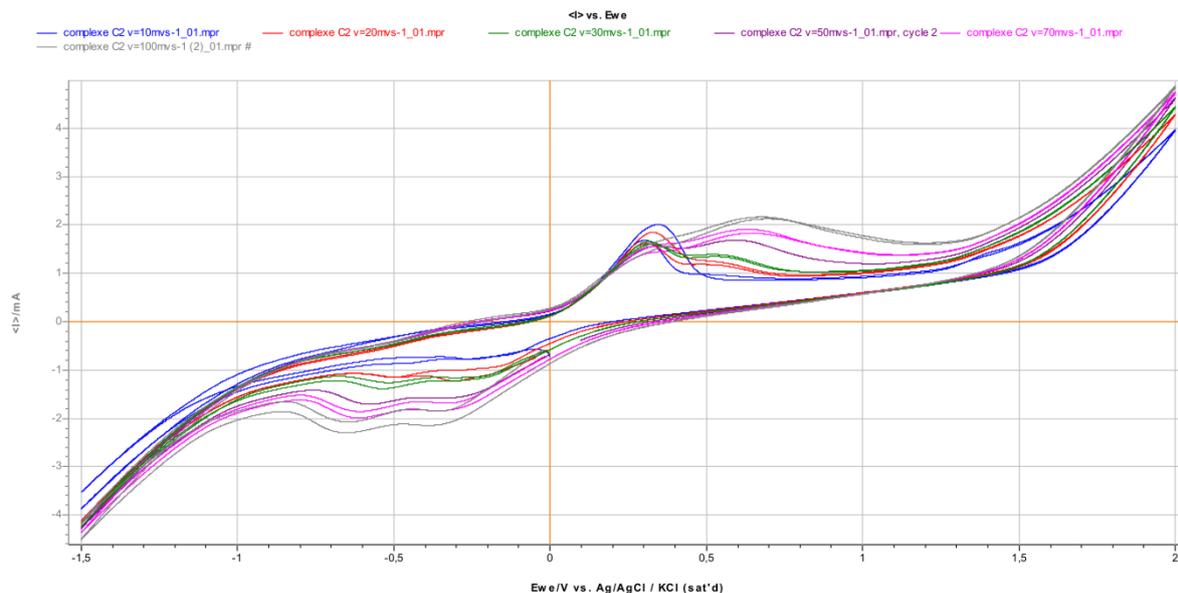


Figure 22 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics pour des vitesses de 10,20, 30, 50,70, 100 (mV/s) Complexe C₂.

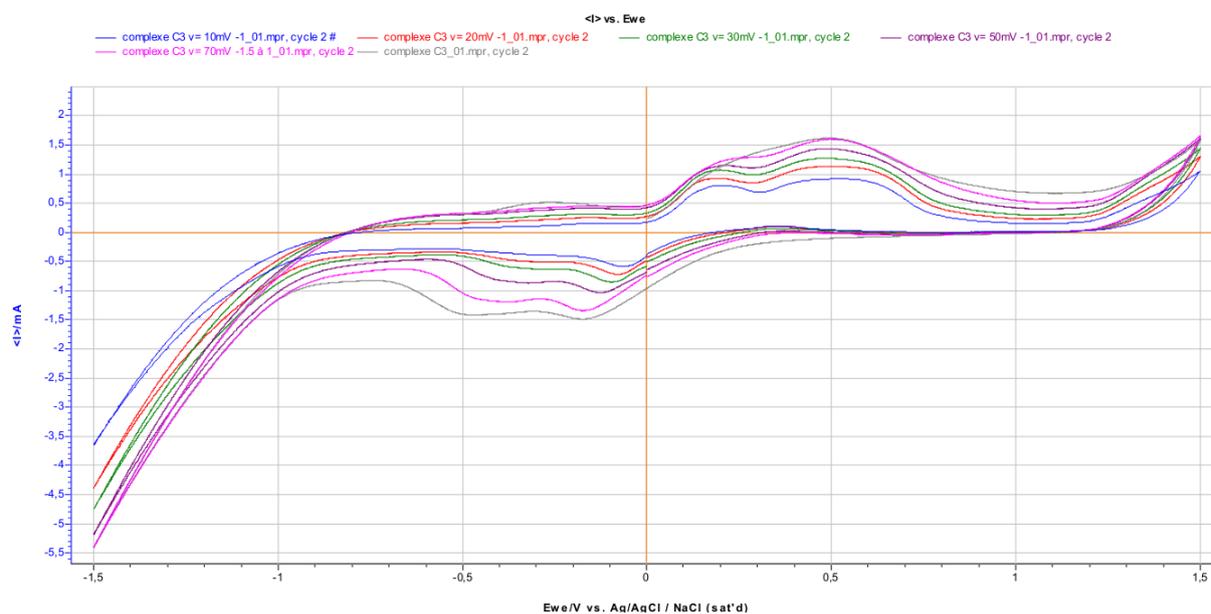


Figure 23 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics pour des vitesses de 10,20, 30, 50,70, 100 (mV/s) Complexe C₃.

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

D'une manière générale on augmentant la vitesse et quelques soit le complexe $C_1C_2C_3$ les potentiels restent quasi constants et les intensités augmentent.

Ce la s'explique par la cinétique d'oxydo- réduction du métal initial, quand la vitesse augmente on tend la réversibilité du système redox.

III-8 Etude des Voltamogrammes des complexes C_4 , C_5 , C_6 :

La même solution a été étudiée en présence des ligands obtenus a partir des amines aromatiques par voltamétrie cyclique et les résultats sont illustrés dans la **figure 24**.

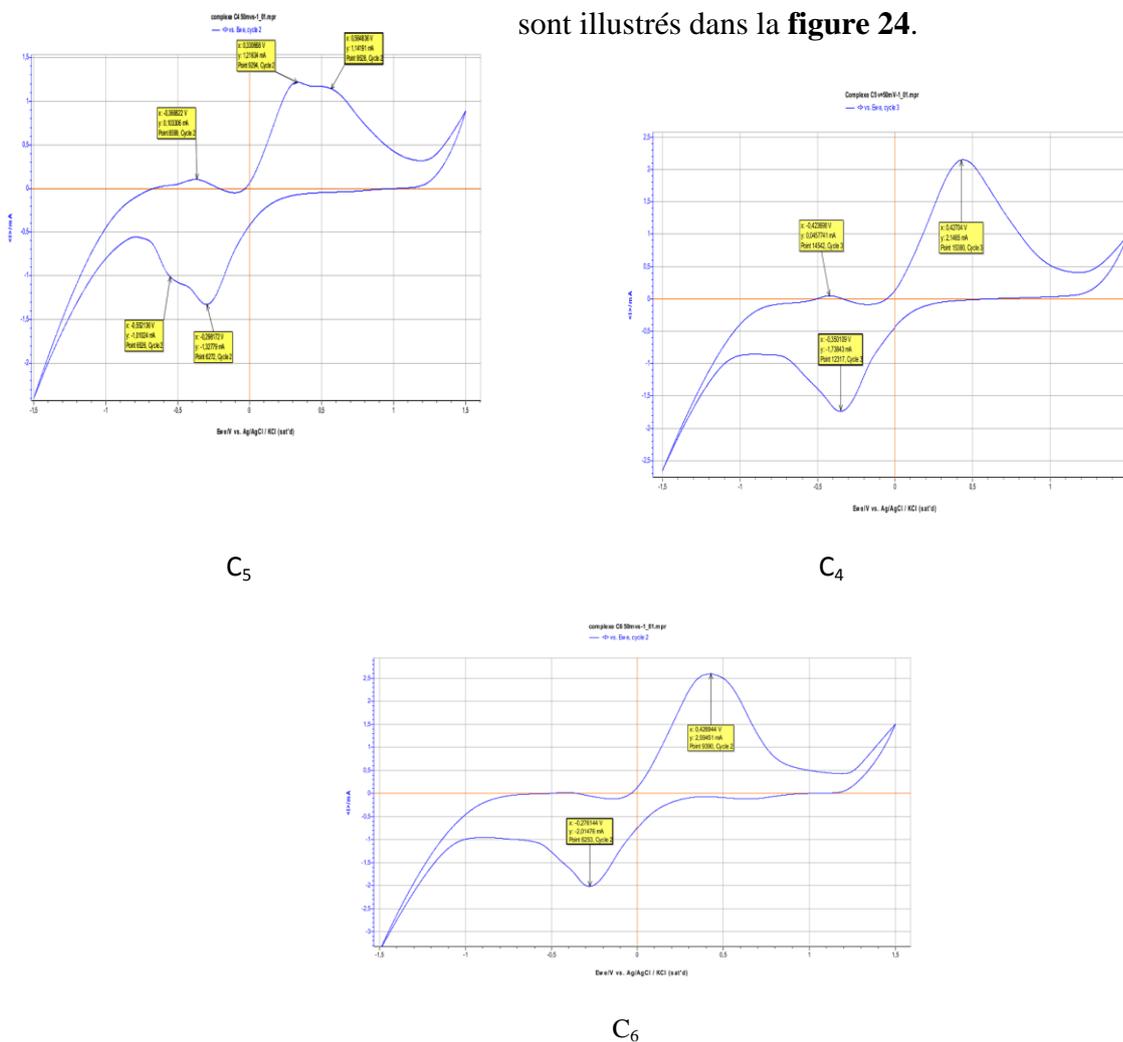


Figure 24: Voltamétrie cyclique des complexes C_4 , C_5 et C_6 [$1,25 \cdot 10^{-3} M$] sur

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

électrode de platine, KCl (0.1M), en milieu aqueux V=50(mV/s)

Dans le tableau suivant on regroupe l'ensemble des valeurs des intensités I(mA) et des potentiels des pics de différents complexes (C₄ à C₆) :

Tableau 05 : les différents potentiels du complexe(C₄àC₆)

		A	B	C	D
Metal	E(v)	0.0826	-0.9921	-0.7027	0.6132
C4	E(V)	-0,2981	-0, 5521	0,3307	0,5648
	i (mA)	-1,3278	-0,0102	1,2163	1,1419
C5	E(V)	-0, 3501	0,4270	–	–
	i (mA)	-1,0457	2,1465	–	–
C6	E(V)	-0, 2761	0,4269	–	–
	i (mA)	-2,0147	2,5945	–	–

Les voltamogrammes des complexes C₅ C₆ montrent une seule vague de réduction et d'oxydation correspondant respectivement à la réaction $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ et Cu^+/Cu^0 , il est possible que la réaction de réduction $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ et la réaction d'oxydation $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^+$ soit rapide avec cette vitesse de balayage.

A l'instar des complexes C₁C₂C₃ on remarque un déplacement vers les valeurs négatives des potentiels de réduction.

Excepté le complexe C₄ dont les couples redox sont quasi réversibles ceux des complexes C₅, C₆ sont non réversibles.

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

On remarque un déplacement du potentiel de réduction vers les valeurs négatives du premier couple redox respectivement C_4 , C_6 , C_5 . Ce déplacement peut être expliqué par la stabilité du complexe grâce à la structure de ligand, rendant ainsi sa réduction plus difficile.

Le même déplacement est observé pour le deuxième couple redox on passant cette fois si du C_6 , C_5 , C_4 .

III-8-1 Etude de l'effet de la vitesse de balayage sur l'allure des voltammogrammes des complexes $C_4C_5C_6$:

Nous avons étudié l'influence de la vitesse de balayage sur le comportement des trois complexes $C_4C_5C_6$ dans les mêmes conditions en variant la vitesse de 10 à 100 mV/s. Les voltammogrammes obtenus sont représentés dans les figures (25, 26, 27).

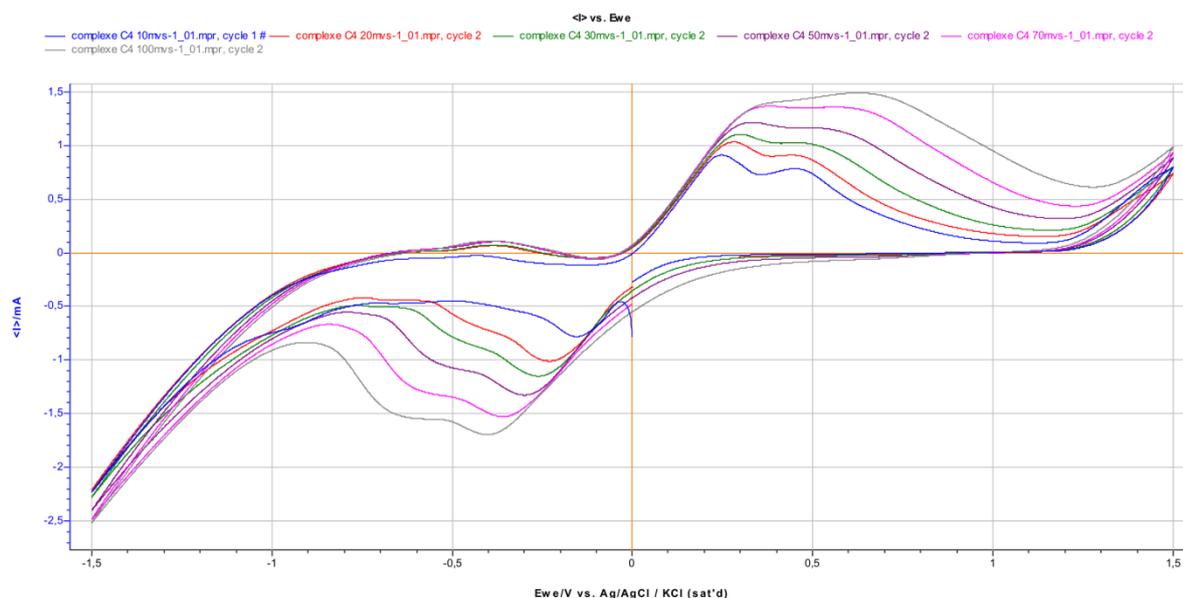


Figure 25 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics pour des vitesses de 10, 20, 30, 50, 70, 100 (mV/s) Complexe C_4 .

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

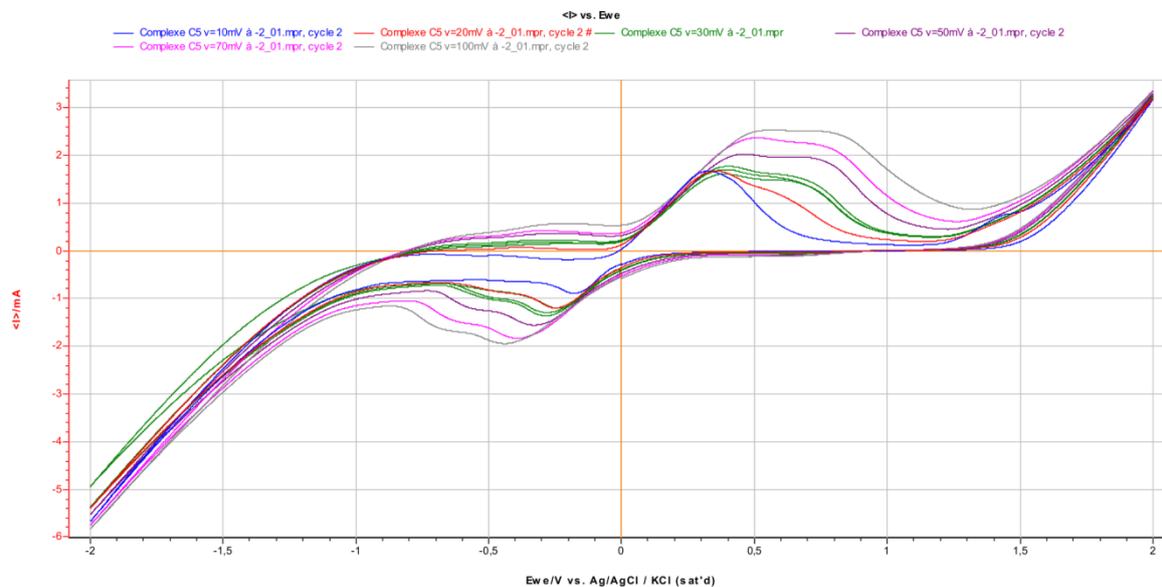


Figure 26 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics pour des vitesses de 10,20, 30, 50,70, 100 (mV/s) Complexe C₅.

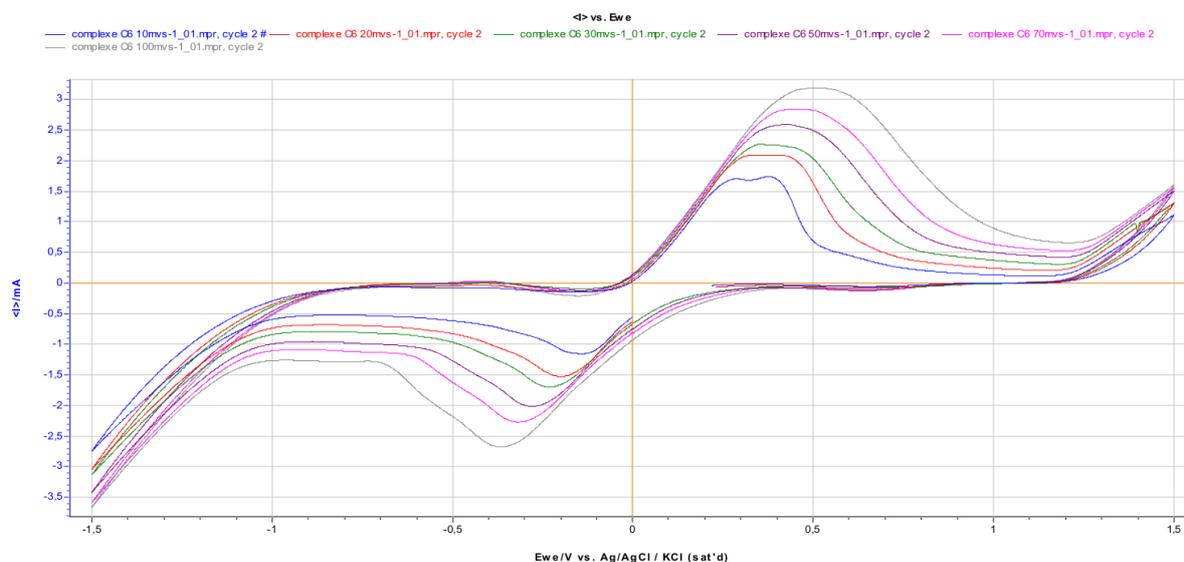


Figure 27: Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics pour des vitesses de 10,20, 30, 50,70, 100 (mV/s) Complexe C₆.

D'une manière générale on augmentant la vitesse et quelques soit le complexe C₄, C₅, C₆ les potentiels restent quasi constants et les intensités augmentent.

Ce la s'explique par la cinétique d'oxydo- réduction du métal initial, quand la vitesse augmente on tend la réversibilité du système redox.

III-9 Détermination des paramètres physico-chimiques des Complexes formés par voltametrie cyclique :

Cette étude va nous permettre de déterminer le nombre d'électron échangés lors des réactions redox, le coefficient de diffusion du substrat et enfin le coefficient de complexation (α). le complexe C₁ est étudié comme exemple pour calculer ces paramètres et l'ensemble des résultats des autre complexes sont rassemblés dans le tableau 10.

III-9-1 Calcul du nombre d'électrons échangés :

Le complexe (C₁) présente deux couples redox, nous avons calculé le nombre d'électrons échangés pour chaque couple par balayage à différents vitesses et plusieurs cycles

. L'équation : $\Delta E_{p50} = \frac{\Delta E_{p\ moy}}{n}$ nous permet de calculer n par lecture les valeurs ΔE_p des différentes vitesses.

ΔE_{p50} : Différence de potentiel cathodique et anodique à vitesse (V= 50 mV).

$\Delta E_{p\ moy}$: Moyenne potentielle cathodique et anodique.

n : Le nombre d'électrons échangés.

Avec $\Delta E_p = E_c - E_a$

$$\Delta E_{p\ moy} = (\sum E_p) / \text{nombre des } E_p \Rightarrow n = \frac{\Delta E_{p\ moy}}{\Delta E_{p50}}$$

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Tableau 06 : Les différents valeurs des E_a et E_c de la premier vague ($\text{Cu}^0 \leftarrow \text{Cu}^{+1}$) de C_1

Vitesse (mV/s)	E_a (V)	I_a (mA)	E_c (V)	I_c (mA)	ΔE_p
10	0,193041	0,905118	-0,489249	-0,884662	-0,68229
20	0,214882	0,944048	-0,403248	-1,20718	-0,61813
30	0,234571	1,07142	-0,435494	-1,33193	-0,670065
50	0,247246	1,21338	-0,452123	-1,47074	-0,699369
70	0,267374	1,38118	-0,49239	-1,58777	-0,759764
100	–	–	-0,495465	-2,04063	-0,495465

$$\Delta E_{p \text{ moy}} = -0,6541805 \text{ V} ; n = (-0,6541805 / -0,699369) = \mathbf{0,93538}$$

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Tableau 07: Les différentes valeurs des E_a et E_c deuxième vague ($\text{Cu}^{+1} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+2}$) de C_1

Vitesse (mV/s)	E_a (V)	I_a (mA)	E_c (V)	I_c (mA)	ΔE_p
10	0,550929	0,918622	-	-	-0,550929
20	0,590582	1,09908	0,124142	-0,412576	-0,46644
30	0,600498	1,17741	0,105184	-0,583352	-0,495314
50	0,597045	1,37736	0,108505	-0,737913	-0,48854
70	0,598291	1,57855	0,64568e-3	-1,11322	-0,597645
100	0,668034	1,43067	-0,0746894	-1,20805	-0,742723

$$\Delta E_{p \text{ moy}} = -0,5569; n = (-0,5569 / -0,48854) = 1,139$$

III-9-2 Calcul des coefficients de complexation du complexe C_1 :

Le coefficient de complexation (α_M) du cation M^{n+} par le ligand L est définis par le rapport de la concentration de la fraction non complexée du cation métallique sur la concentration totale de l'ion métallique sous toutes ses formes en solution (formes complexées et cations libres). En réalité il s'agit du taux de transfert des ligands vers le métal du complexe ; qui peut éventuellement s'exprimer en pourcentage.[104]

L'équation suivant nous permet du calculer ce coefficient.

$$\Delta E = \frac{0.058}{n} \log \alpha_M \dots\dots\dots \text{(II)}$$

$\Delta E = E_C - E_M$: la différence de potentiel entre le complexe et le métal

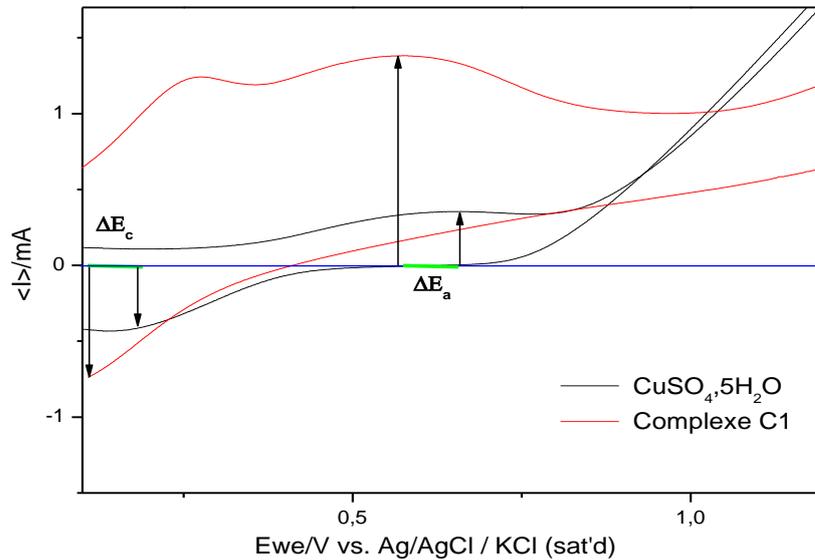


Figure 28: voltammogramme intensité en fonction du potentiel, a) Complexe (C₁),
 b) le métal CuSO₄, 5 H₂O ; vitesse de balayage v= 50mv/s, en milieu aqueux

De l'équation précédente on peut calculer les valeurs du coefficient de complexation anodique et cathodique.

Coefficient de complexation anodique, cathodique α_{Ma} et α_{Mc}

$$\Delta E_a = \frac{0,059}{n} \log \alpha_M \Rightarrow \log \alpha_{Ma} = \frac{n \Delta E_a}{0,059}$$

$$\alpha_{Ma} = 10^{\left(\frac{n \Delta E_a}{0,059}\right)}$$

$$E_a \text{ complexe} = 0,5970V \quad \Rightarrow \Delta E_a = -0,0162V$$

$$E_a \text{ Métal} = 0,6132V \quad \text{avec } n = 1 \text{ on calcul :}$$

$$\alpha_{Ma} = 10^{\left(\frac{-0,0162}{0,059}\right)} \Rightarrow \boxed{\alpha_{Ma} = 0,5256}$$

$$\Delta E_c = \frac{0,059}{n} \log \alpha_{Mc} \Rightarrow \log \alpha_{Mc} = \frac{n \Delta E_c}{0,059}$$

E_c complexe = 0,1085V

E_c Métal = 0,0826 V avec n = 1 on calcul :

$$\Rightarrow \Delta E_c = 0,0259V$$

$$\alpha_{Mc} = 10^{\left(\frac{0,0259}{0,059}\right)} \Rightarrow \boxed{\alpha_{Mc} = 0,2748}$$

III-9-3 Calcule du coefficient de diffusion cathodique et anodique D_{OX} , D_{Red} du complexe C_1 :

Le but du calcul du coefficient de diffusion D est de déterminer le type de contrôle qui limite le processus à un pic donné.

En a théoriquement la relation :

$$I_p = 0.27 n^{1.5} D^{0.5} C V^{1/2} \quad \dots\dots\dots (III)$$

n : le nombre d'électrons échangés.

D : le coefficient d'effusion de charge cm^2/s .

C : concentration du complexe (mol/L).

V : vitesse de balayage en mV/s

$$\text{En trace : } I_p = f(V^{1/2})$$

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

III-9-4 Calcul du coefficient de diffusion de charge D_{OX} et D_{red} de la premier vague (Cu^0/Cu^{+1}) de C_1 :

A partir des voltamogrammes on résume les résultats dans le tableau suivant :

Tableau 08: les résultats de l'intensité et la vitesse

Vitesse V (mV/s)	$V^{1/2}(\text{mV/s})^{1/2}$	$I_{pa}(\text{mA})$	$I_{pc}(\text{mA})$
10	3.1623	0,905118	0,884662
20	4.4721	0,944048	1,20718
30	5.4772	1,07142	1,33193
50	7.0710	1,21338	1,47074
70	8.3666	1,38118	1,58777
100	10	–	2,04063

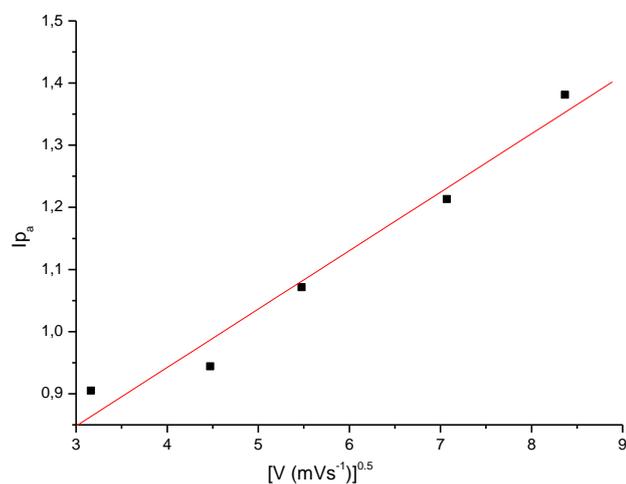


Figure 29 : Représente Les I_{pa} en fonction de la racine vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70 mV/s.

$$\text{Tang } \alpha = 0,27 n^{1.5} D^{0.5} C \text{ donc } \sqrt{D} = \frac{\tan g \alpha}{0,27 \times n^{1.5} C} \dots\dots(1) \text{ et}$$

$$D = \left[\frac{\tan g \alpha}{0,27 \times n^{1.5} C} \right]^2 \text{ ici } D = \left[\frac{0,09404 \times 10^{-3}}{0,27 \times 1^{1.5} \times 1,25 \times 10^{-3}} \right]^2 \Rightarrow D_{\text{OX1}} = 0,0776$$

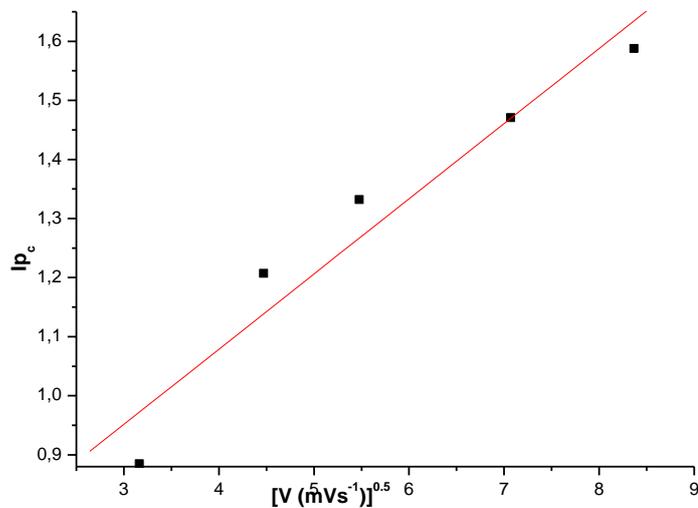


Figure 30 : représente I_pC en fonction de la racine vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70, 100 mV/s.

A partir du graphe représenté dans la figure 30 et la relation n°1 on trouve $D_{\text{RED1}} = 0,37712$

III-9-5 Calcul du coefficient de diffusion de charge D_{OX} et D_{red} de la deuxième vague ($\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^{+2}$) de C_1 :

A partir des voltamogrammes on résume les résultats dans le tableau suivant :

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Tableau 09: les résultats de l'intensité et la vitesse

Vitesse V (mV/s)	$V^{1/2}(\text{mV/s})^{1/2}$	$I_{p_a}(\text{mA})$	$I_{p_c}(\text{mA})$
10	3.1623	0,918622	–
20	4.4721	1,09908	0,412576
30	5.4772	1,17741	0,583352
50	7.0710	1,37736	0,737913
70	8.3666	1,57855	1,11322
100	10	1,43067	–

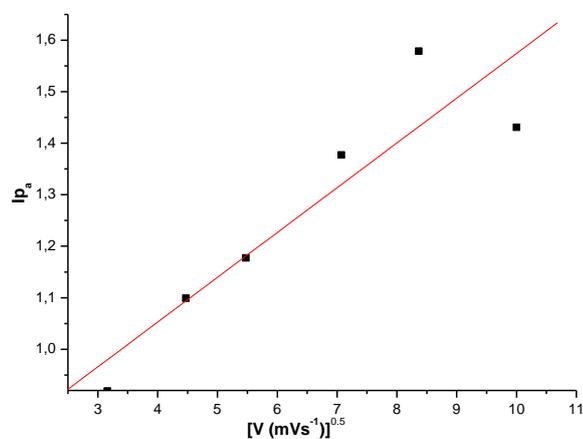


Figure 31 : Représente Les I_{p_a} en fonction de la racine vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70et 100 mV/s.

A partir du graphe représenté dans la figure 31 et la relation n°1 on trouve $D_{\text{Ox}_2}=0,066373$.

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

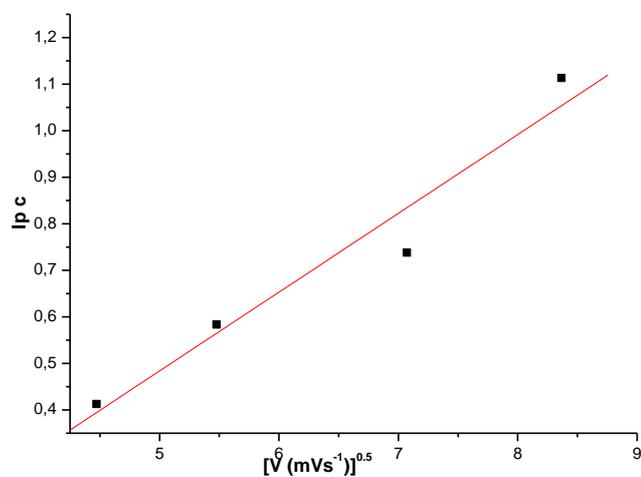


Figure 32: représente I_{pC} en fonction de la racine
vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70, 100 mV/s

A partir du graphe représenté dans la figure 32 et la relation n°1 on trouve $D_{RED2} = 0,251572$.

A l'instar du complexe C_1 nous avons calculé les paramètres physicochimique (n, α, D) des complexes C_2, C_3, C_4, C_5, C_6 (Annex) et les résultats sont regroupés dans le tableau 10:

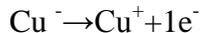
Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Tableau 10 : paramètres physicochimique des complexes C₁,C₂,C₃ ,C₄,C₅,C₆

	N1	N2	α_{Ma}	α_{Mc}	Dox1	Dox2	Dred1	Dred2
C1	0,93538	1,139	0,5256	0,2748	0,0776	0,066373	0,37712	0,251572
C2	0,8527	0,9927	0,945	8,86 10 ⁻⁷	0,004428	0,251870	0,575620	0,332937
C3	0,9501	0,9941	0,01169	0,276 10 ⁻³	0,0536	0,121104	0,165715	0,111328
C4	0,8802	0,9536	0,1264	3,13 10 ⁻⁷	0,042895	0,093626	0,22085	0,153617
C5	0,9536	0,8949	0,704 10 ⁻³	0,99 10 ⁻⁷	0,1502	0,473344	0,186035	0,17317
C6	0,9788	1,0043	6,956 10 ⁻⁴	7,29 10 ⁻⁷	0,18955	0,02742		0,433685

Interprétation des résultats :

Pour chaqu'un des complexes et pour les deux couples redox le nombre d'électrons échangés est égale à 1 ce qui confirme l'existence des demies réactions



Les valeurs de α obtenus pour tous les complexes montrent clairement l'influence de la structure de ligand sur le coefficient de complexation. En effet il passe de 0,5 pour le complexe C₁ obtenu a partir de l'amine linéaire à 710⁻⁴ pour le complexe C₆ obtenu a partir de l'amine aromatique.

Pour l'ensemble des complexes étudié les graphes $I_p=f(v)^{1/2}$ passant par l'origine sont linéaire, ce qui suggère que les réactions sont limitée par un processus de diffusion .

III-10 Etude de l'activité électrocatalytique des complexes C_2 , C_4 et C_6 :

L'activité catalytique des complexes à été largement évoquée dans la littérature notamment ceux du nickel, du manganèse et du cobalt. Peu de travaux mentionnent l'utilisation des complexes de cuivre dans des réactions catalytiques ou électrocatalytiques.

L'activité catalytique de l'ensemble des complexes de cuivre que nous avons synthétisé a été étudiée en milieu aqueux par voltamétrie cyclique avec l'acétophénone comme substrat.

Nous avons entrepris cette étude selon le mode opératoire suivant :

La réaction de l'acétophénone en milieu aqueux KCl(0,1M) en présence de différents complexes a été étudié par voltamétrie cyclique dans une cellule électrochimique de 70ml de volume avec 3 électrodes: (électrode de référence : Ag/AgCl saturée au KCl, électrode de travail : cathode Pt et électrode auxiliaire : anode Pt) à température ambiante .

Un premier balayage est réalisé avant l'ajout du substrat puis ce dernier est additionné progressivement, et on observe l'effet de la concentration de substrat sur l'intensité des couples redox

Les résultats de cette étude sont représentés dans les voltamogrammes (33, 34,35).

Le balayage de potentiel a été réalisé d'abord en absence puis par addition progressive de l'acétophénone avec une vitesse de 50(mV/s).

L'étude de ces voltamogrammes montre plusieurs points importants :

- Seules les complexes C_2, C_4, C_6 ont montré une activité catalytique vis-à-vis du substrat.
- Le complexe C_4 à montré une bonne activité catalytique en oxydation Cu(0)/Cu(I) étant donné que l'intensité du courant anodique augmente en fonction de la concentration de l'acétophénone.
- Contrairement au complexe C_4 , le complexe C_6 a montré une activité catalytique aussi bien en oxydation Cu(I)/Cu(II) qu'en réduction Cu(I)/Cu(0).

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

- Le complexe C_2 se distingue par rapport aux deux autres complexes par des intensités très faibles des couples redox du complexe, et une vague de dégagement d'hydrogène intense vers (0,962). Cette intensité augmente avec la concentration du substrat naissant sur l'électrode.
- À la lumière de ces résultats, il est probable que dans le cas des complexes C_4, C_6 , la réduction ou l'oxydation du substrat se fait à travers les complexes qui jouent le rôle de médiateurs alors que dans le cas du complexe C_2 la réaction se fait directement sur l'électrode de platine à travers l'hydrogène généré in situ.
- Le dégagement d'hydrogène est observé à -0,963 pour le complexe C_2 et à partir de -0,994 pour le complexe C_6 .

Complexe C_2 :

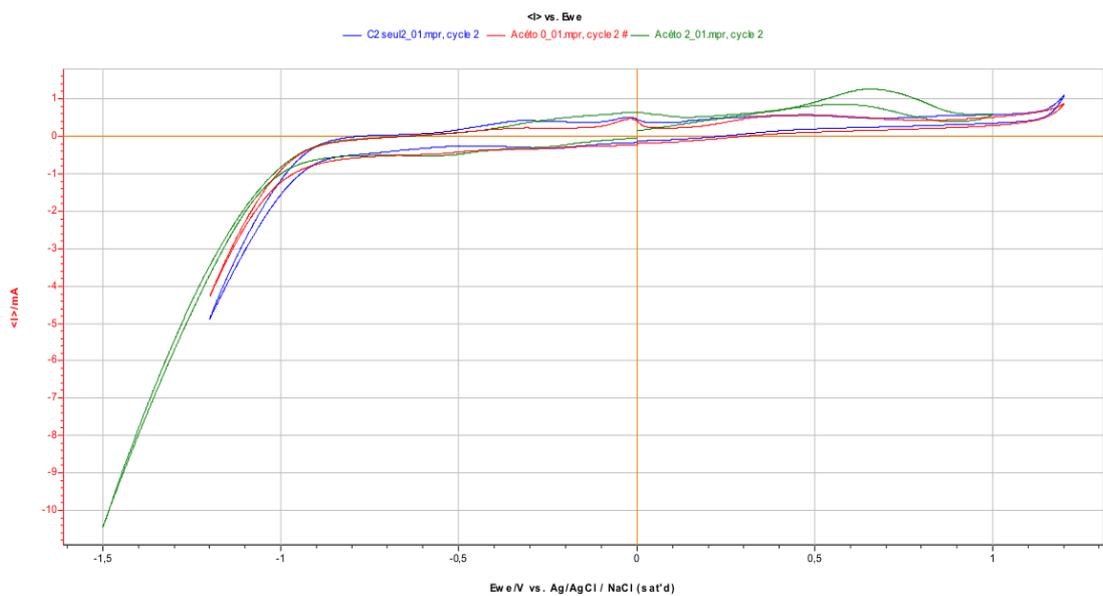


Figure 33: Etude électrocatalytique du complexe C_2 sur différentes concentrations de l'acétophénone (0- 0,1 et 0,2 M)

Complexe C4:

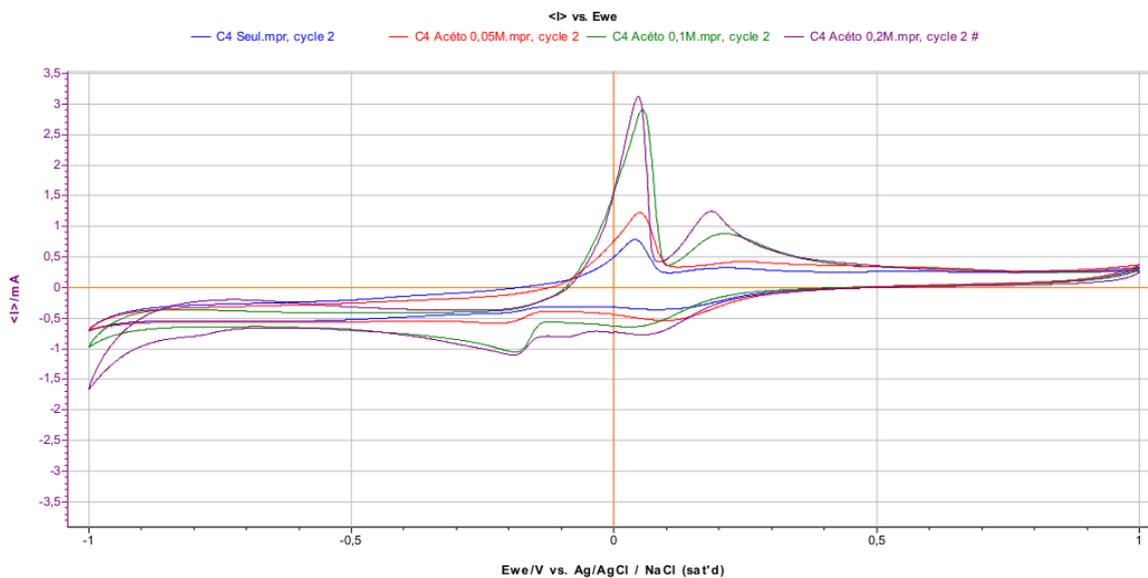


Figure 34 : Etude électrocatalytique du complexe C₄ sur différents concentrations de l'acétophénone (0- 0,05 -0,1 et 0,2 M)

Complexe C6 :

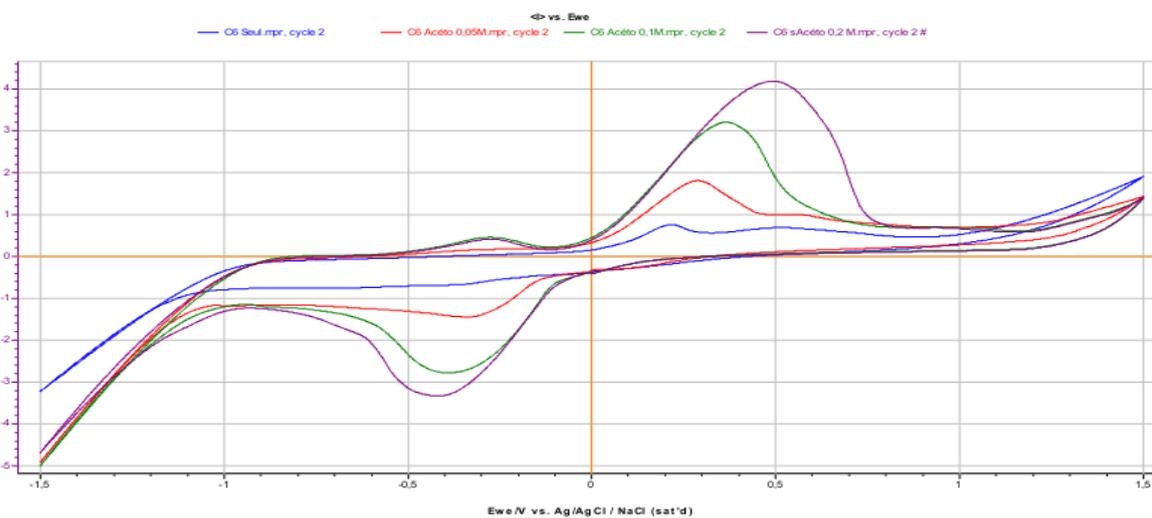


Figure 35 : Etude électrocatalytique du complexe C₆ sur différents concentrations de l'acétophénone (0- 0,05 -0,1 et 0,2 M)

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Les deux mécanismes de réduction et d'oxydation de l'acétophénone sont illustrés dans les figures (36,37) :

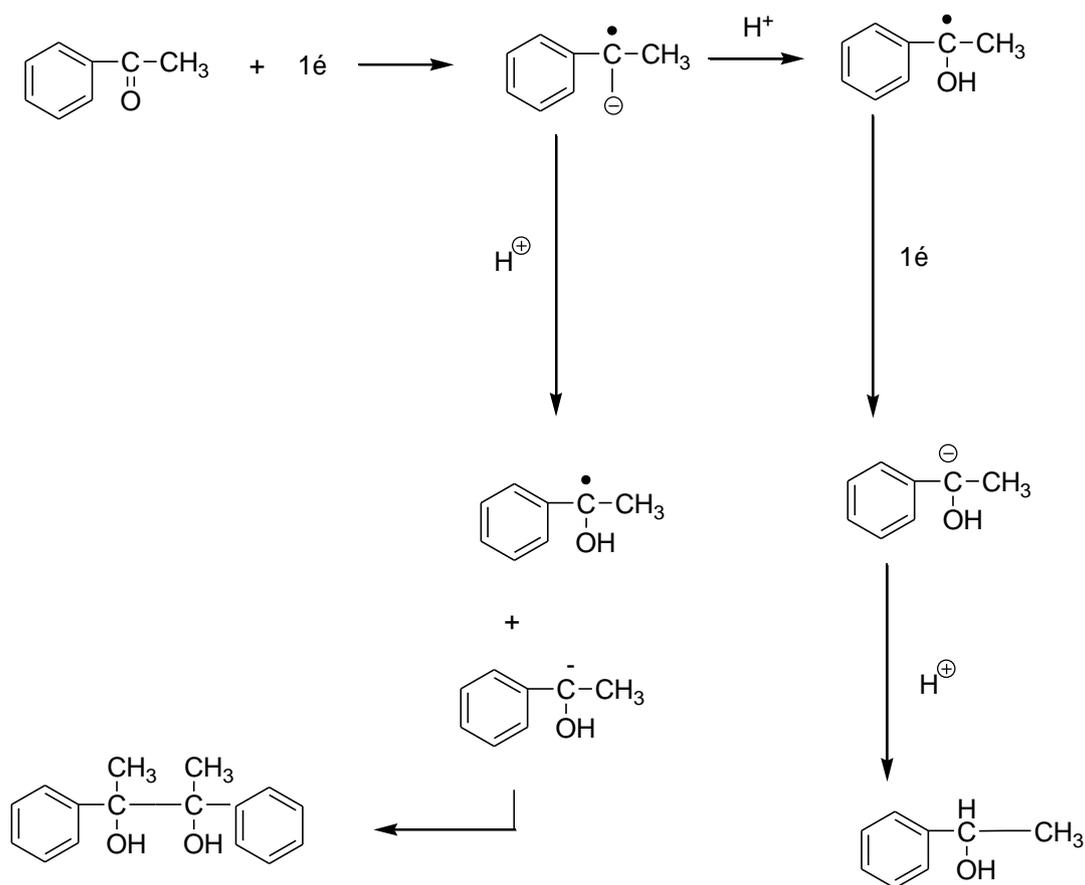


Figure 36 : Réduction de l'acétophénone par l'intermédiaire du couple redox Cu^{2+}/Cu

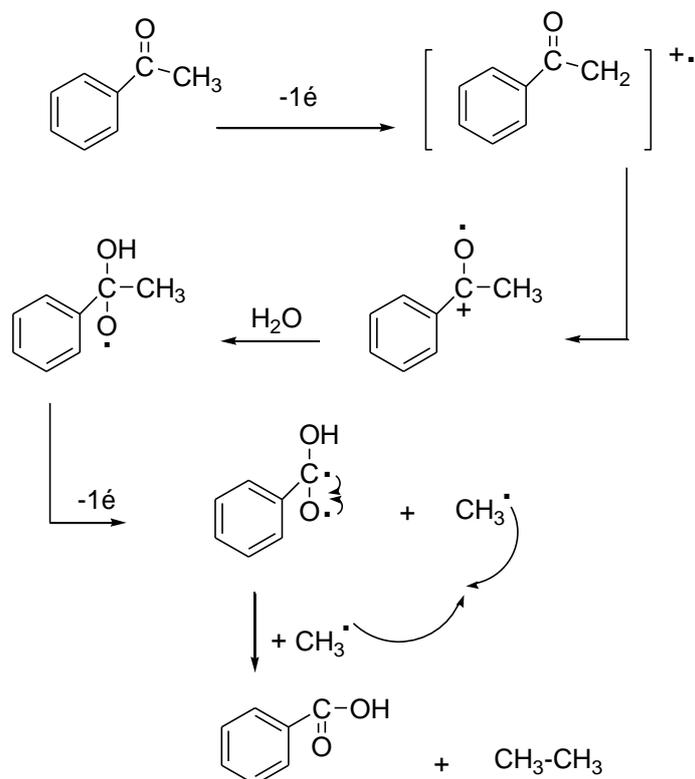


Figure 37: Oxidation de l'acétophénone par l'intermédiaire du couple Cu/Cu²⁺

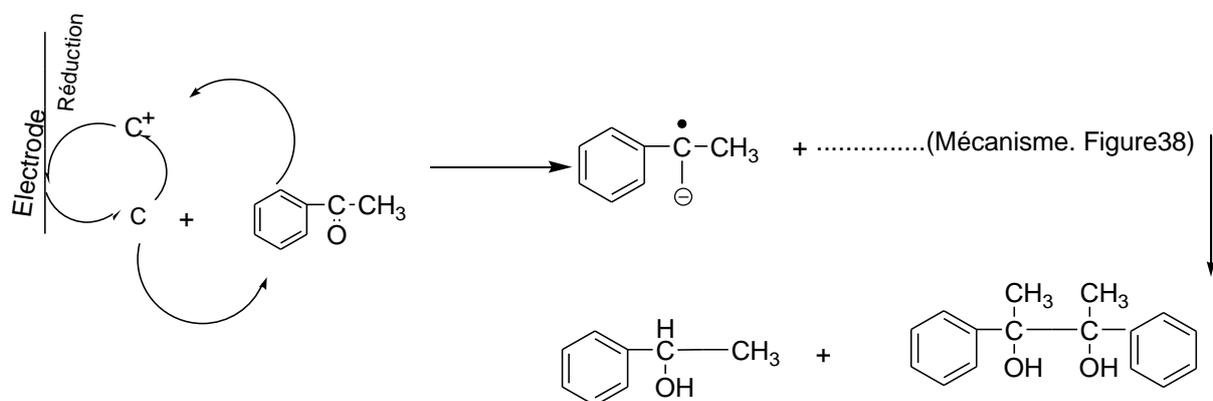


Figure 38: Mécanisme de réduction de substrat par le complexe (c)

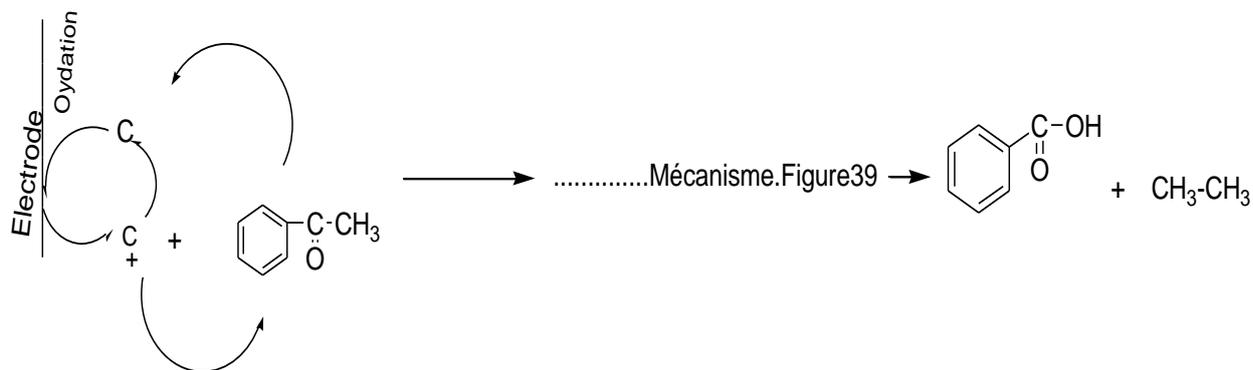


Figure 39: Mécanisme d'oxydation de substrat par le complexe (c)

Conclusion

Six ligands base de *schiff* ont été synthétisé par condensation du furfural avec trois amines linéaires et trois amines aromatiques.

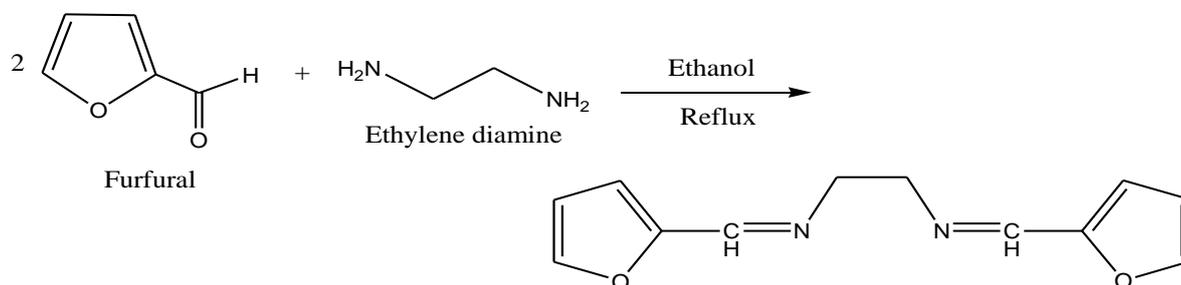
Après caractérisation les six complexes de cuivre ont été synthétisé et leurs paramètres physicochimiques (α, n, D) déterminés.

En fin les essais catalytique en présence de l'acétophénone comme substrat teste ont montré que seul les complexes $C_2C_4C_6$ possèdent une activité catalytique.

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Les six bases de *schiff* (**BS₁**, **BS₂**, **BS₃**, **BS₄**, **BS₅** et **BS₆**) synthétisés ont été caractérisé par le point de fusion, spectroscopies IR et UV-visible.

Base de Schiff 1: N, N'Bis (furaldehyde éthylène diamine) ou N, N'Bis (furylidène éthyle Amine)



Aspect et couleur : poudre noire

Point de fusion : 126°C

Rendement : 41%

Spectroscopie IR : $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1636,85 cm⁻¹

$\nu(\text{C}=\text{C})$ conjugué 1589,01 cm⁻¹

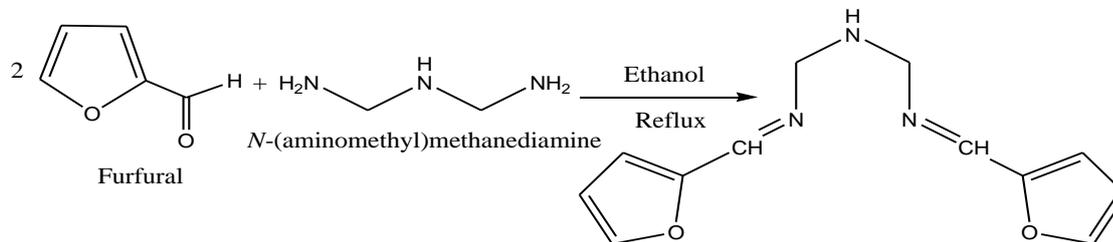
$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1009,33 cm⁻¹

Spectroscopie UV:

Le spectre Ultra violet de la première base de Schiff **BS₁** montre une bande d'absorption à $\lambda_{\text{max}} = 335\text{nm}$ qui correspond à la transition $n \rightarrow \pi^*$ de la fonction azométhine (C=N), en plus la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ du système aromatique est observée vers $\lambda_{\text{max}} = 256\text{nm}$

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Base de Schiff 2 : N, N'Bis (furaldehyde N-(aminométhyl)methanediamine)



Aspect et couleur : poudre noire

Point de fusion : 144°C

Rendement : 40%

Spectroscopie IR : $\nu(\text{C}=\text{N})$ $1639,63\text{cm}^{-1}$

$\nu(\text{C}=\text{C})$ conjugué 1540cm^{-1}

$\nu(\text{C}-\text{O})$ $1010,77\text{cm}^{-1}$

$\nu(\text{CH}_2)$ $2862,35\text{cm}^{-1}$ (s) et $2925,92\text{cm}^{-1}$ (as)

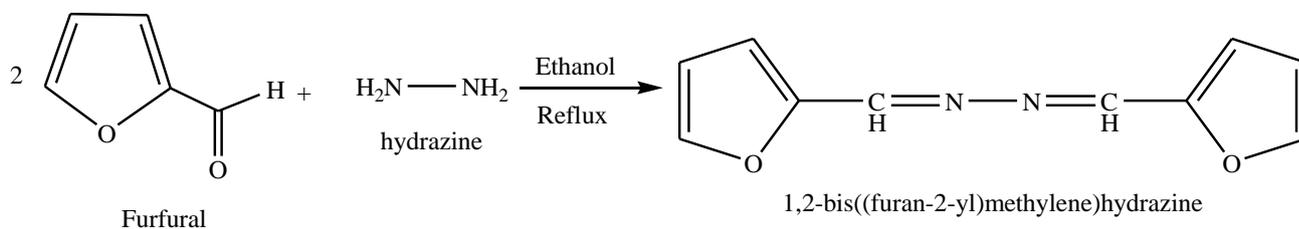
$\nu(\text{C}-\text{H})$ ar 3118cm^{-1}

Spectroscopie UV :

Le second ligand BS₂ présente une bande d'absorption vers $\lambda_{\text{max}} = 274\text{nm}$ associée à la fonction imine.

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Base de Schiff 3: N, N'Bis (furaldehyde hydrazine)



Aspect et couleur : poudre noire

Point de fusion : 142C°

Rendement : 37,5%

Spectroscopie IR : $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1669,82cm⁻¹

$\nu(\text{C}=\text{C})$ conjugué 1568,01 cm⁻¹ et 1633 et 1466 cm⁻¹

$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1077,07cm⁻¹

$\nu(\text{C}-\text{H})$ ar 3130,16cm⁻¹

Spectroscopie UV :

Même remarque relevée précédemment donc une transition de type $n \rightarrow \pi^*$ de la fonction imine vers $\lambda_{\text{max}} = 335\text{nm}$.

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Base de Schiff 4: N- furylidène aniline ou N-furaldéhyde aniline

Aspect et couleur : poudre jaune pale

Point de fusion : 112C°

Rendement : 42%

Spectroscopie IR : $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1674,34cm⁻¹

$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatique 1596,97 cm⁻¹ et 1497

$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1013cm⁻¹

$\nu(\text{C}-\text{H})$ aromatique 3122,36cm⁻¹

$\delta(\text{C}-\text{H})$ ar mono substitué (996 et 749cm⁻¹)

Spectroscopie UV :

Le spectre UV du BS₄ montre deux principaux bandes que l'on a attribue aux transitions

$n \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\text{max}} = 320$ nm attribué à la fonction (C=N)

$\pi \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\text{max}} = 270$ nm de système aromatique

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Base de Schiff 5: N-furylidène-p-nitroaniline ou N-furaldéhyde-p-nitroaniline

Aspect et couleur : poudre jaune

Point de fusion : 201C°

Rendement : 35,4%

Spectroscopie IR : $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1590,15cm⁻¹

$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatique 1555,1500 et 1453cm⁻¹

$\nu(\text{C}-\text{O})$ 1101cm⁻¹

$\nu(\text{C}-\text{H})$ aromatique 3063cm⁻¹

$\nu(\text{C}-\text{NO}_2)$ aromatique 1288,39 cm⁻¹ (Sym)

Spectroscopie UV :

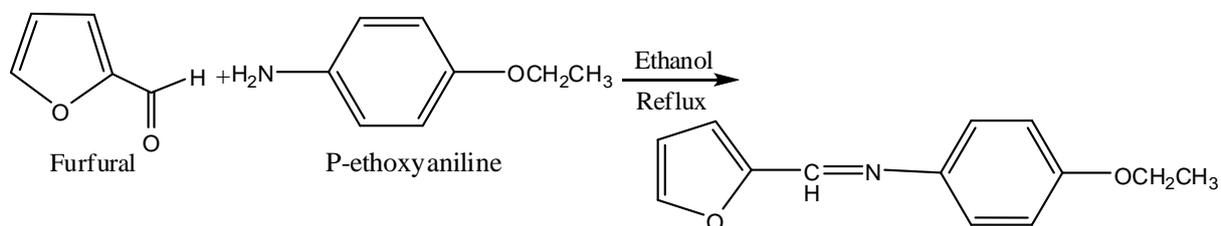
Similaire aux systèmes précédents deux bandes

$\pi \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\text{max}} = 275\text{nm}$ de système aromatique

$n \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\text{max}} = 350\text{nm}$ attribué à la fonction (C=N)

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Base de Schiff 6: N-furylidène-p-éthoxyaniline ou N-furaldéhyde-p-éthoxyaniline



Aspect et couleur : poudre maron

Point de fusion : 178C°

Rendement : 37,8%

Spectroscopie IR : $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1594cm⁻¹

$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatique 1501,1457cm⁻¹

$\nu(\text{C}-\text{O})$ arakyl 1244cm⁻¹

$\delta(\text{C}-\text{H})$ aromatique substitué en para 738cm⁻¹

$\lambda_{\text{max}}=340\text{nm}$ $n \rightarrow \pi^*$ attribué à la fonction (C=N)

$\lambda_{\text{max}}=286\text{nm}$ $A=0.68 \rightarrow$ (aromatique) $\pi \rightarrow \pi^*$

L'ensemble des données de caractérisation de toutes les bases de *schiff* obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 01 : analyse spectroscopique et caractérisation physiques des bases de *Schiff*

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

(Bs1, Bs2, Bs3, Bs4, Bs5, Bs6)

	BASE 1	BASE 2	BASE 3	BASE 4	BASE 5	BASE 6
Aspect et couleur	Poudre noire	Poudre noire	Poudre noire	Poudre jaune pale	Poudre jaune	Poudre maron
Point de fusion	126°C	144°C	142°C	112°C	201°C	178°C
Rendement	41%	40%	37,5%	45%	34,5%	37,8%
Spectroscopie IR	$\nu(\text{C}=\text{N})$ 1636,85 cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{N})$ 1639,63 cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{N})$ 1669,82 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{H})$ ar 3130,16 cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{N})$ 1674,34 cm^{-1} $\delta(\text{C}-\text{H})$ ar mono substitué (996 et 749 cm^{-1})	$\nu(\text{C}=\text{N})$ 1590,15 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatique 1555,1500 et 1453 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1101 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{H})$ aromatique 3063 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{NO}_2)$ aromatique 1288,39 cm^{-1} (Sym)	$\nu(\text{C}=\text{N})$ 1594 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatique 1501,1457 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{O})$ aralkyl 1244 cm^{-1} $\delta(\text{C}-\text{H})$ aromatique substitué en para 738 cm^{-1}
SPECTROSCOPIE UV	λ_{max} (nm)=256 A=2,614	λ_{max} (nm)=274 A=0,289	λ_{max} (nm)=335 A=0,454	λ_{max} (nm)=270 A=0,18	λ_{max} (nm)=275 A=0,987	λ_{max} (nm)=340 A=0,726

III-3 Synthèse des complexes de cuivre(II) :

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Les complexes de cuivre en générale sont peu citer en littérature notamment en catalyse. Pour cela nous nous somme proposés d'étudié la complexation du cuivre (II) par les ligands synthétisé.

III-3-1 Mode opératoire :

L'ensemble des complexes élaborés ont été synthétisé selon le mode opératoire suivant :

Dans un ballon tricol de 250ml, muni d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'un agitateur, sont dissous 5×10^{-4} moles de base de Schiff dans un minimum de méthanol. A cette solution, une quantité équimolaire de CuSO_4 préalablement dissous dans le minimum de méthanol est additionnée par petites quantités. Une fois l'addition terminée, le mélange est maintenu à reflux et sous agitation pendant environ 2 heures. Après refroidissement à température ambiante, le précipité est alors filtré puis purifié soit par recristallisation soit par lavage successifs avec de l'eau distillé et l'éthanol.

III-4 Résultats Et discussions :

Les différents complexes élaborés ont été caractérisasses par spectroscopie IR et UV-visible les résultats sont regroupés dans le **Tableau 02**.

Tableau 02: analyse spectroscopique et caractérisation physiques des six complexes élaborés

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

	Complexe 1	Complexe 2	Complexe 3	Complexe 4	Complexe 5	Complexe 6
Aspect et couleur	Poudre noire	Poudre noire	Poudre verte	Poudre noire	Poudre verte	Poudre noire
rendement	54,87%	64%	33,38%	63%	45%	60%
Spectroscopie IR	$\nu(\text{C=N})$ 1630 cm^{-1}	$\nu(\text{C=N})$ 1650 cm^{-1}	$\nu(\text{C=N})$ 1659,29 cm^{-1}	$\nu(\text{C=N})$ 1666,44 cm^{-1}	$\nu(\text{C=N})$ 1668,48 cm^{-1}	$\nu(\text{C=N})$ 1640 cm^{-1}
Spectroscopie Visible	λ_{max} (nm)=802 λ_{max} (nm)=940 A=0,079	λ_{max} (nm)=806 A=0,33	λ_{max} (nm)=785 A=0,25	λ_{max} (nm)=808 A=0,48	λ_{max} (nm)=806 A=0,529	λ_{max} (nm)=798 A=0,137

C1: {Cu (II), N, N'Bis (furaldehyde éthylène diamine)}

C2: {Cu (II), N,N'Bis(furaldehyde N-(aminomethyl)methanediamine)}

C3: {Cu (II), N,N'Bis(furaldehyde hydrazine)}

C4: {Cu (II), N- (furylidène aniline)}

C5: {Cu (II), N-furylidène-p-nitroaniline }

C6: {Cu (II), N-furylidène-p-éthoxyaniline }

III-4-1 Spectroscopie infrarouge des complexes :

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Les spectres IR des complexes enregistrés sont montrés sur les figures (54-59) annex. Parmi les bandes observées, les plus dignes d'être relevées sont celle correspondante aux vibrations azométhine (C=N), dont les fréquences sont reportées dans le tableau (02).

En effet, chacun des spectres représentés une bande forte et aigüe située 1630, 1650, 1659, 1666, 1669 et 1640 cm^{-1} respectivement pour les complexes C₁, C₂, C₃, C₄, C₅ C₆ caractérisant la fonction imine.

La translation subie par les fréquences de ces bandes dans les complexes par rapport aux mêmes bandes dans les ligands organiques, prouvent la participation de la fonction imine dans la coordination de l'ion métallique Cu(II). [118-120]

III-4-2 Spectroscopie UV visible des complexes :

Excepté le C₁ qui présente deux bandes la première située à 800nm et la deuxième aux environs de 900nm de l'ensemble des autres complexes de cuivre Cu(II), C₂, C₃, C₄, C₅, C₆ montrent la présence d'une bande aux environs de 800nm relative au Cu(II) indiquant une géométrie plan carrée au tour du Cu(II) voir le tableau (02).

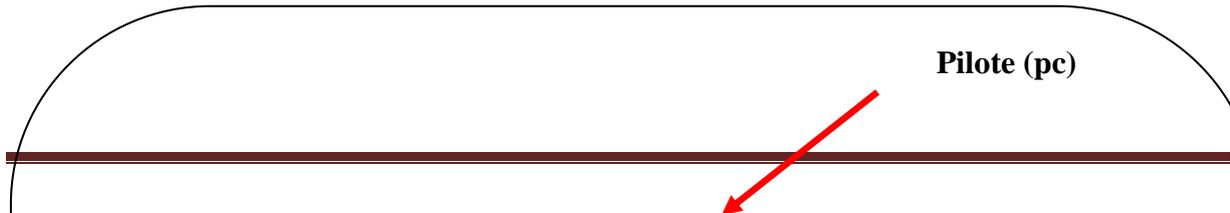
La présence de la bande d'absorption dans le visible indique bien la formation des complexes

III-5 Etude des complexes par voltamètre cyclique

III-5-1 Matériels et dispositif électrochimique utilisés :

Le système électrochimique que nous avons utilisé pour réaliser ce travail est composé de trois parties représentées dans la (figure 17) suivante :

- 1_ Potentiostat/ Galvanostat de type VSP marque BIO-LOGIC Software : EC-Lab V10.02
- 2_ Une cellule électrochimique en verre mono compartimentée.
- 3_ Un pilote du dispositif avec un micro ordinateur (PC) à l'aide d'un logiciel EC-Lab V10.02 conçu pour l'appareil Potentiostat/ Galvanostat.



Pilote (pc)

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

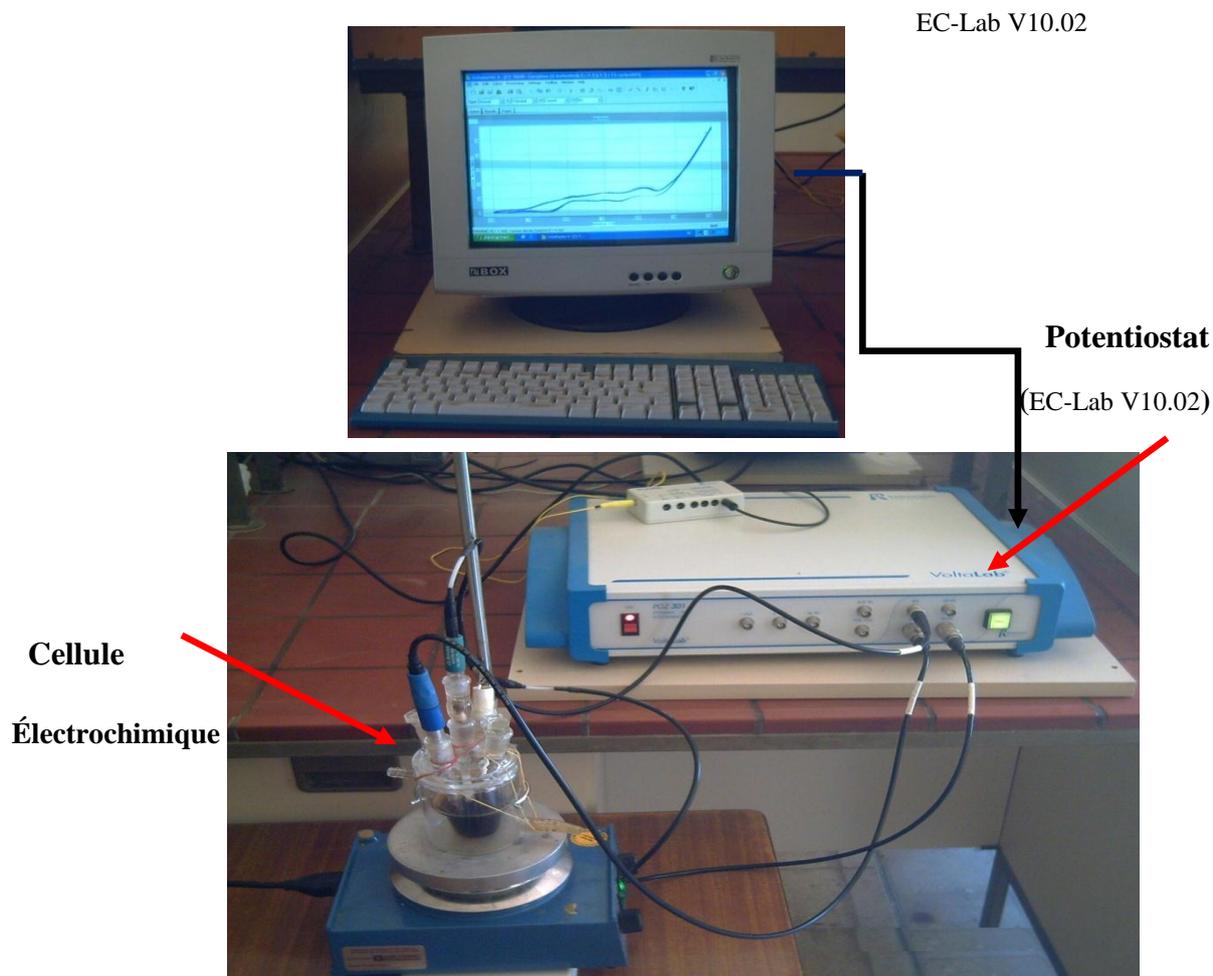


Figure 17: Dispositif électrochimique utilisé pour réaliser ce travail.



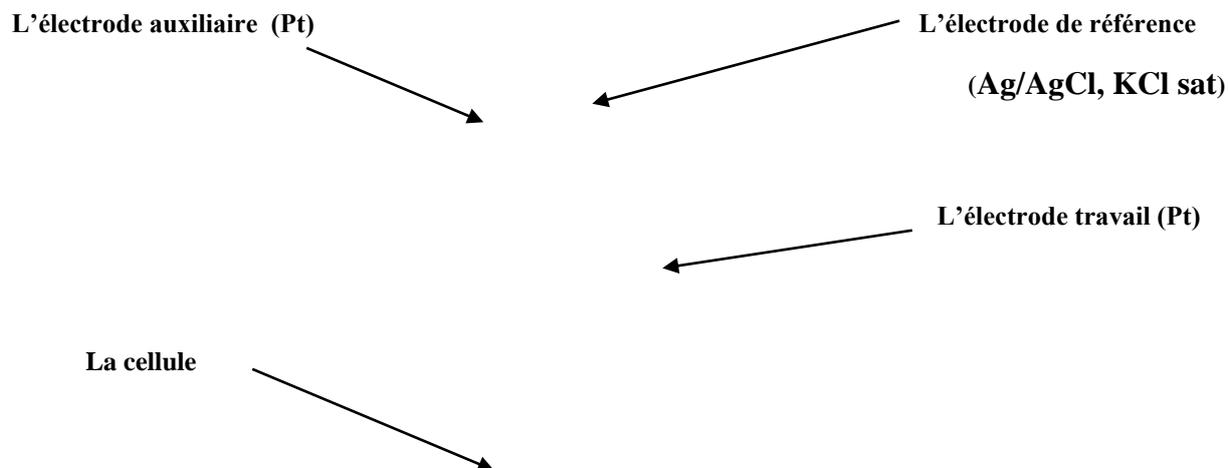


Figure 18 : la cellule électrochimique utilisée pour les essais de voltampérométrie.

III-5-2 Les conditions du travail :

L'étude des différentes bases de *Schiff* et leurs complexes par voltamétrie cyclique a été réalisée en milieu aqueux, en présence de Chlorure de potassium KCl

comme électrolyte support dans une cellule à trois électrodes :

- L'électrode de référence : Ag/AgCl saturée au KCl
- L'électrode de travail : Pt (élaborée au sein du laboratoire à l'aide d'un fil de platine de $S = 1\text{cm}^2$)
- L'électrode auxiliaire : Pt

III-6 Caractérisation des complexes par voltamétrie cyclique :

Les complexes ont été étudiés par voltamétrie cyclique, en milieu aqueux, sur une électrode de Platine. Une solution aqueuse de CuSO_4 a été étudiée au préalable à fin de comparer les potentiel redox du cuivre en milieux aqueux et lorsqu'il est complexé par des

ligands organiques. Les voltamogrammes obtenus sont représentés dans les Figures suivant :

Voltammogrammes du ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) :

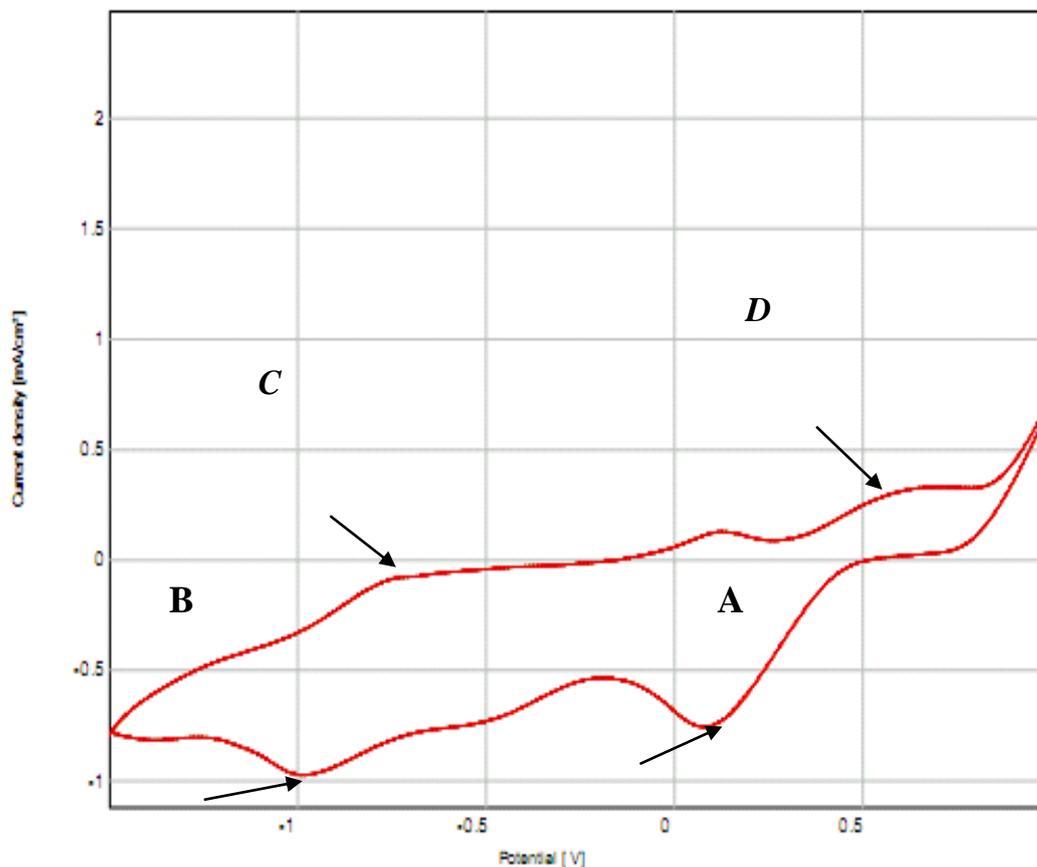


Figure 19: voltamétrie cyclique du métal ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) $1,25 \cdot 10^{-3}$ M sur électrode de platine, [TMACl (0.05M)] ; milieu aqueux $V=50(\text{mV/s})$

L'étude du voltammogramme montre l'existence de deux couples redox (tableau05) correspondant respectivement aux réactions (1,2).

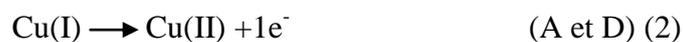


Tableau 03 : des différents potentiels redox du métal Cu

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

	A	B	C
E(v)	0.0826	-0.9921	-0.7027

III-7 Etude des Voltammogrammes des complexes C₁, C₂, C₃ (obtenus à partir de la condensation de diamine et le furfural) :

La même solution a été étudiée en présence des ligands obtenus a partir des amines linéaires par voltamétrie cyclique et les résultats sont illustrés dans la figure 20.

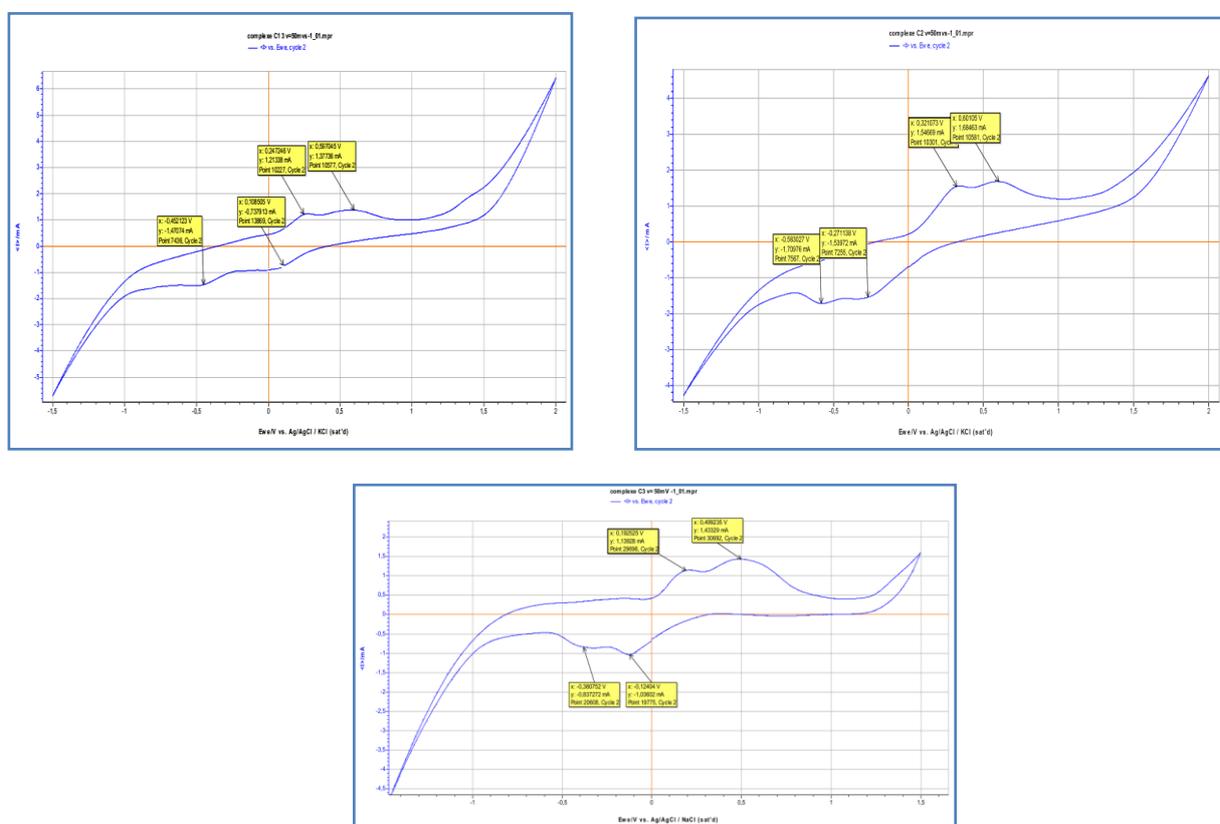


Figure 20: Voltamétrie cyclique des complexes C₁, C₂ et C₃ [1,25 .10⁻³M] sur électrode de platine, KCl (0.1M), en milieu aqueux V=50(mV/s)

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Dans le tableau suivant on regroupe l'ensemble des valeurs des intensités $I(\text{mA})$ et des potentiels des pics de différents complexes (C_1 à C_3).

Tableau 04 : les différents potentiels du complexe (C_1 à C_3)

		A	B	C	D
Metal	E(V)	0.0826	-0.9921	-0.7027	0.6132
C_1	E(V)	0,108505	-0,452123	0,247246	0,597045
	i (mA)	0,737913	-1,47074	1,21338	1,37736
C_2	E(V)	-0,2711	-0,5830	0,3210	0,6010
	i (mA)	-1,5397	-1,7097	1,5467	1,6846
C_3	E(V)	-0,1240	-0,3807	0,1925	0,4992
	i (mA)	-1,0360	-0,8375	1,1393	1,4333

Interprétation :

Comparé au potentiel redox du cuivre on remarque un déplacement vers les valeurs négatives de potentiel de réduction et vers les valeurs positive du potentiel d'oxydation.

Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature où le métal complexé par des ligands organique est plus difficile à oxyder ou à réduire. [06]

Excepté le complexe C_2 dont les voltamogrammes obtenus avec une vitesse de balayage de 50mv, montre une certaine réversibilité des deux couples redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, Cu^+/Cu^0 (A,B) (C,D). Les autres complexes C_1 et C_3 se caractérisent par des couples redox non réversibles. (Il est possible que le ligand organique soit oxydé à ce même potentiel conduisant ainsi un

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

transfert de charge plus important).

On remarque un déplacement du potentiel de réduction vers les valeurs négatives du premier couple redox dans l'ordre C_3, C_1, C_2 . Ce déplacement peut être expliqué par la stabilité du complexe grâce à la structure de ligand, rendant ainsi sa réduction plus difficile.

Le même déplacement est observé pour le deuxième couple redox on passant cette fois si du C_3, C_1, C_2 .

En effet, la structure du ligand Bs_3 confère une meilleure stabilité au complexe C_3 avec Cu^+ .

III-7-1 Etude de l'effet de la vitesse de balayage sur l'allure des voltamogrammes des complexes $C_1C_2C_3$:

Nous avons étudié l'influence de la vitesse de balayage sur le comportement des complexes C_1, C_2, C_3 dans les mêmes conditions en variant la vitesse de 10 à 100 mV/s. Les voltamogrammes obtenus sont représentés dans les figures (21, 22, 23).

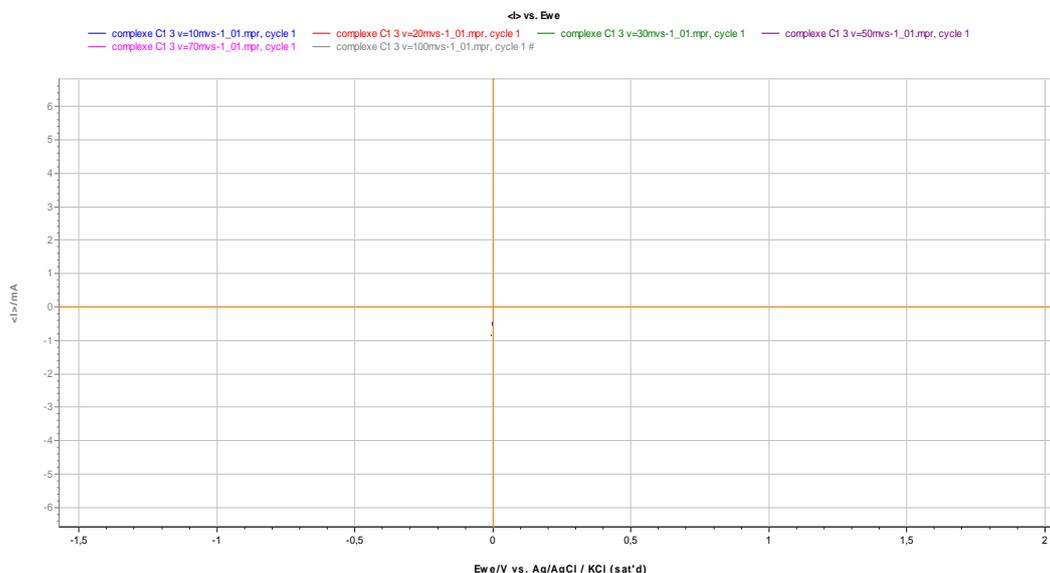


Figure 21: Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics pour des vitesses de 10, 20, 30, 50, 70, 100 (mV/s) Complexe C_1 .

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

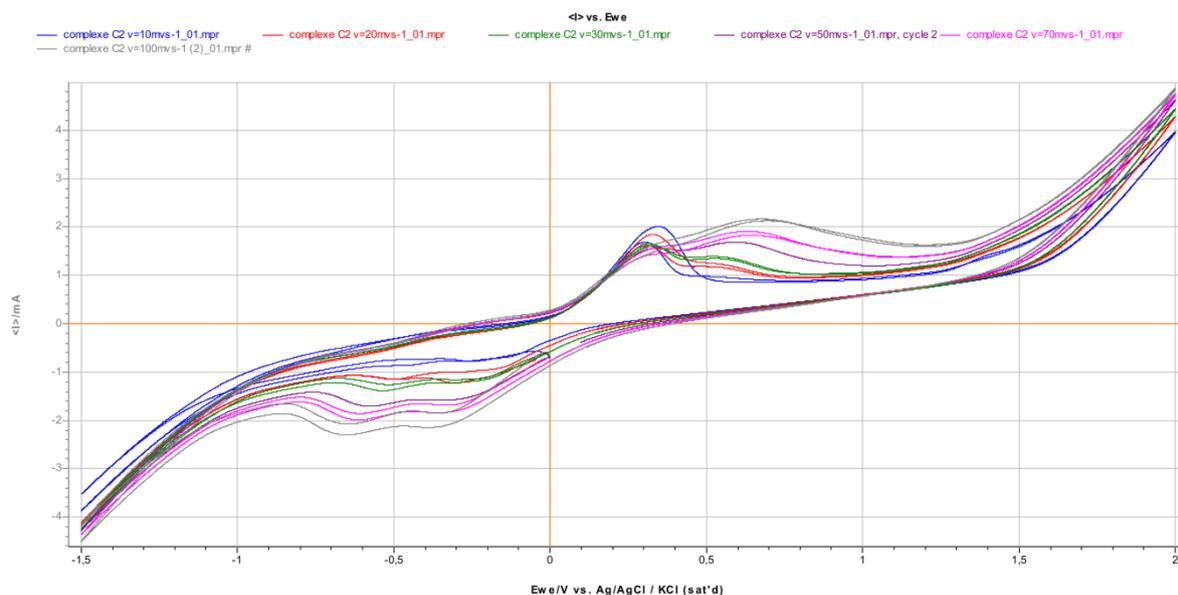


Figure 22 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics pour des vitesses de 10,20, 30, 50,70, 100 (mV/s) Complexe C₂.

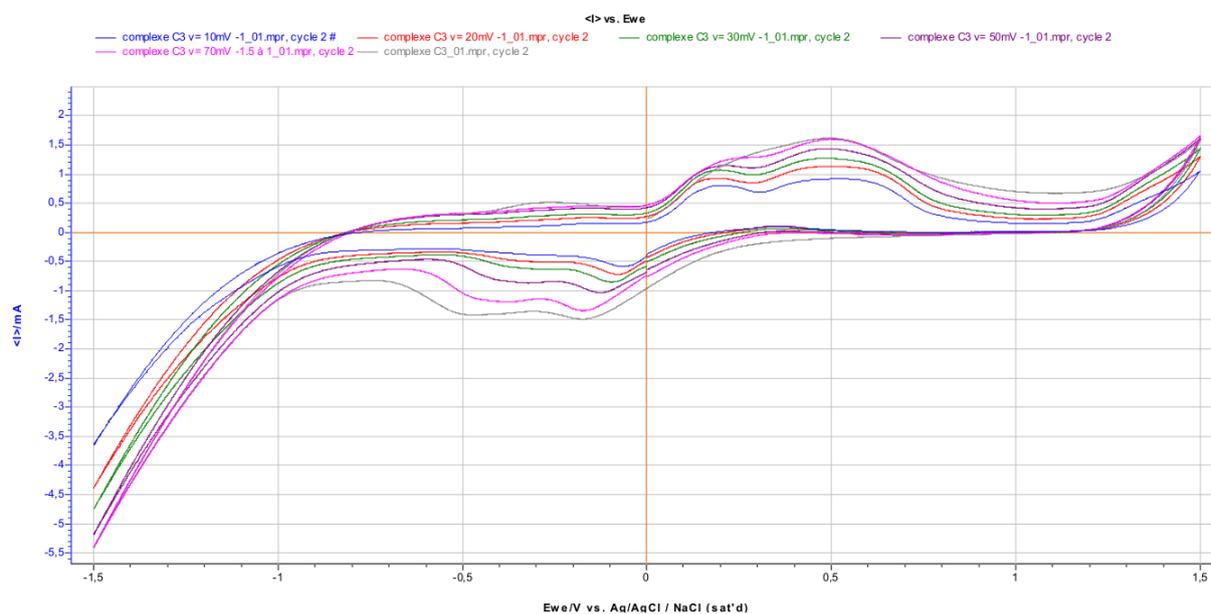


Figure 23 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics pour des vitesses de 10,20, 30, 50,70, 100 (mV/s) Complexe C₃.

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

D'une manière générale on augmentant la vitesse et quelques soit le complexe $C_1C_2C_3$ les potentiels restent quasi constants et les intensités augmentent.

Ce la s'explique par la cinétique d'oxydo- réduction du métal initial, quand la vitesse augmente on tend la réversibilité du système redox.

III-8 Etude des Voltamogrammes des complexes C_4 , C_5 , C_6 :

La même solution a été étudiée en présence des ligands obtenus a partir des amines aromatiques par voltamétrie cyclique et les résultats sont illustrés dans la **figure 24**.

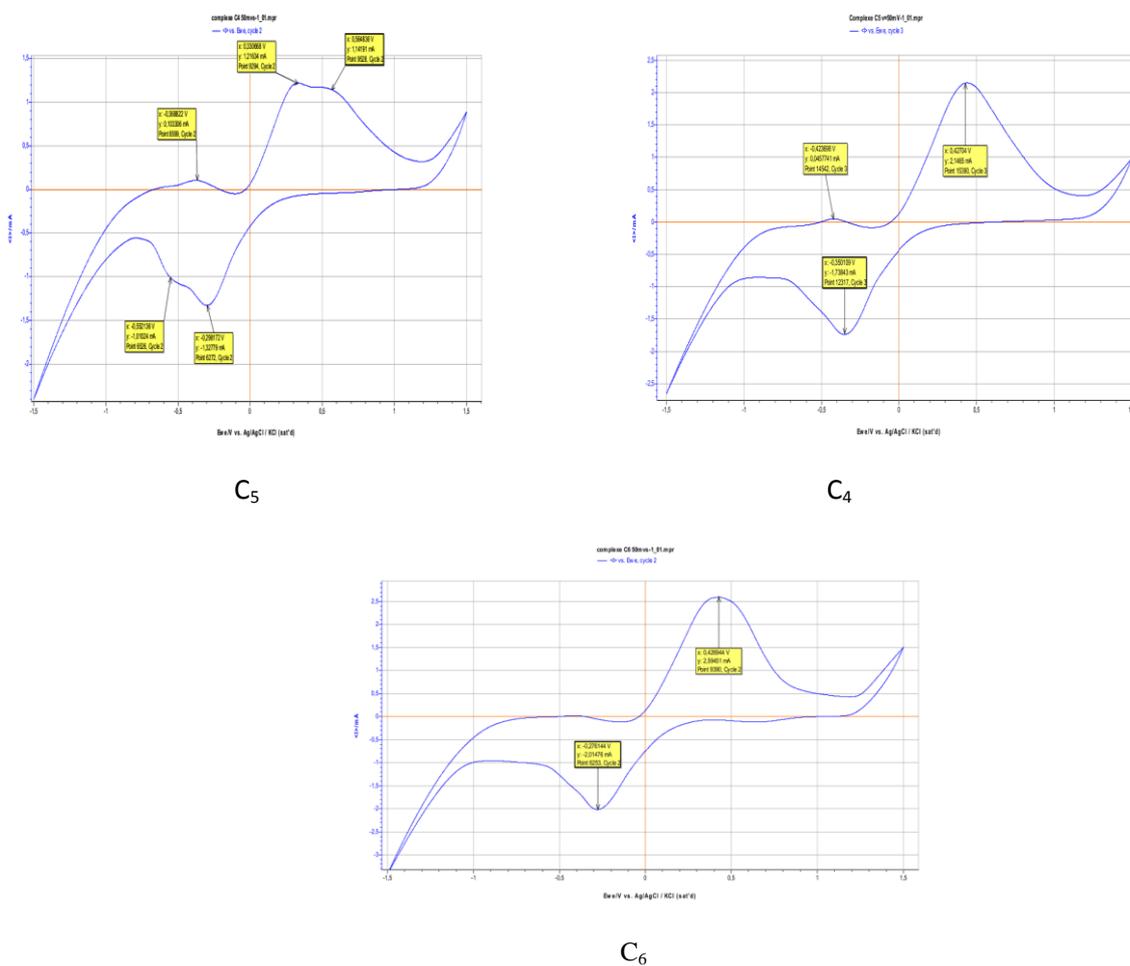


Figure 24: Voltamétrie cyclique des complexes C_4 , C_5 et C_6 [$1,25 \cdot 10^{-3} M$] sur électrode de platine, KCl (0.1M), en milieu aqueux $V=50(mV/s)$

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Dans le tableau suivant on regroupe l'ensemble des valeurs des intensités $I(\text{mA})$ et des potentiels des pics de différents complexes (C_4 à C_6) :

Tableau 05 : les différents potentiels du complexe (C_4 à C_6)

		A	B	C	D
Metal	E(v)	0.0826	-0.9921	-0.7027	0.6132
C4	E(V)	-0,2981	-0, 5521	0,3307	0,5648
	i (mA)	-1,3278	-0,0102	1,2163	1,1419
C5	E(V)	-0, 3501	0,4270	–	–
	i (mA)	-1,0457	2,1465	–	–
C6	E(V)	-0, 2761	0,4269	–	–
	i (mA)	-2,0147	2,5945	–	–

Les voltamogrammes des complexes C_5 C_6 montrent une seule vague de réduction et d'oxydation correspondant respectivement à la réaction $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ et Cu^+/Cu^0 , il est possible que la réaction de réduction $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ et la réaction d'oxydation $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^+$ soit rapide avec cette vitesse de balayage.

A l'instar des complexes $C_1C_2C_3$ on remarque un déplacement vers les valeurs négatives des potentiels de réduction.

Excepté le complexe C_4 dont les couples redox sont quasi réversibles ceux des complexes C_5 , C_6 sont non réversibles.

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

On remarque un déplacement du potentiel de réduction vers les valeurs négatives du premier couple redox respectivement C_4 , C_6 , C_5 . Ce déplacement peut être expliqué par la stabilité du complexe grâce à la structure de ligand, rendant ainsi sa réduction plus difficile.

Le même déplacement est observé pour le deuxième couple redox on passant cette fois si du C_6 , C_5 , C_4 .

III-8-1 Etude de l'effet de la vitesse de balayage sur l'allure des voltammogrammes des complexes $C_4C_5C_6$:

Nous avons étudié l'influence de la vitesse de balayage sur le comportement des trois complexes $C_4C_5C_6$ dans les mêmes conditions en variant la vitesse de 10 à 100 mV/s. Les voltammogrammes obtenus sont représentés dans les **figures (25, 26, 27)**.

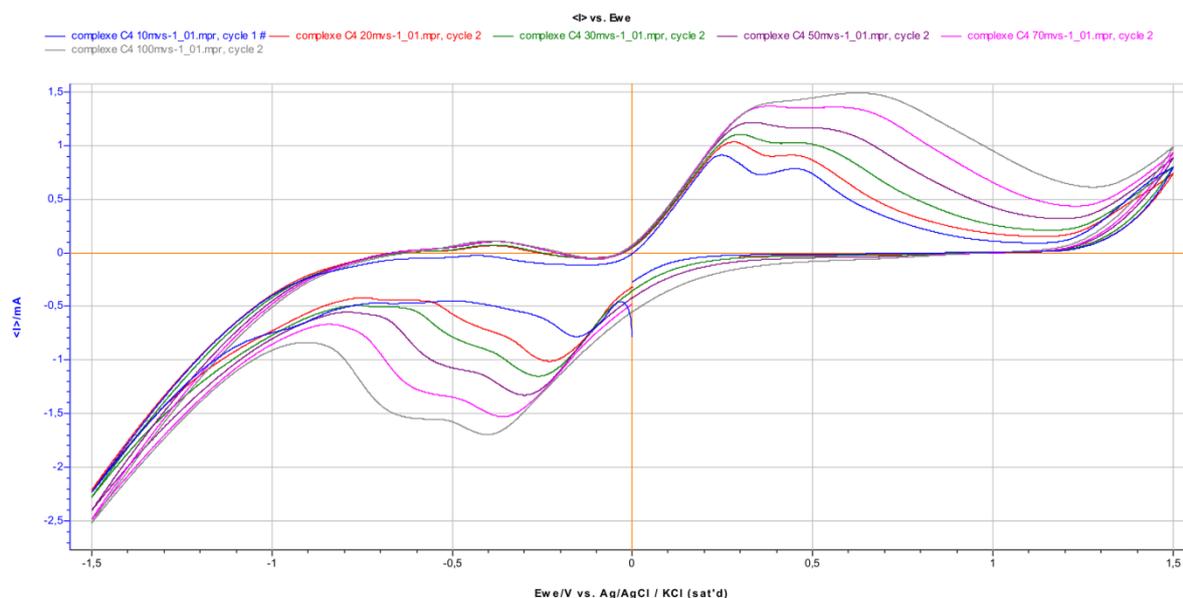


Figure 25 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics pour des vitesses de 10, 20, 30, 50, 70, 100 (mV/s) Complexe C_4 .

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

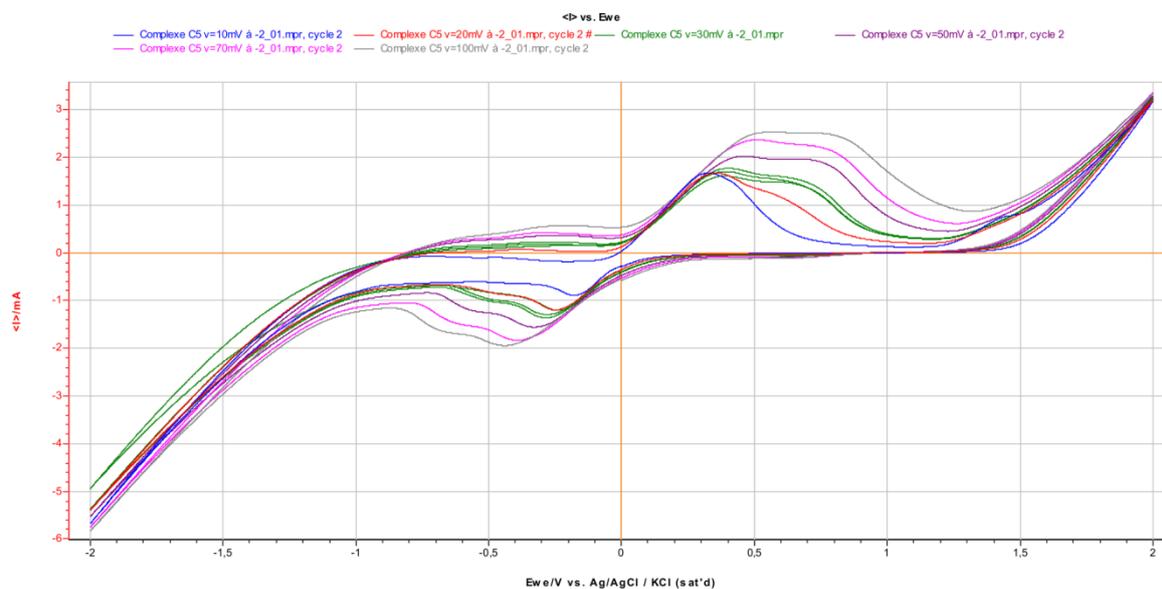


Figure 26 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics pour des vitesses de 10,20, 30, 50,70, 100 (mV/s) Complexe C₅.

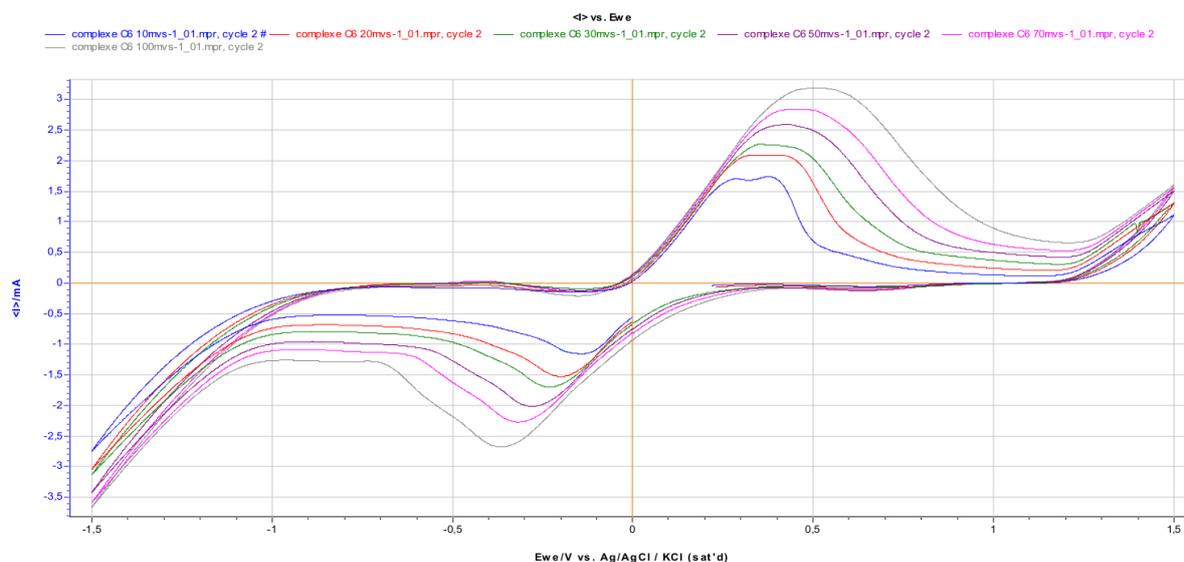


Figure 27: Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics pour des vitesses de 10,20, 30, 50,70, 100 (mV/s) Complexe C₆.

D'une manière générale on augmentant la vitesse et quelques soit le complexe C₄, C₅, C₆ les potentiels restent quasi constants et les intensités augmentent.

Ce la s'explique par la cinétique d'oxydo- réduction du métal initial, quand la vitesse augmente on tend la réversibilité du système redox.

III-9 Détermination des paramètres physico-chimiques des Complexes formés par voltametrie cyclique :

Cette étude va nous permettre de déterminer le nombre d'électron échangés lors des réactions redox, le coefficient de diffusion du substrat et enfin le coefficient de complexation (α). le complexe C₁ est étudié comme exemple pour calculer ces paramètres et l'ensemble des résultats des autre complexes sont rassemblés dans le tableau 10.

III-9-1 Calcul du nombre d'électrons échangés :

Le complexe (C₁) présente deux couples redox, nous avons calculé le nombre d'électrons échangés pour chaque couple par balayage à différents vitesses et plusieurs cycles

. L'équation : $\Delta E_{p50} = \frac{\Delta E_{p\text{ moy}}}{n}$ nous permet de calculer n par lecture les valeurs ΔE_p des différentes vitesses.

ΔE_{p50} : Différence de potentiel cathodique et anodique à vitesse (V= 50 mV).

$\Delta E_{p\text{ moy}}$: Moyenne potentielle cathodique et anodique.

n : Le nombre d'électrons échangés.

Avec $\Delta E_p = E_c - E_a$

$$\Delta E_{p\text{ moy}} = (\sum E_p) / \text{nombre des } E_p \Rightarrow n = \frac{\Delta E_{p\text{ moy}}}{\Delta E_{p50}}$$

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Tableau 06 : Les différents valeurs des E_a et E_c de la premier vague ($\text{Cu}^0 \leftarrow \text{Cu}^{+1}$) de C_1

Vitesse (mV/s)	E_a (V)	I_a (mA)	E_c (V)	I_c (mA)	ΔE_p
10	0,193041	0,905118	-0,489249	-0,884662	-0,68229
20	0,214882	0,944048	-0,403248	-1,20718	-0,61813
30	0,234571	1,07142	-0,435494	-1,33193	-0,670065
50	0,247246	1,21338	-0,452123	-1,47074	-0,699369
70	0,267374	1,38118	-0,49239	-1,58777	-0,759764
100	–	–	-0,495465	-2,04063	-0,495465

$$\Delta E_p \text{ moy} = -0,6541805 \text{ V} ; n = (-0,6541805 / -0,699369) = \mathbf{0,93538}$$

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Tableau 07: Les différentes valeurs des E_a et E_c deuxième vague ($\text{Cu}^{+1} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+2}$) de C_1

Vitesse (mV/s)	E_a (V)	I_a (mA)	E_c (V)	I_c (mA)	ΔE_p
10	0,550929	0,918622	-	-	-0,550929
20	0,590582	1,09908	0,124142	-0,412576	-0,46644
30	0,600498	1,17741	0,105184	-0,583352	-0,495314
50	0,597045	1,37736	0,108505	-0,737913	-0,48854
70	0,598291	1,57855	0,64568e-3	-1,11322	-0,597645
100	0,668034	1,43067	-0,0746894	-1,20805	-0,742723

$$\Delta E_{p \text{ moy}} = -0,5569; n = (-0,5569 / -0,48854) = 1,139$$

III-9-2 Calcul des coefficients de complexation du complexe C_1 :

Le coefficient de complexation (α_M) du cation M^{n+} par le ligand L est définis par le rapport de la concentration de la fraction non complexée du cation métallique sur la concentration totale de l'ion métallique sous toutes ses formes en solution (formes complexées et cations libres). En réalité il s'agit du taux de transfert des ligands vers le métal du complexe ; qui peut éventuellement s'exprimer en pourcentage.[104]

L'équation suivant nous permet du calculer ce coefficient.

$$\Delta E = \frac{0.058}{n} \log \alpha_M \dots\dots\dots \text{(II)}$$

$\Delta E = E_C - E_M$: la différence de potentiel entre le complexe et le métal

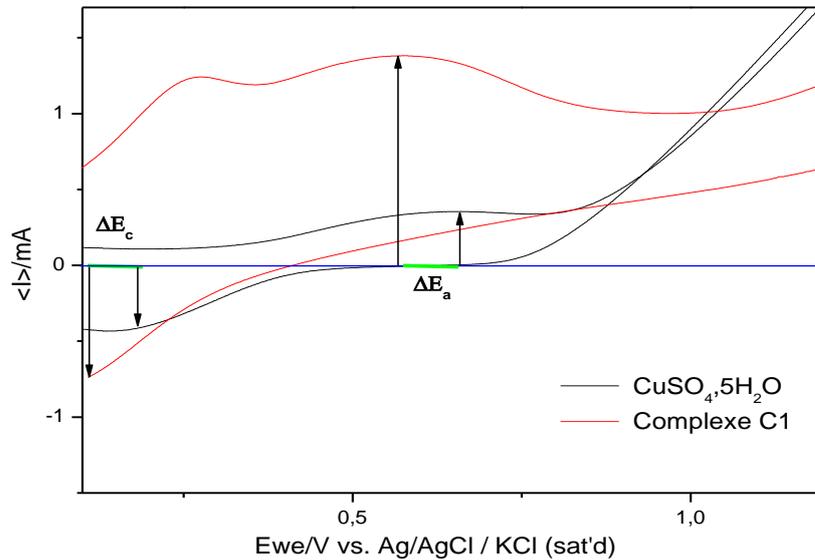


Figure 28: voltammogramme intensité en fonction du potentiel, a) Complexe (C₁),
 b) le métal CuSO₄, 5 H₂O ; vitesse de balayage v= 50mv/s, en milieu aqueux

De l'équation précédente on peut calculer les valeurs du coefficient de complexation anodique et cathodique.

Coefficient de complexation anodique, cathodique α_{Ma} et α_{Mc}

$$\Delta E_a = \frac{0,059}{n} \log \alpha_M \Rightarrow \log \alpha_{Ma} = \frac{n \Delta E_a}{0,059}$$

$$\alpha_{Ma} = 10^{\left(\frac{n \Delta E_a}{0,059}\right)}$$

$$E_a \text{ complexe} = 0,5970V \quad \Rightarrow \Delta E_a = -0,0162V$$

$$E_a \text{ Métal} = 0,6132V \quad \text{avec } n = 1 \text{ on calcul :}$$

$$\alpha_{Ma} = 10^{\left(\frac{-0,0162}{0,059}\right)} \Rightarrow \boxed{\alpha_{Ma} = 0,5256}$$

$$\Delta E_c = \frac{0,059}{n} \log \alpha_{Mc} \Rightarrow \log \alpha_{Mc} = \frac{n \Delta E_c}{0,059}$$

E_c complexe = 0,1085V

E_c Métal = 0,0826 V avec n = 1 on calcul :

$$\Rightarrow \Delta E_c = 0,0259V$$

$$\alpha_{Mc} = 10^{\left(\frac{0,0259}{0,059}\right)} \Rightarrow \boxed{\alpha_{Mc} = 0,2748}$$

III-9-3 Calcule du coefficient de diffusion cathodique et anodique D_{OX} , D_{Red} du complexe C_1 :

Le but du calcul du coefficient de diffusion D est de déterminer le type de contrôle qui limite le processus à un pic donné.

En a théoriquement la relation :

$$I_p = 0.27 n^{1.5} D^{0.5} C V^{1/2} \quad \dots\dots\dots (III)$$

n : le nombre d'électrons échangés.

D : le coefficient d'effusion de charge cm^2/s .

C : concentration du complexe (mol/L).

V : vitesse de balayage en mV/s

$$\text{En trace : } I_p = f(V^{1/2})$$

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

III-9-4 Calcul du coefficient de diffusion de charge D_{OX} et D_{red} de la premier vague (Cu^0/Cu^{+1}) de C_1 :

A partir des voltamogrammes on résume les résultats dans le tableau suivant :

Tableau 08: les résultats de l'intensité et la vitesse

Vitesse V (mV/s)	$V^{1/2}(\text{mV/s})^{1/2}$	$I_{pa}(\text{mA})$	$I_{pc}(\text{mA})$
10	3.1623	0,905118	0,884662
20	4.4721	0,944048	1,20718
30	5.4772	1,07142	1,33193
50	7.0710	1,21338	1,47074
70	8.3666	1,38118	1,58777
100	10	–	2,04063

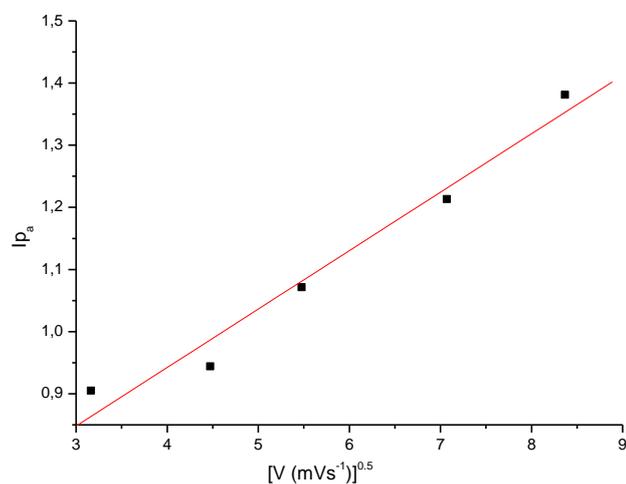


Figure 29 : Représente Les I_{pa} en fonction de la racine vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70 mV/s.

$$\text{Tang } \alpha = 0,27 n^{1.5} D^{0.5} C \text{ donc } \sqrt{D} = \frac{\tan g \alpha}{0,27 \times n^{1.5} C} \dots\dots(1) \text{ et}$$

$$D = \left[\frac{\tan g \alpha}{0,27 \times n^{1.5} C} \right]^2 \text{ ici } D = \left[\frac{0,09404 \times 10^{-3}}{0,27 \times 1^{1.5} \times 1,25 \times 10^{-3}} \right]^2 \Rightarrow D_{\text{OX1}} = 0,0776$$

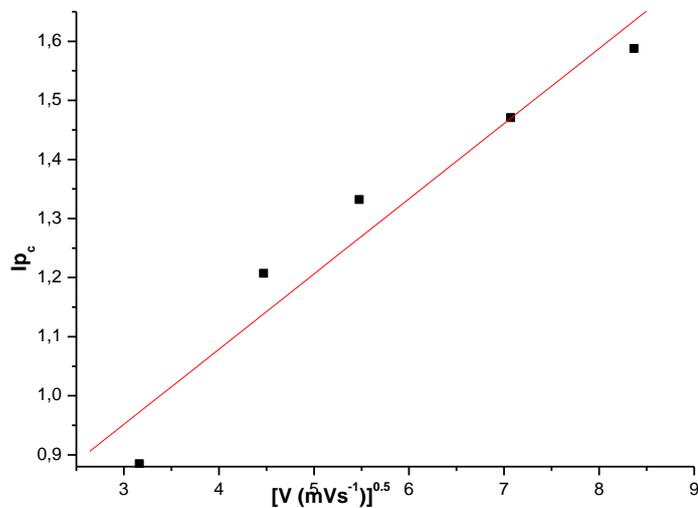


Figure 30 : représente I_pC en fonction de la racine vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70, 100 mV/s.

A partir du graphe représenté dans la figure 30 et la relation n°1 on trouve $D_{\text{RED1}} = 0,37712$

III-9-5 Calcul du coefficient de diffusion de charge D_{OX} et D_{red} de la deuxième vague ($\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^{+2}$) de C_1 :

A partir des voltamogrammes on résume les résultats dans le tableau suivant :

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Tableau 09: les résultats de l'intensité et la vitesse

Vitesse V (mV/s)	$V^{1/2}(\text{mV/s})^{1/2}$	$I_{p_a}(\text{mA})$	$I_{p_c}(\text{mA})$
10	3.1623	0,918622	–
20	4.4721	1,09908	0,412576
30	5.4772	1,17741	0,583352
50	7.0710	1,37736	0,737913
70	8.3666	1,57855	1,11322
100	10	1,43067	–

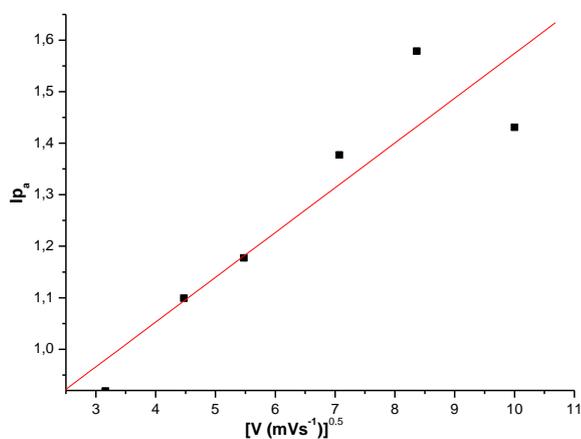


Figure 31 : Représente Les I_{p_a} en fonction de la racine vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70et 100 mV/s.

A partir du graphe représenté dans la figure 31 et la relation n°1 on trouve $D_{\text{Ox}_2}=0,066373$.

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

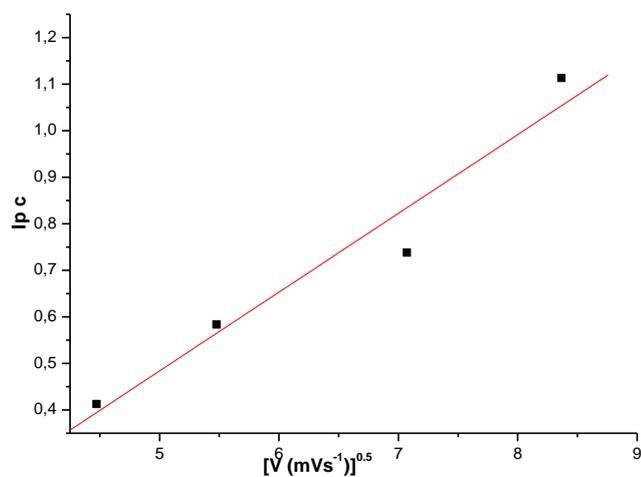


Figure 32: représente I_{pC} en fonction de la racine
vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70, 100 mV/s

A partir du graphe représenté dans la figure 32 et la relation n°1 on trouve $D_{RED2} = 0,251572$.

A l'instar du complexe C_1 nous avons calculé les paramètres physicochimique (n, α, D) des complexes C_2, C_3, C_4, C_5, C_6 (Annex) et les résultats sont regroupés dans le tableau 10:

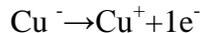
Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Tableau 10 : paramètres physicochimique des complexes C₁,C₂,C₃ ,C₄,C₅,C₆

	N1	N2	α_{Ma}	α_{Mc}	Dox1	Dox2	Dred1	Dred2
C1	0,93538	1,139	0,5256	0,2748	0,0776	0,066373	0,37712	0,251572
C2	0,8527	0,9927	0,945	8,86 10 ⁻⁷	0,004428	0,251870	0,575620	0,332937
C3	0,9501	0,9941	0,01169	0,276 10 ⁻³	0,0536	0,121104	0,165715	0,111328
C4	0,8802	0,9536	0,1264	3,13 10 ⁻⁷	0,042895	0,093626	0,22085	0,153617
C5	0,9536	0,8949	0,704 10 ⁻³	0,99 10 ⁻⁷	0,1502	0,473344	0,186035	0,17317
C6	0,9788	1,0043	6,956 10 ⁻⁴	7,29 10 ⁻⁷	0,18955	0,02742		0,433685

Interprétation des résultats :

Pour chaqu'un des complexes et pour les deux couples redox le nombre d'électrons échangés est égale à 1 ce qui confirme l'existence des demies réactions



Les valeurs de α obtenus pour tous les complexes montrent clairement l'influence de la structure de ligand sur le coefficient de complexation. En effet il passe de 0,5 pour le complexe C₁ obtenu a partir de l'amine linéaire à 710⁻⁴ pour le complexe C₆ obtenu a partir de l'amine aromatique.

Pour l'ensemble des complexes étudié les graphes $I_p=f(v)^{1/2}$ passant par l'origine sont linéaire, ce qui suggère que les réactions sont limitée par un processus de diffusion .

III-10 Etude de l'activité électrocatalytique des complexes C_2 , C_4 et C_6 :

L'activité catalytique des complexes à été largement évoquée dans la littérature notamment ceux du nickel, du manganèse et du cobalt. Peu de travaux mentionnent l'utilisation des complexes de cuivre dans des réactions catalytiques ou électrocatalytiques.

L'activité catalytique de l'ensemble des complexes de cuivre que nous avons synthétisé a été étudiée en milieu aqueux par voltamétrie cyclique avec l'acétophénone comme substrat.

Nous avons entrepris cette étude selon le mode opératoire suivant :

La réaction de l'acétophénone en milieu aqueux KCl(0,1M) en présence de différents complexes a été étudié par voltamétrie cyclique dans une cellule électrochimique de 70ml de volume avec 3 électrodes: (électrode de référence : Ag/AgCl saturée au KCl, électrode de travail : cathode Pt et électrode auxiliaire : anode Pt) à température ambiante .

Un premier balayage est réalisé avant l'ajout du substrat puis ce dernier est additionné progressivement, et on observe l'effet de la concentration de substrat sur l'intensité des couples redox

Les résultats de cette étude sont représentés dans les voltamogrammes (33, 34,35).

Le balayage de potentiel a été réalisé d'abord en absence puis par addition progressive de l'acétophénone avec une vitesse de 50(mV/s).

L'étude de ces voltamogrammes montre plusieurs points importants :

- Seules les complexes C_2, C_4, C_6 ont montré une activité catalytique vis-à-vis du substrat.
- Le complexe C_4 à montré une bonne activité catalytique en oxydation Cu(0)/Cu(I) étant donné que l'intensité du courant anodique augmente en fonction de la concentration de l'acétophénone.
- Contrairement au complexe C_4 , le complexe C_6 a montré une activité catalytique aussi bien en oxydation Cu(I)/Cu(II) qu'en réduction Cu(I)/Cu(0).

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

- Le complexe C_2 se distingue par rapport aux deux autres complexes par des intensités très faibles des couples redox du complexe, et une vague de dégagement d'hydrogène intense vers (0,962). Cette intensité augmente avec la concentration du substrat naissant sur l'électrode.
- À la lumière de ces résultats, il est probable que dans le cas du complexe C_4, C_6 , la réduction ou l'oxydation de substrat se fait à travers les complexes qui jouent le rôle de médiateurs alors que dans le cas du complexe C_2 la réaction se fait directement sur l'électrode de platine à travers l'hydrogène généré in situ.
- Le dégagement d'hydrogène est observé à -0,963 pour le complexe C_2 et à partir de -0,994 pour le complexe C_6 .

Complexe C_2 :

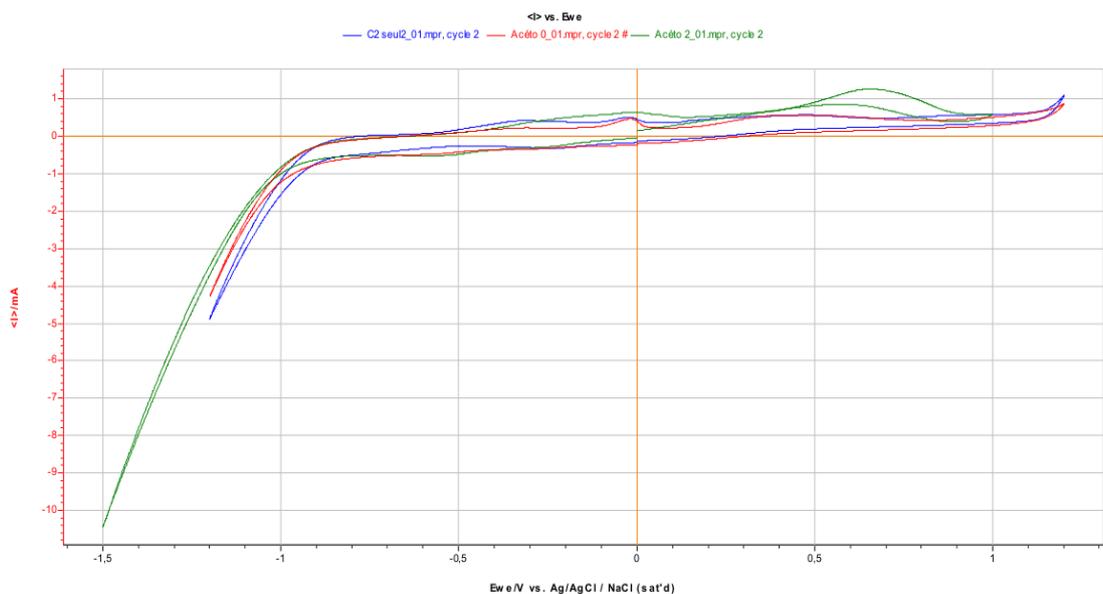


Figure 33: Etude électrocatalytique du complexe C_2 sur différentes concentrations de l'acétophénone (0- 0,1 et 0,2 M)

Complexe C4:

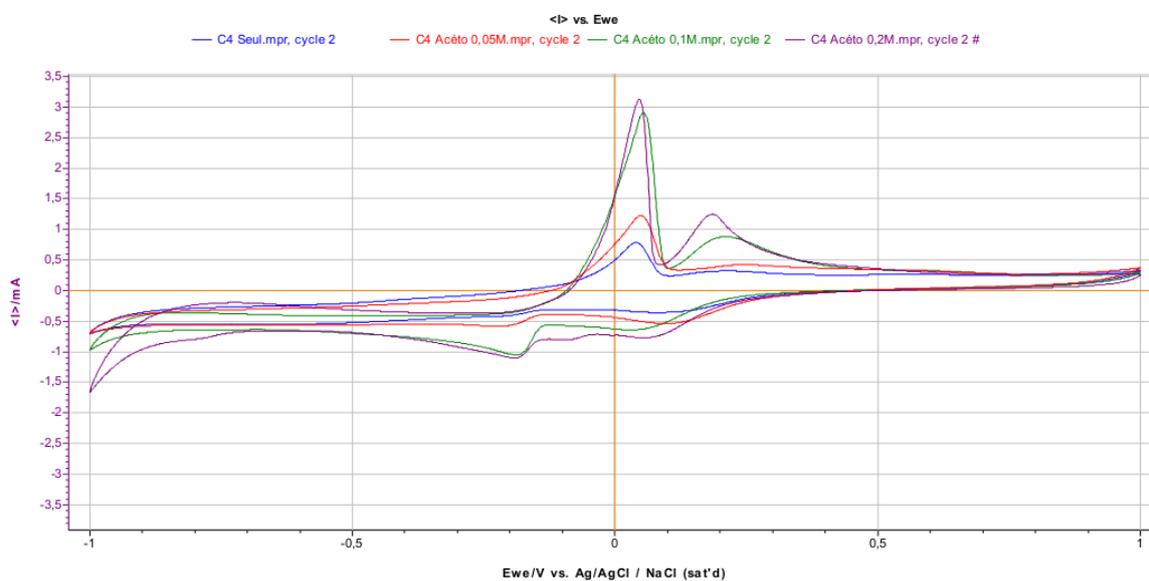


Figure 34 : Etude électrocatalytique du complexe C₄ sur différents concentrations de l'acétophénone (0- 0,05 -0,1 et 0,2 M)

Complexe C6 :

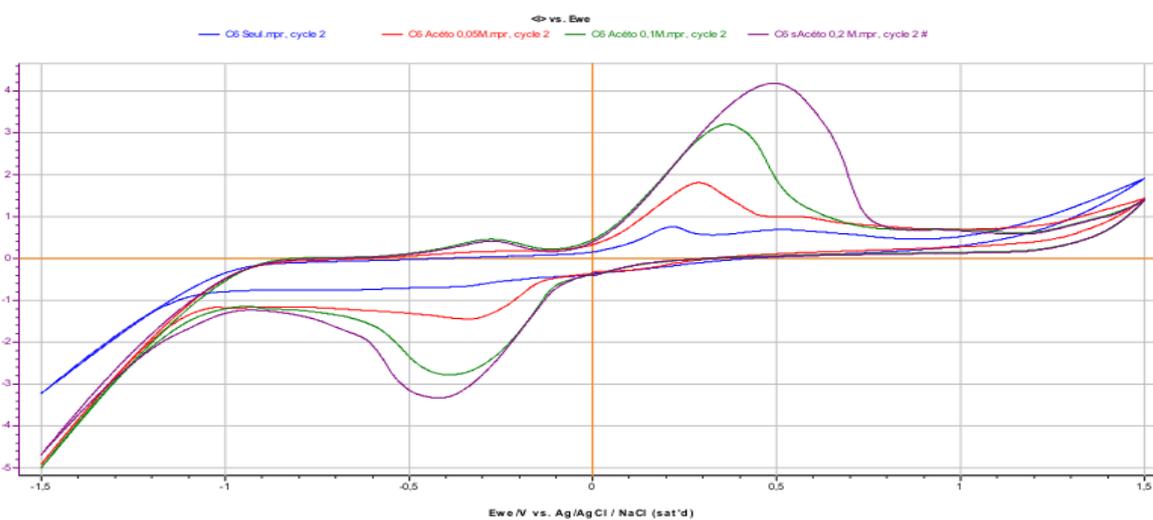


Figure 35 : Etude électrocatalytique du complexe C₆ sur différents concentrations de l'acétophénone (0- 0,05 -0,1 et 0,2 M)

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff bidentés, tétradentés et leurs complexes du Cu(II)

Les deux mécanismes de réduction et d'oxydation de l'acétophénone sont illustrés dans les figures (36,37) :

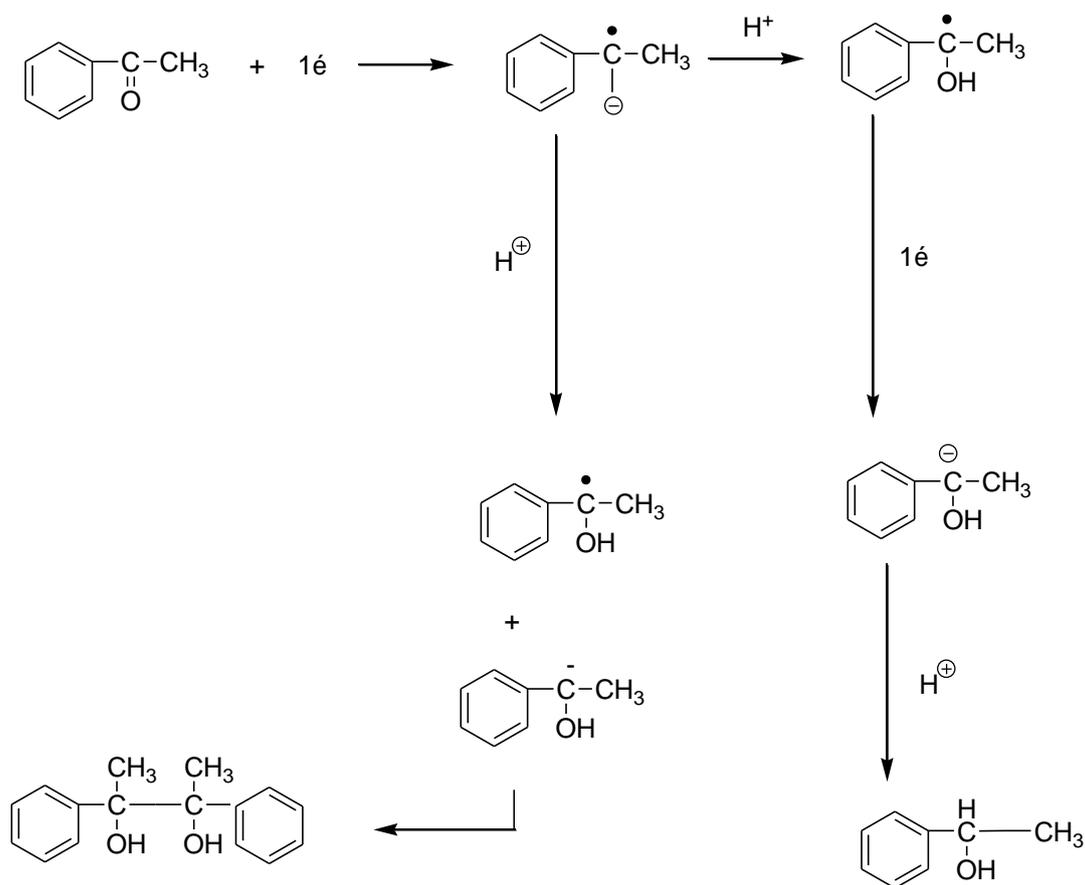


Figure 36 : Réduction de l'acétophénone par l'intermédiaire du couple redox Cu^{2+}/Cu

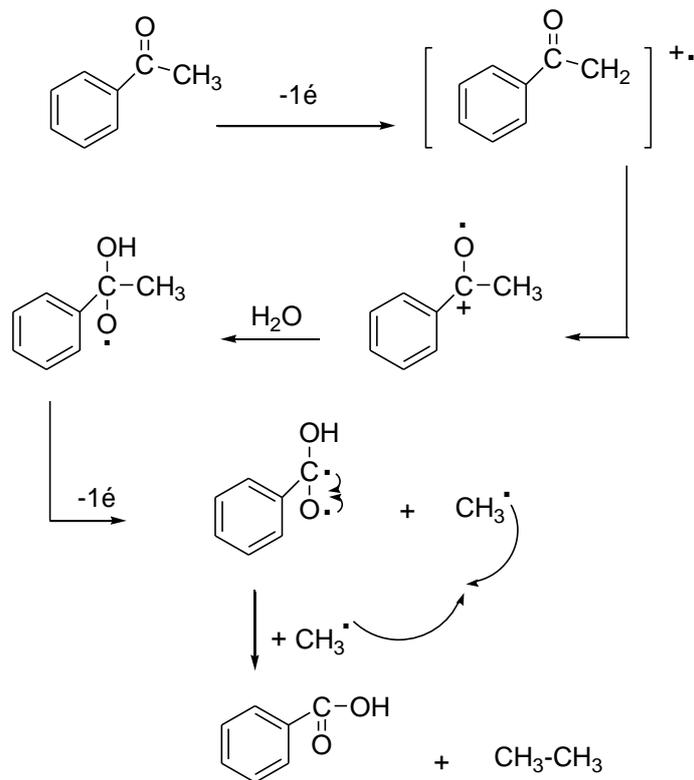


Figure 37: Oxydation de l'acétophénone par l'intermédiaire du couple Cu/Cu²⁺

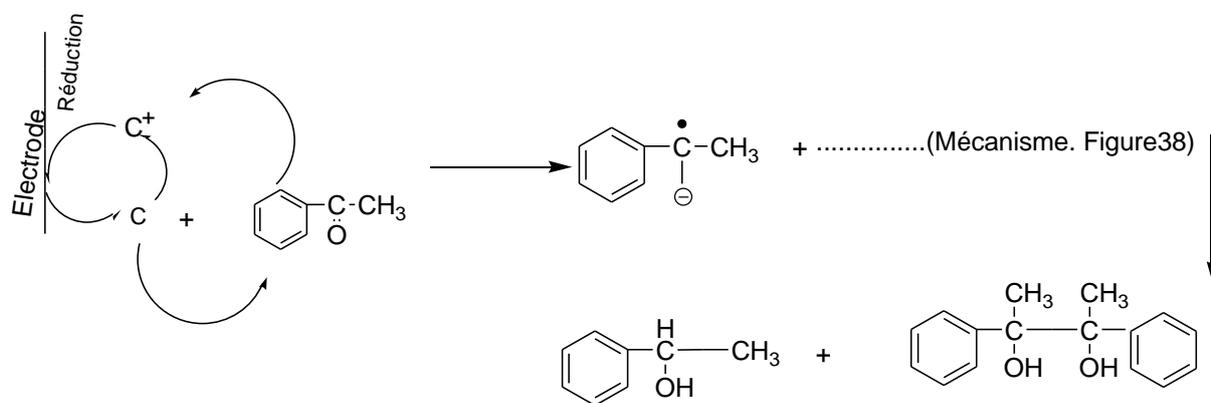


Figure 38: Mécanisme de réduction de substrat par le complexe (c)

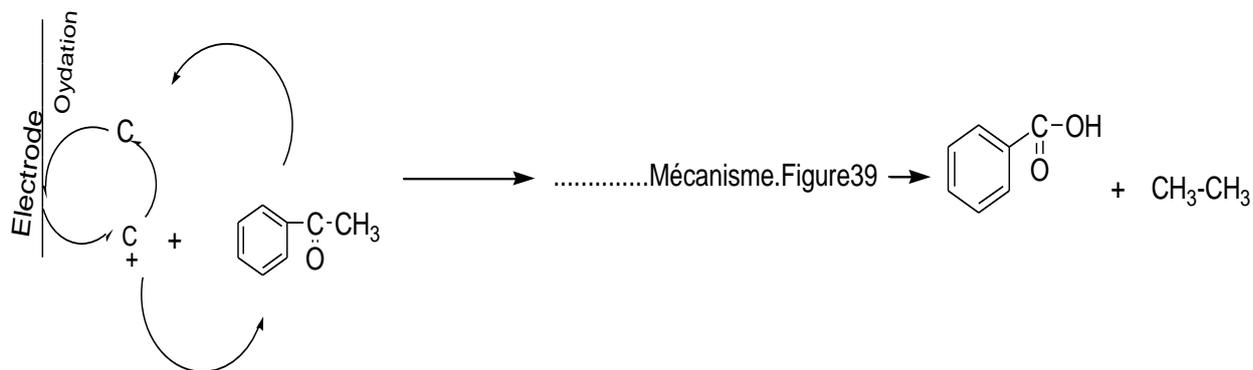


Figure 39: Mécanisme d'oxydation de substrat par le complexe (c)

Conclusion

Six ligands base de *schiff* ont été synthétisé par condensation du furfural avec trois amines linéaires et trois amines aromatiques.

Après caractérisation les six complexes de cuivre ont été synthétisé et leurs paramètres physicochimiques (α, n, D) déterminés.

En fin les essais catalytique en présence de l'acétophénone comme substrat teste ont montré que seul les complexes $C_2C_4C_6$ possèdent une activité catalytique.

Conclusion Général

L'objectif visé par ce travail est la synthèse de six ligands bases de Schiff : le N,N'Bis(furaldehyde éthylène diamine), le N,N'Bis(furaldehyde N-(aminométhyl)methanediamine), le N,N'Bis(furaldehyde hydrazine, le N-(furylidène aniline), le N-furylidène-p-nitroaniline, le N-furylidène-p-éthoxyaniline et leurs complexes de cuivre Cu(II) et l'étude par voltamétrie cyclique de ces ligands et leur complexes. Les résultats sont résumés dans ce qui suit :

En général la synthèse des bases de Schiff ainsi que leurs complexes de cuivre ont été réalisés avec de bons rendements.

La coordination du métal par le ligand a été mise en évidence par le déplacement de la bande d'absorption correspondante à la fonction azométhine (C=N) en IR.

L'étude par voltamétrie cyclique nous a permis de calculer le nombre des électrons échangés (n), les coefficients de complexation anodique (α_{Ma}) et cathodique (α_{Mc}), les coefficients de diffusion d'oxydation (D_{ox}) et de réduction (D_{Red}). A la lecture de ces valeurs on remarque que dans tous les cas le nombre d'électrons échangés $n \approx 1$ correspondent aux couples redox $Cu^+ \longrightarrow Cu^{2+} + 1e^-$ et $Cu^0 \longrightarrow Cu^+ + 1e^-$. A travers les valeurs de α_M et D on peut supposer que le transfert est diffusionnel.

L'étude de l'activité catalytique des différents complexes a montré que seuls les complexes C_2 , C_4 , C_6 sont électroactifs vis-à-vis du substrat. Le complexe **C4**: {Cu (II), N-(furylidène aniline)} à montré une bonne activité catalytique en oxydation Cu(0)/Cu(I), contrairement au complexe C_6 {Cu (II), N-furylidène-p-éthoxyaniline } qui a montré une activité catalytique aussi bien en oxydation Cu(I)/Cu(II) qu'en réduction Cu(I)/Cu(0).

Le complexe C_2 se distingue par rapport aux deux autres complexes par des intensités très faibles des couples redox du complexe, et une vague de dégagement d'hydrogène intense vers (0,962v). Cette intensité augmente avec la concentration du substrat.

A la lumière de ces résultats, il est probable que dans le cas du complexe C_4 , C_6 la réduction ou l'oxydation de substrat se fasse à travers les complexes qui jouent le rôle de médiateurs alors que dans le complexe C_2 la réaction se fait directement sur l'électrode de platine à travers l'hydrogène généré in situ.

Quelques perspectives :

- Etude de l'influence de la nature de métal utilisé sur la réaction catalytique.
- Utilisation des complexes en catalyse asymétrique.
- Utilisation des complexes comme catalyseur dans la synthèse des molécules plus élaborés

Bibliographie

- [01] C. A. Ferreira, S. C. Domenech, P. C. Lacaze, *J. Appl. Electrochem.*, 31 (2001) 49.
- [02] F. Beck, U. Barsch, R. Michaelis, *J. Electroanal. Chem.*, 351 (1993) 169.
- [03] D. West, E. Liberta and S. B. Padhye, *Coord. Chem. Rev.*, 123 (1993) 49.
- [04] G. Wilkinson, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press Oxford, 6 (1987) 494-495
- [05] Y. Haidye, A. Sylvestrene, *Coord. Chem. Rev.*, 99 (1990) 253.
- [06] Ali ALAAEDDINE ,Complexes Organométalliques des Groupes 3 et 13 :Applications en Chimie Fine et Catalyse de Polymérisation, L'UNIVERSITÉ DE RENNES,29 Février 2008.
- [07] S.R Salman , S .H . Shawkat and G.M.Alobaidi, *spectrosc.leff* ; 22(10) 1265(1989).
- [08] A. MSyami et M. Maurya, *Transitio Met*, 11,172 (1986).
- [09]D. G. KRISHNA, N. DEVANNA et K. B. CHANDARASEKHAN, *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 2, 341-354, 2011.
- [10]B. SRIKANTH, P. S. RAO, V. S. S. RAO, C. K. SASTRY et G. N. RAO, *J. Serb. Chem. Soc.* 74 (7) 745–754, 2009.
- [11] K. Mounika, B. Anupama, J. Praagathi, and C. Gyanakumari. *J. Sci. Res.* 2(3), 513-524 (2010).
- [12] S. Chirani, K. Diaf, A. Moulay, A. Mesli, N. Chafi, *Congrès National de Chimie M'sila. CNC1M.*, (2004) 61.
- [13] Y. Haidye, A. Sylvestrene, *Coord. Chem. Rev.*, 99 (1990) 253.
- [14] C. A. Surishan et P. K. Bhattacharya, *J. Mol. Catal.*, 130 (1978) 73-78.
- [15] J. F. LE MARECHL et B. NOWAK-LECHERQ, *La chimie expérimentale*, Dunod, Paris, 2000.
- [16] B. S. Tovrog, D. J. Kitko, and R. S. Dragom, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 5144 (1976).
- [17] Muhammad Aqeel Ashraf, Karamat Mahmood, Abdul Wajid . 2011 International Conference on Chemistry and Chemical Process. IPCBEE vol.10 (2011) © (2011) IACSIT Press, Singapore.
- [18] Hasnia Reffas, Tayeb Benabdallah, *Mohamed Hadj Youcef, and Hocine Ilikti, Study on the Cloud Point Extraction of Copper(II) from an Aqueous Sulfate Medium with N,N' Bis(salicylideneaminoethyl) amine Polydentate Schiff Base into a Nonionic Surfactant Phase.

- [19] H.Reffas, T. Benabdallah, M.Hadj Youcef and H. Ilikti, Extraction of Copper (II) from Sulphate Aqueous Medium with N,N - bis(2-hydroxy-1-naphthalideneaminoethylamine Polydentate Schiff Base in Aqueous Two phase Micellar Non Ionic Tenside Surf. Det.46 (2009) Surfactant, TS-110043–24.9.09 dk/ stm köthen,
- [20]M. Hadj Youcef, T. Benabdallah, H. Ilikti, and H. Reffas, Equilibrium Studies on the Synergic Liquid-Liquid Extraction Process of Copper(II) from Sulphate Media with Mixtures of some Bidentate Mono-Schiff Bases and Acyclic Polyether Non-ionic Surfactant in Chloroform, Solvent Extraction and Ion Exchange, vol. **26**, pp. 534-555 (2008).
- [21] A. Ourari, K. Ouari, G. M. Bouet, Transition Metal Chemistry, 31 (2006) 169-175.
- [22] C. Ouahaes, Chimie Organique, Edition OPU., (1988) 307-309.
- [23] C. Ji, Shannon E. Day, William C. Silvers, J. Electroanal. Chem., 622 (2008) 15-21.
- [24] F. Fauvarque, A. Jutand and M. Francois, *New Journal of Chemistry*, 99 (1990) 253-265
- [25] Y. Pengcai, Cheng-Yongsu, A. Wuxu, Bei-sheng kang, Ye-xiangtong, Han-qin liu and Sunjie, *Plyhedron*, 20 (2001) 657-662.
- [26] G. Schwarzenbach, H. Senn et G.Andergg helv, Chem. Acta., (1953) 3192.
- [27] C. A. Surishan et P. K. Bhattachrya, J. Mol. Catal., 130 (1978) 73-78.
- [28] C. Tran-Minch, les biocapteurs, Principes, constrictioin et applications, Paris, Masson, (1991).
- [29] M. Roche. J. Desbarres, A. Jard et D. Bauer, Chimie des solutions, (1935) 125.
- [30] H. REFFAS, *Mémoire de magister*, Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie des Complexes Métalliques, Département de Chimie, Université Mohamed Boudiaf, Oran, 2004.
- [31] V. PFEIFFER, B. LUBBER et T. TSUMAKI, *Ann.*, 503, 85, 1933.
- [32] M. GULLOTTI, A. PASINI, P. FANTUCCI, R. UGO et R. D. GILLARD, *Gazz.Chem.Ital.*, 102, 855, 1972
- [33] A. E.MARTELL, R. L. BELEFORD et M. CALVIN, *J. Inorg. Nucl.Chem.*, 5, 170 1958.
- [34] J. LEWIS, F. E. MABBS et H. J. WEIGOLD, *J. Chem. Soc. A*, 1699, 1968.
- [35] B. BOSNICH, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 627, 1968.
- [36] R. S. DOWNING, et F. L. URBACH, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5861, 1970.
- [37] K. S. MURRAY, A. M. VAN DER BERGEN et B. O. WEST, *Aust. J. Chem.*, 31, 203,

1978.

- [38] F. CALDERAZZO, C. FLORIANI, R. HENZI et F. L. EPLATTENIER, *J. Chem. Soc. A*, 1378, 1969.
- [39] W. M. COLMAN, R. K. BOGGESSO, J. W. HUGHES et L. T. TAYLOR, *Inorg. Chem.*, 20, 700, 1981.
- [40] Y. INADA, K. SUGIMOTO, K. OZU TSUMI, S. FUNATRASHI, *Inorg. Chem*, 33, 1875, 1994.
- [41] V. L. PECORANO, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 4, 1986.
- [42] G. DELL AMICO, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 2197, 1982.
- [43] S. COLMOTTI. *Inorg. Chem. Acta*, 85, 655, 1984.
- [44] H. MAHANTA, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 1971.
- [45] J. F. SHEU et H. H. WEI, *J. Chin. Chem. Soc.*, 36, 539, 1989.
- [46] A. YACOUTA-NOUR, *Thèse de Doctorat Es-Sciences physiques*, Université Abou-Bakr Belkaid, Tlemcen, Faculté des Sciences, Département de Chimie, 2001.
- [47] K. HASSAN, SADEGH et R. V. PARISHG, *Molécules*, 7,140-144, **2002**.
- [48] W. MAZUREK, K. J. BERRY, K. S. MURRAY, M. J. O'CONNOR, M. R. SNOW et A.G. WEDD, *Inorg. Chem.*, 21, 3071, 1982.
- [49] M. MIKURIA, T. SASAKI, A. ANJIKI, S. IKENOUE et T. TOKII, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 65 (2), 334, 1992.
- [50] A.J.Bard et L.R Faulkner, *Electrochimie, principes,méthode, et applications*, Masson, Paris1983,791,0
- [51] M. Hadj youcef, thèse du magistère, université des sciences et de la technologie d'Oron (USTO-MB) (2004)
- [52] RAPIN Pablo, Gramegna Morchio Andrea, *Biochimie*, Avril 2004.
- [53] ELECTROCHIMIE ORGANIQUE, Synthèses et Mécanismes (André TALLEC, Professeur à Université de Rennes I) ; D₆ -D₄-33 ; 1985.
- [54] Michel Latroche Valorisation de molécules plateformes biosourcées en synthèse Organique 2012 .

- [55] C Beau soleil, N. Bonnard, M. Falcy, D. Jargot Services technique et médicaux de l'Inrs édition 2010 .
- [56] Yu. S. Kudyakova, M. V. Goryaeva, Ya. V. Burgart, and V. I. Saloutin Russian Chemical Bulletin, Vol 59, 1753—1760, September, 2010.
- [57] Z. R. Valiullina, S. Gataullin, B. Ya. Tsirel'son, R. F. Valeev, and M. S. Miftakhov Russian Journal of Organic Chemistry, Vol. 48, 439–44, 2012
- [58] S. Prasada, R.K. Agarwala, b, and A. Kumar J. Iran. Chem. Soc., Vol. 8, 825-839 September 2011.
- [59] Nursan Sarı and Perihan Gurkan Transition Metal Chemistry 28, 687–693, 2003.
- [60] A. M. Syaml et M. Maurya, Transito Met, 11, 172 (1986).
- [61] Bard, A., J., Faulkner, L., R., 1980, Electrochemical Methods: fundamentals and Applications, Wiley, New York
- [62] M. Orlandi, B. Rindone, G. Molteni, P. Rummakkoc and G. Brunow Tetrahedron 57 371-378 (2001).
- [63] A. Ahmed Isse, M. Grazia Ferlin, A. Gennaro Journal of Electroanalytical Chemistry, 541 93- 101 (2003).
- [64] W. M. Coleman, R. K. Boggess, J.W. Hughes et L.T. Taylor, Inorg. Chem, 20, 700 (1981).
- [65] Ines Lippolda, Jana Becher, Dieter Klemm, Winfried Plassa, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 299 (2009) 12–17.
- [66] Van Leeuwen and Z. Freixa, Institut Catala d'Investigacio Quimica, Tarragona, Spain 2007
- [67] J. Bosset, B. Blanc, E. Plattner Analytica Chimica Acta, Volume 77, July 1975, Pages 171-182.
- [68] R. Gauguin Analytica Chimica Acta, Volume 18, 1958, Pages 29-39.
- [69] G. Cudey, L. Schuffenecker, J.B. Bourdet, J. Lozar Thermochemica Acta, Volume 67, Issue 1, 15 August 1983, Pages 1-15.

- [70]J. Corpel, F. Regnaud *Analytica Chimica Acta*, Volume 35, 1966, Pages 508-513.
- [71]B. Berlioz, J.J. Vallon *Analytica Chimica Acta*, Volume 183, 1986, Pages 67-74 .
- [72]P. Deschamps, Y. Bonnaire *Analytica Chimica Acta*, Volume 50, Issue 1, April 1970, Pages 117-134.
- [73]J.M. Gatez, E. Merciny, G. Duyckaerts *Analytica Chimica Acta*, Volume 84, Issue 2, July 1976, Pages 383-395.
- [74]J. Coursie *Analytica Chimica Acta*, Volume 10, 1954, Pages 265-272.
- [75]J.O. Bosset, B. Blanc, E. Plattner *Analytica Chimica Acta*, Volume 68, Issue 1, January 1974, Pages 161-175.
- [76]F.L. Hahn *Analytica Chimica Acta*, Volume 30, 1964, Pages 293-296.
- [77]Elisabeth Suet, Andre Laouenan *Talanta*, Volume 33, Issue 9, September 1986, Pages 721-727.
- [78]E. Merciny, J.M. Gatez, G. Duyckaerts *Analytica Chimica Acta*, Volume 86, October 1976, Pages 247-254.
- [79]G. Charlot et de Mmes C. Bertin et J. Badoz, R. Gauguin *Analytica Chimica Acta*, Volume 7, 1952, Pages 360-379.
- .
- [80]Colette Bertin *Analytica Chimica Acta*, Volume 5, 1951, Pages 1-26.
- [81]F.L. Hahn *Microchemical Journal*, Volume 6, Issue 4, December 1962, Pages 624-625.
- [82]J.O. Bosset, B. Blanc, E. Plattner *Analytica Chimica Acta*, Volume 67, Issue 2, December 1973, Pages 403-413.

[83]Francis Peter, Robert Rosset *Analytica Chimica Acta*, Volume 70, Issue 1, May 1974, Pages 149-156.

[84]M. Notin, J. Hertz *Journal of the Less Common Metals*, Volume 80, Issue 1, July 1981, Pages P1-P8.

[85]E Lati, C Dauphin, M Hamon *Analytica Chimica Acta*, Volume 254, Issues 1–2, 20 November 1991, Pages 89-94.

[86]J.-P. Cristol, B. Balint, B. Canaud, M.-F. Daurés *Néphrologie & Thérapeutique*, Volume 3, Supplement 2, 2007, Pages S104-S111.

[87]Michel Meyer, Romain Burgat, Sébastien Faure, Béatrice Batifol, Jean-Charles Hubinois, Hervé Chollet, Roger Guillard *Comptes Rendus Chimie*, Volume 10, Issues 10–11, October–November 2007, Pages 929-947.

[88]Jean-Paul Taglioni, Josette Fournier *Biochimie*, Volume 61, Issue 9, 7 January 1980, Pages 1055-1063.

[89]Yasuo Yoshimi, Takehisa Matsuda, Yoshitaka Itoh, Fukashi Ogata, Teruaki Katsube *Materials Science and Engineering: C*, Volume 5, Issue 2, December 1997, Pages 131-139.

[90]Embarek Bentouhami, Gilles M. Bouet, Jean Meullemeestre, François Vierling, Mustayeen A. Khan *Comptes Rendus Chimie*, Volume 7, Issue 5, May 2004, Pages 537-545.

[91]M. Becuwe, P. Rouge, C. Gervais, D. Cailleu, M. Courty, A. Dassonville-Klimpt, P. Sonnet, E. Baudrin *Comptes Rendus Chimie*, Volume 15, Issue 4, April 2012, Pages 290-297.

[92]G.J. Patriarche, J-M. Kauffmann, J-C. Vire *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, Volume 1, Issue 4, 1983, Pages 469-474.

[93]Jean-Louis Boitieux, Daniel Thomas, Gerard Desmet *Clinical Biochemistry*, Volume 17, Issue 3, June 1984, Pages 151-156.

[94]G. Duyckaerts *Analytica Chimica Acta*, Volume 5, 1951, Pages 233-237.

- [95]J. Talarmin, M. L'Her, J. Courtot-Coupez *Electrochimica Acta*, Volume 26, Issue 11, November 1981, Pages 1685-1690.
- [96]P. Bocage, D. Ferry, G. Picard *Electrochimica Acta*, Volume 36, Issue 1, 1991, Pages 155-162
Analytica Chimica Acta, Volume 64, Issue 3, May 1973, Pages 409-415.
- [97]M.K. Pápay, K. Tóth, V. Izvekov, E. Pungor *Comptes Rendus Chimie*, Volume 15, Issue 4, April 2012, Pages 290-297.
- [98]M. Becuwe, P. Rouge, C. Gervais, D. Cailleu, M. Courty, A. Dassonville-Klimpt, P. Sonnet, E. Baudrin *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1959), Volume 1, Issue 4, May 1960, Page A23.
- [99]Tallec André, *électrochimie organique*, Masson, paris 195(1985)
- [100] H. Matsuda et Y. Ayabe, *électrochimie organique* (1983)
- [101] Technique Ingénierie par (FETHI BEDIOUI) Docteur ès sciences, Directeur de recherche au CNRS
- [102] A.J.Bard et L.R Faulkner, *Electrochimie, principes, méthode, et applications*, Masson, Paris 1983, 791.
- [103] Travaux Pratique de Chimie Analytique / Chimistes et Biochimistes 2004/2005.
- [104] BEDIOUI (F.). – Étude électrochimique de complexes de métaux de transition (bases de Schiff et porphyrines) en solution et sous forme d'électrodes modifiées. Application à la Catalyse électroassistée de réactions organiques. Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques Université Pierre et Marie Curie (ParisVI), 1986.
- [105] Dariusz Matoga , Janusz Szklarzewicz, Wojciech Nitek , Faculty of Chemistry Poland *Polyhedron* 36 (2012) 120–126.
- [106] Amel Ghames a, Tahar Douadi a, Djahida Haffar a, Salah Chafaa a, Magali Allain b, Mustayeen A. Khan c, Gilles M. Bouet c, *Polyhedron* 25 (2006) 3201–3208 2006
- [107] Soraia Meghdadi a, Kurt Mereiter b, Vratislav Langer c, Ahmad Amiri a, Roghayeh Sadeghi Erami a, Alshima'a A. Massoud c, Mehdi Amirnasr a, *Inorganica Chimica Acta* 385 31–38 2012.
- [108] M. Revenga-Parra, Encarnacion Lorenzo, Félix Pariente, *Sensors and Actuators B*,

130 (2007) 730-738.

- [109] S. Ozalp-Yaman, Veli T. Kasumov, Ahmet M. Onal, *Polyhedron*, 24 (2005) 1821–1828.
- [110] P. Pietikainen, Anssi Haikarainen, *J. Mol. Catal.*, 180 (2002) 59-65
- [111] D. M. Boghei, Sajjd Mohebi, *J. Mol. Catal.*, 179 (2002) 41-51.
- [112] A. Ourari, et J. C. Moutet, *Electrochimica Acta*, 42 (1997) 2525-2531.
- [113] Youcef Zidane a,c,d, Ali Ourari d, Thierry Bataille b,c, Philippe Hapiot b,c, Didier Hauchard a,c, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 641 (2010) 64–70.
- [114] Ali Ouraria, Mostefa Khelafia, Djouhra Aggouna, Anny Jutandb, Christian Amatoreb *Electrochimica Acta* 75 (2012) 366–370.
- [115] J. Losada, I. Del Peso, L. Beyer, *J. Electroanal. Chem.*, 447 (1998) 147-154.
- [116] Sylvie Chardon-Noblat , Aymeric Pellissier, Garth Cripps, Alain Deronzier , *Journal of Electroanalytical Chemistry* 597 (2006) 28–38
- [117] Abdel Hakim thèse de majister, université de MOHAMED BOUDIAF M'SILA
- [118] H. Schiff, *Ann Chem* ; 131, 118 (1864).
- [119] M.M. ABDEL-ZAHER, *J. Chimie. Chem. Soc* ; 48, 153 (2001)
- [120] KHOUBA ZOULIKH ; «Synthèse et étude en solution et à l'état solide de bases de schiff penta dentées et de leur complexes avec Ni(II), Cu>>(II), et I₂ >> thèse de magister, spécialité : chimie industrielle, option chimie et électrochimie des complexes organiques, USTO-MB, promotion 2004.

ANNEX

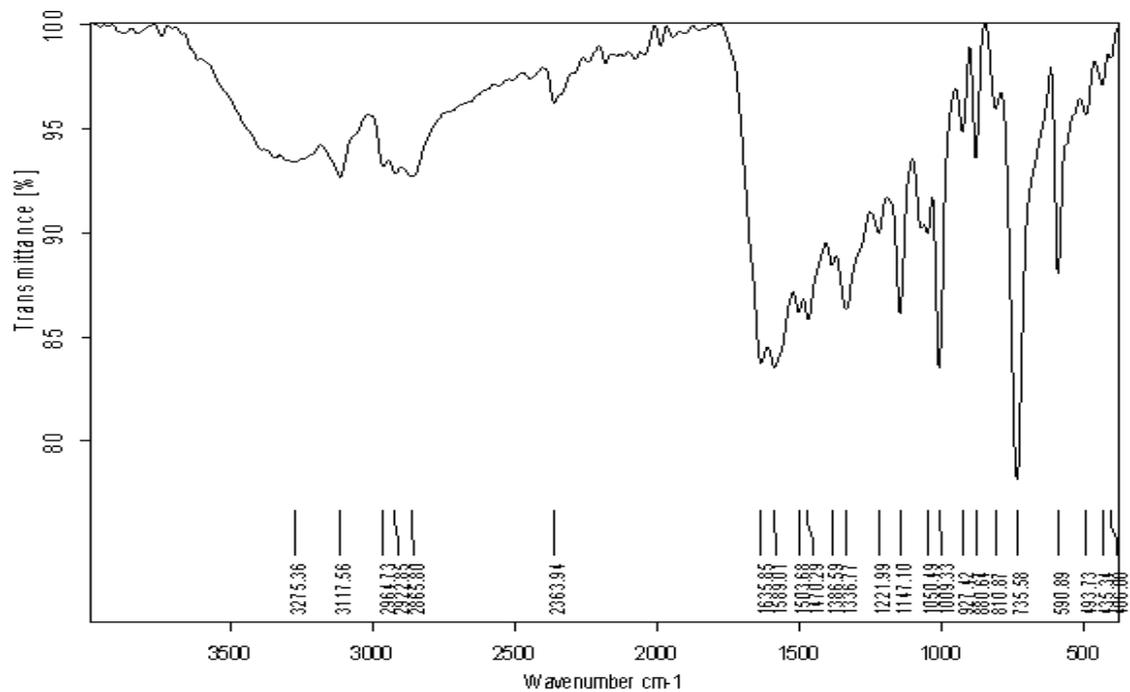


Figure (40): Spectre infrarouge du N,N'Bis(furaldehyde éthylène diamine) ; **BS1**

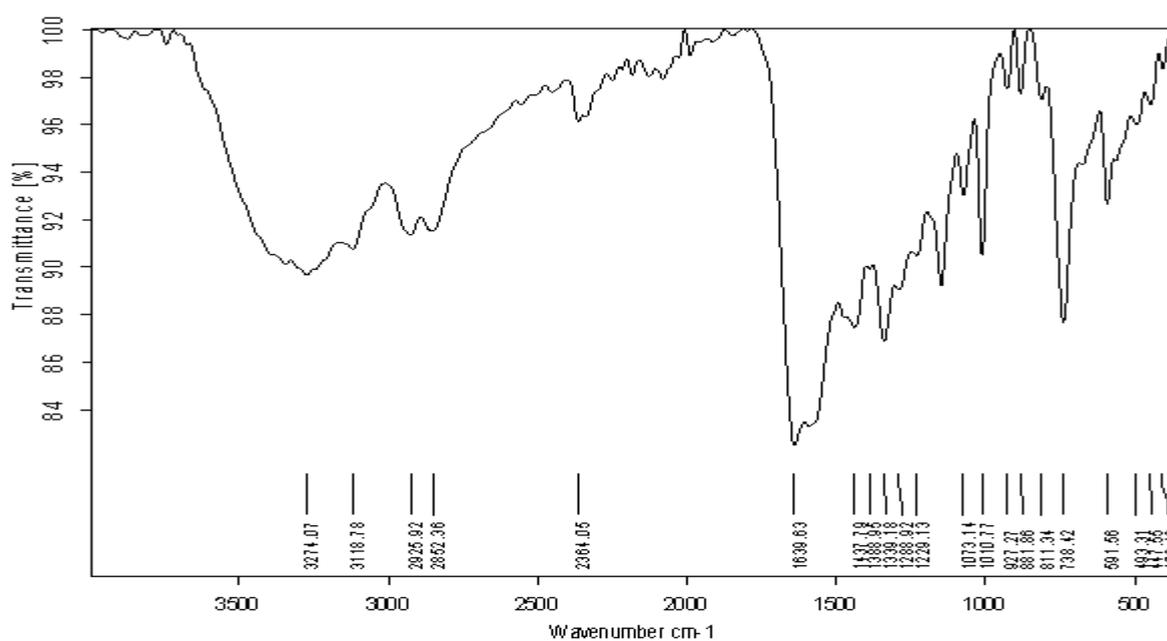


Figure (41): Spectre infrarouge du N,N'Bis(furaldehyde N-(aminomethyl)methanediamine);

BS2

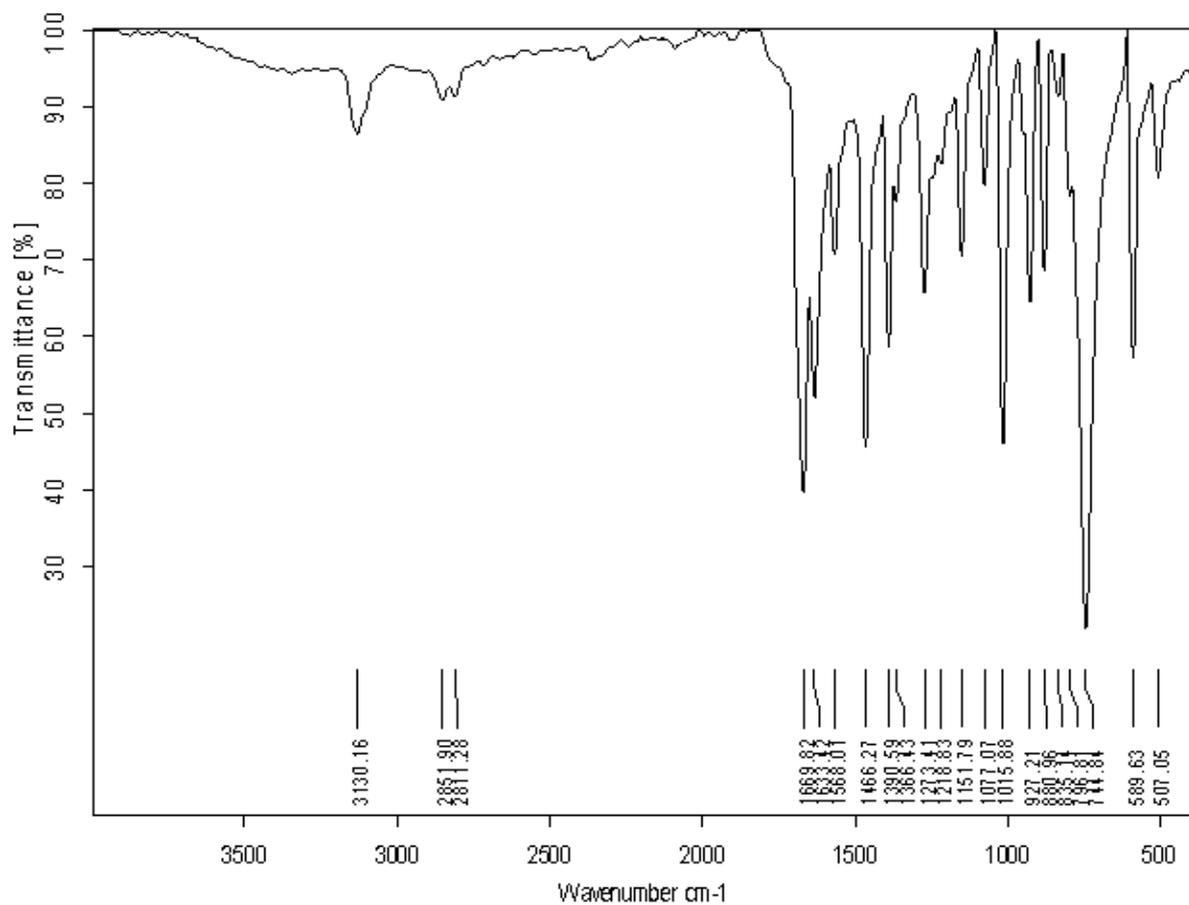


Figure (42): Spectre infrarouge du N,N'-Bis(furaldehyde hydrazine)BS3

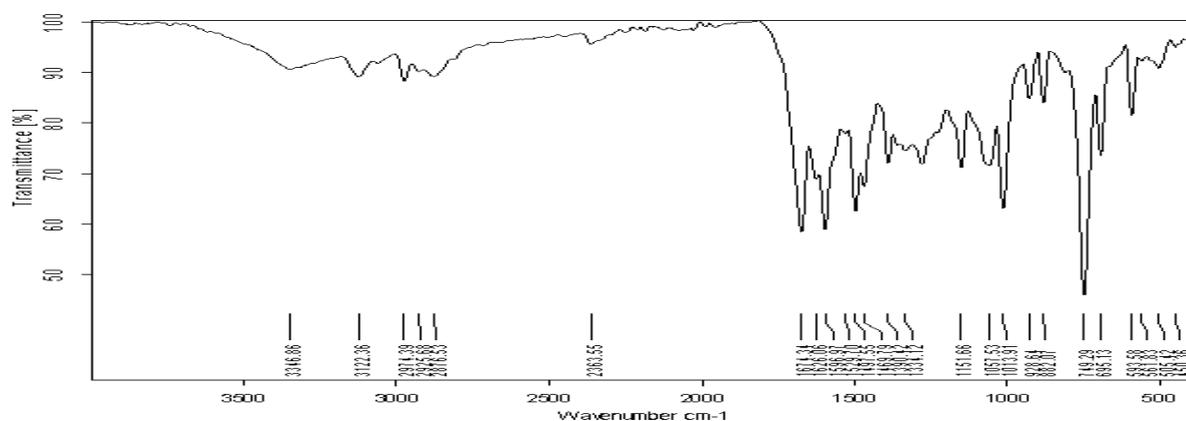


Figure (43): Spectre infrarouge du N-furylidène aniline; BS4

ANNEX

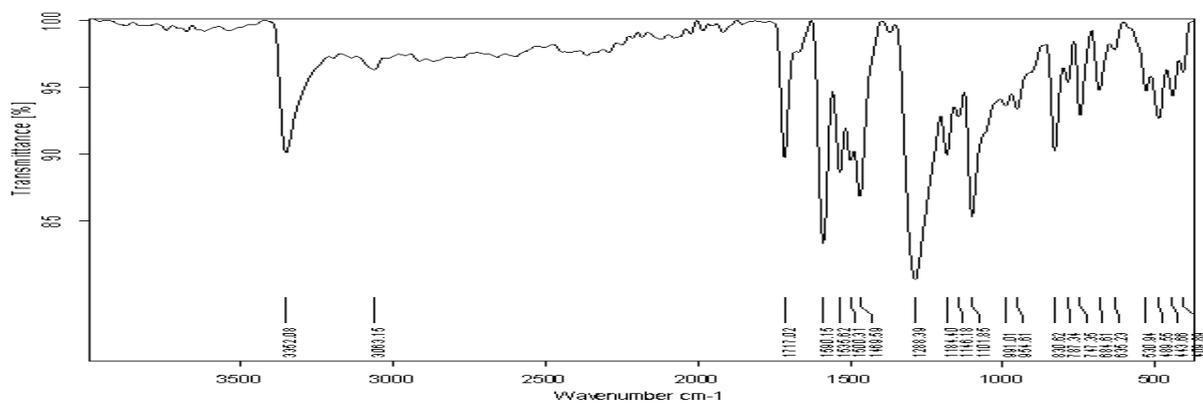


Figure (44): Spectre infrarouge N-furylidène-p-nitroaniline; BS5

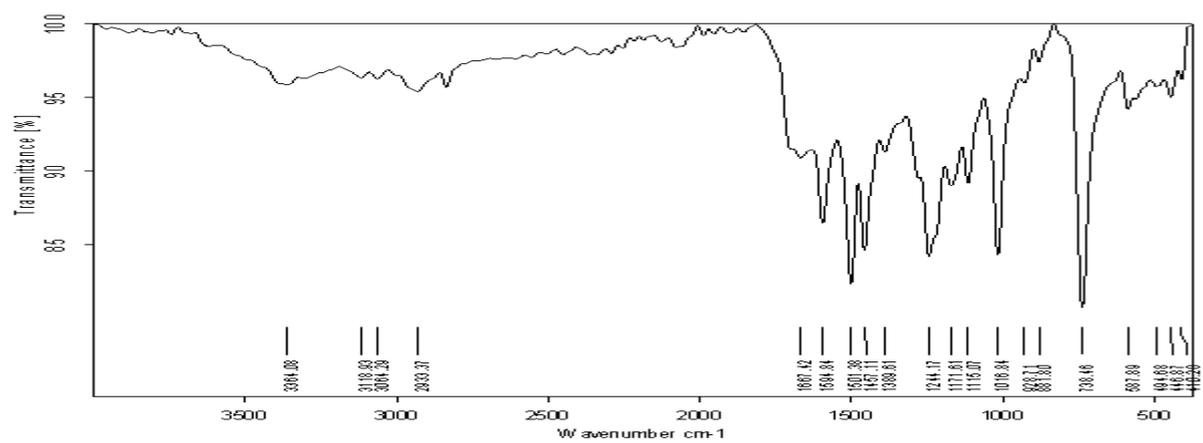


Figure (45): Spectre infrarouge du N-furylidène-p-éthoxyaniline; BS6

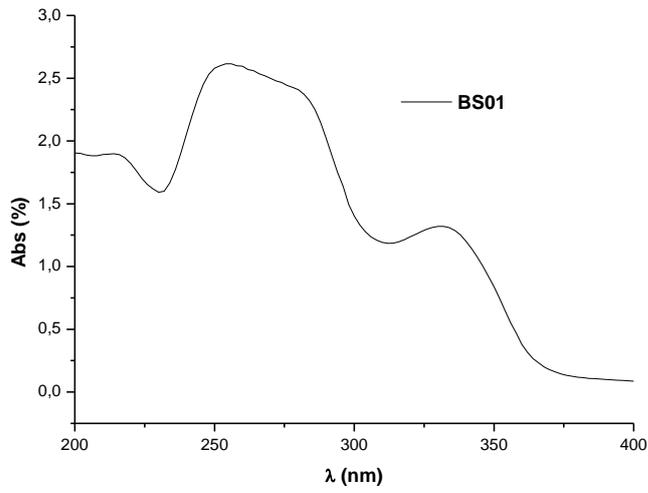


Figure (46) :spectre ultraviolet du N,N' Bis(furaldehyde éthylène diamine) ; **BS1**

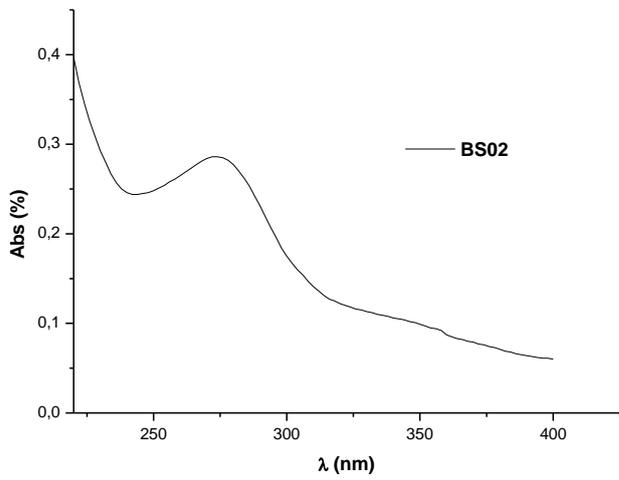


Figure (47) :Spectre ultraviolet du N,N' Bis(furaldehyde N-(aminomethyl)methanediamine);
BS2

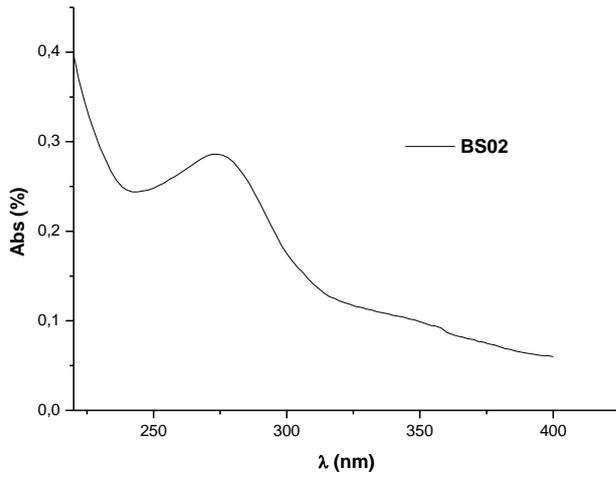


Figure (48) : Spectre ultraviolet du N,N'Bis(furaldehyde hydrazine) ; BS3

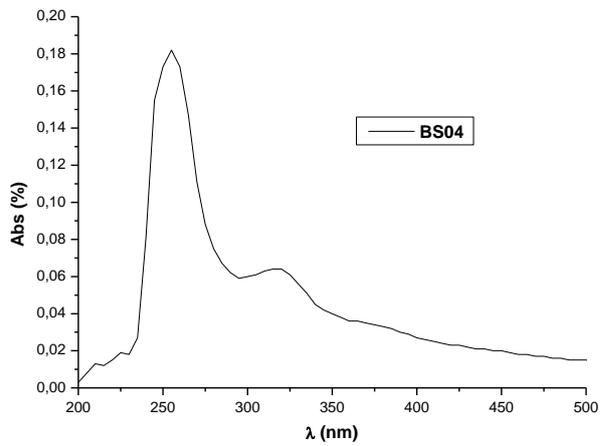


Figure (49) : Spectre ultraviolet du N-furylidène aniline; BS4

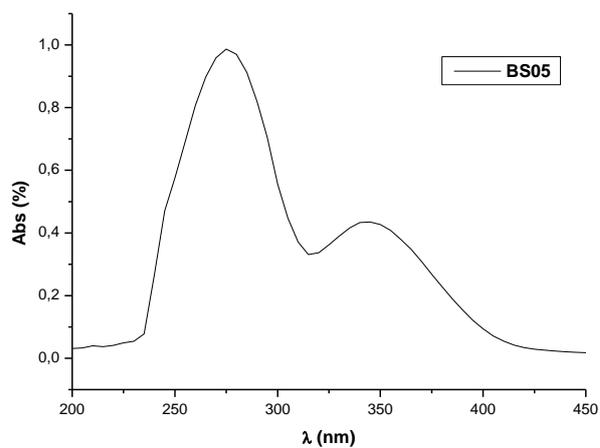


Figure (50): Spectre ultraviolet N-furylidène-p-nitroaniline; **BS5**

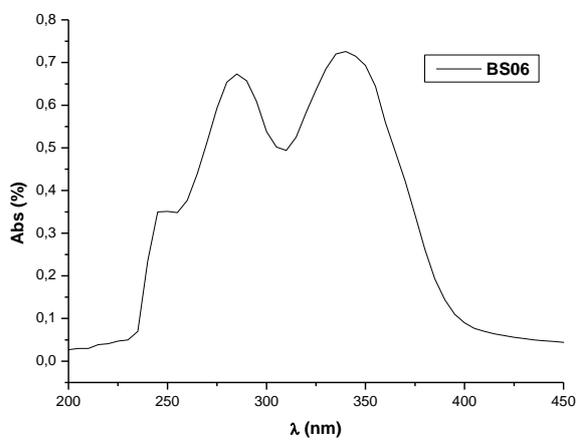


Figure (51): Spectre ultraviolet du N-furylidène-p-éthoxyaniline; **BS6**

ANNEX

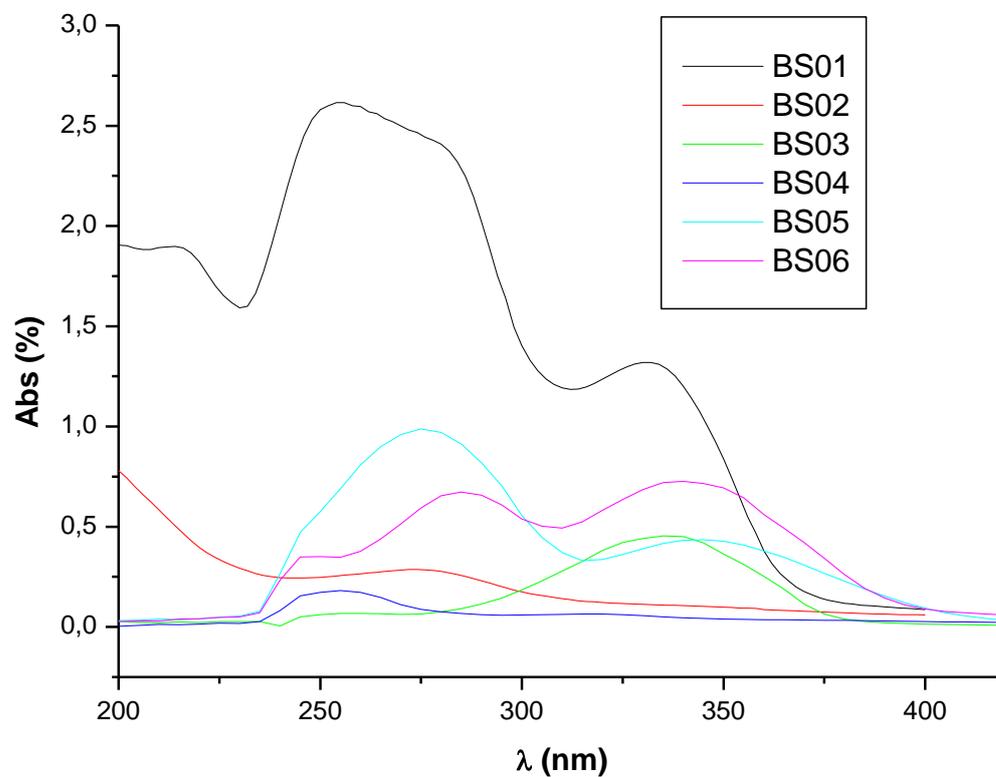


Figure (52): superposition des spectre ultraviolet des six bases(BS1 ,BS2 ,BS3,BS4,BS5,BS6)

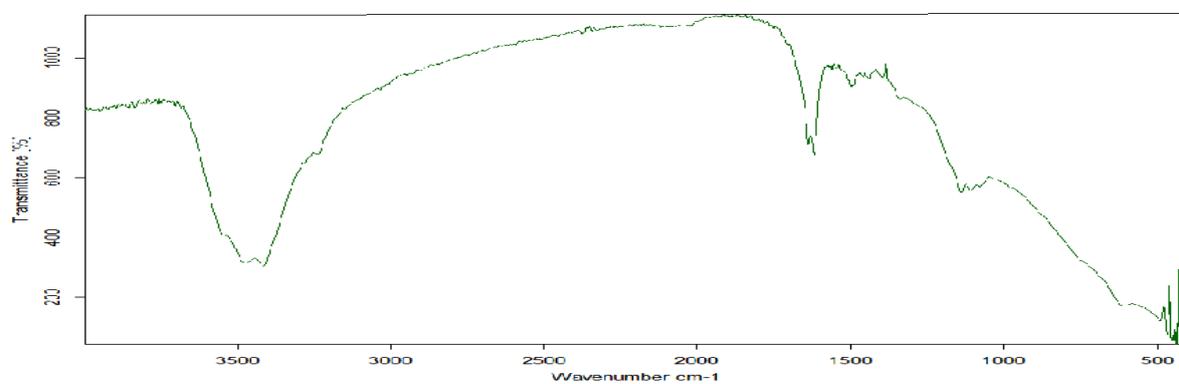


Figure (53): Spectre infrarouge Cu (II), N,N'Bis(furaldehyde éthylène diamine)

ANNEX

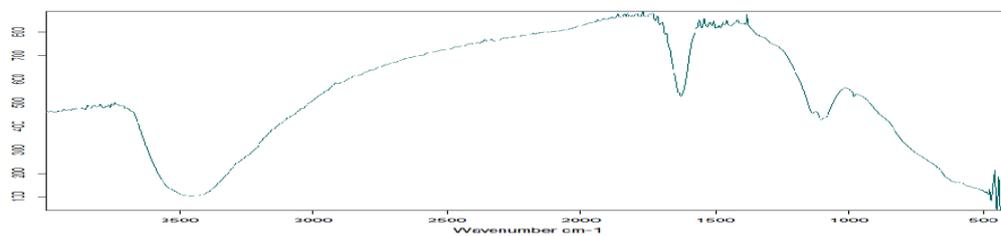


Figure (54): Spectre infrarouge Cu (II), N, N' Bis (furaldehyde N-(aminomethyl)methanediamine)

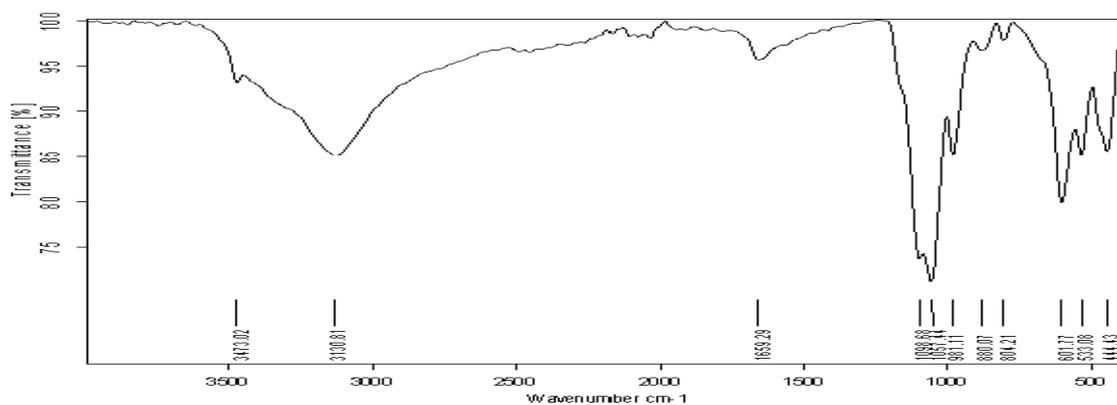


Figure (55): Spectre infrarouge Cu (II), N,N' Bis(furaldehyde hydrazine)

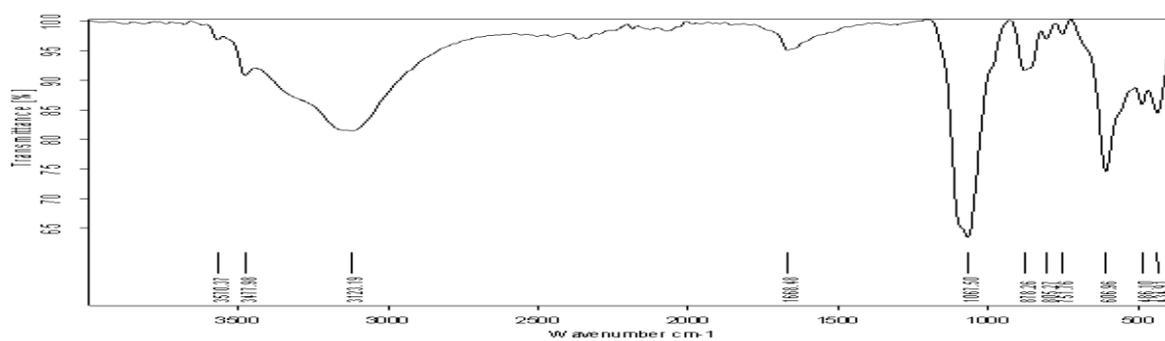


Figure (56): Spectre infrarouge Cu (II), N- (furylidène aniline)

ANNEX

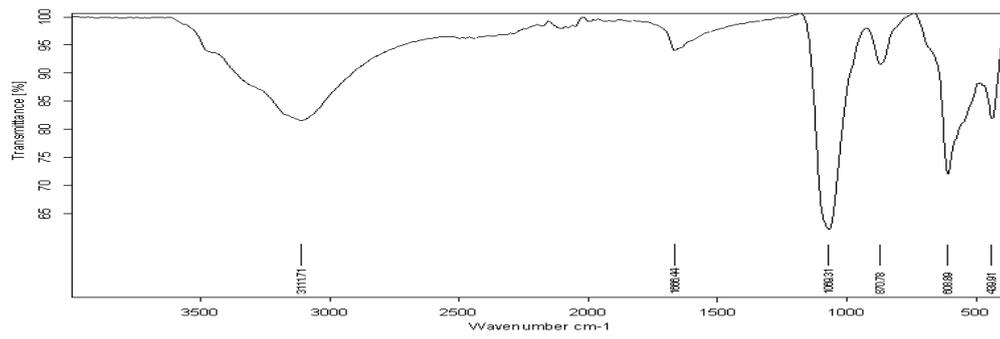


Figure (57): Spectre infrarouge Cu (II), N-furylidène-p-nitroaniline

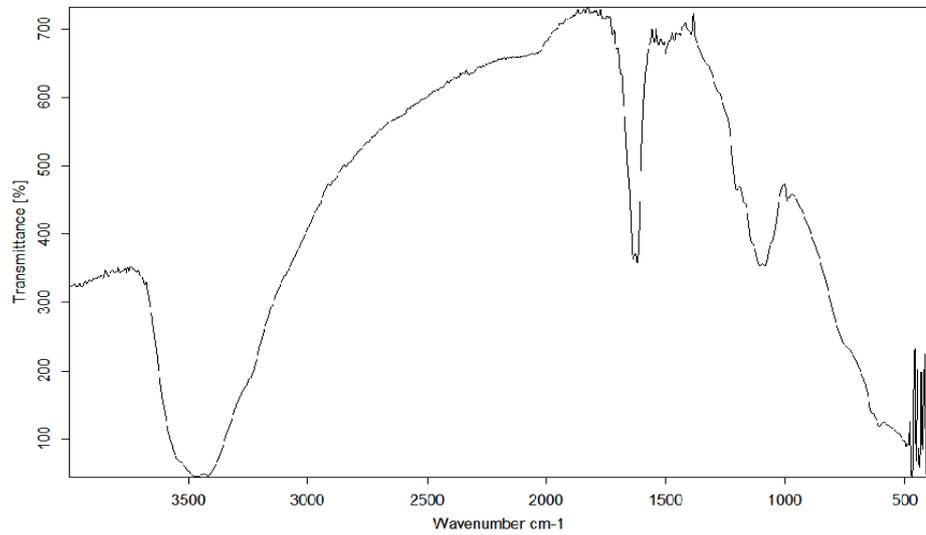


Figure (58): Spectre infrarouge Cu (II), N-furylidène-p-éthoxyaniline

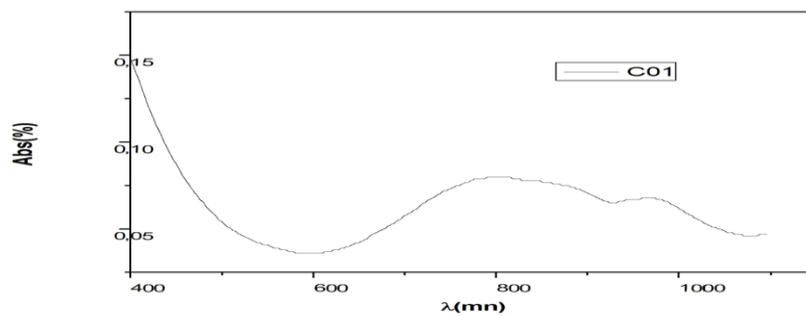


Figure (59): Spectre UV Cu (II), N,N'Bis(furaldehyde éthylène diamine)

ANNEX

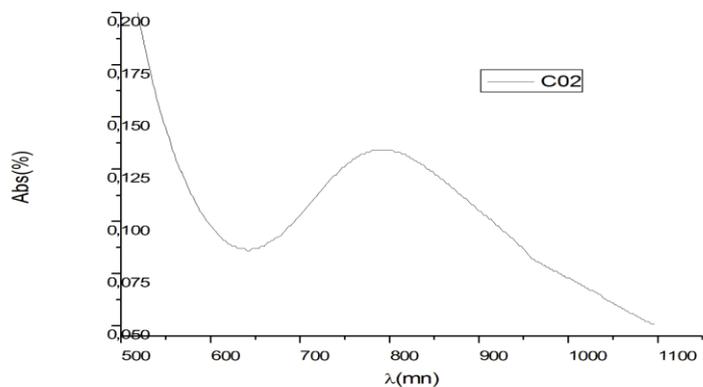


Figure (60): Spectre UV Cu (II), N,N'Bis(furaldehyde N-(aminomethyl)methanediamine)

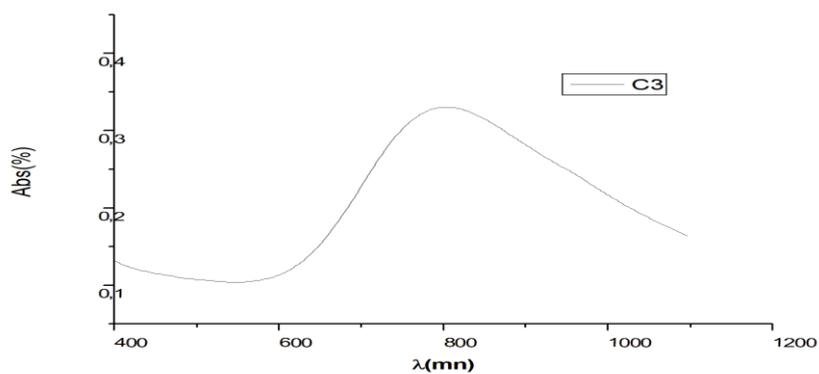


Figure (61): Spectre UV Cu (II), N,N'Bis(furaldehyde hydrazine)

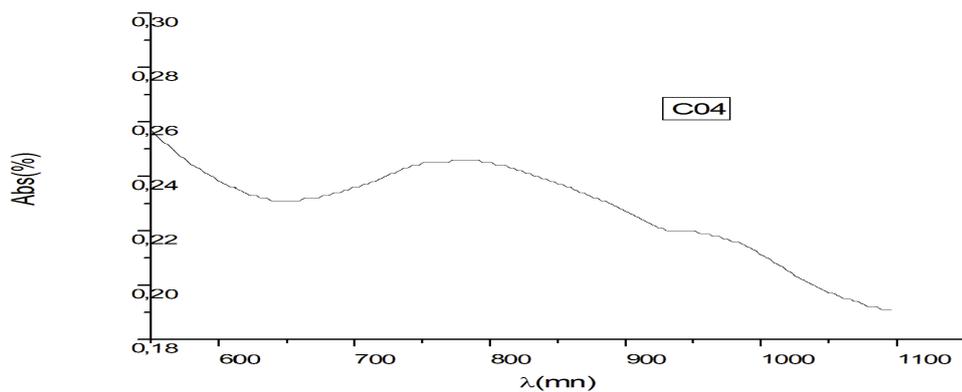


Figure (62): Spectre UV Cu (II), N-(furylidène aniline)

ANNEX

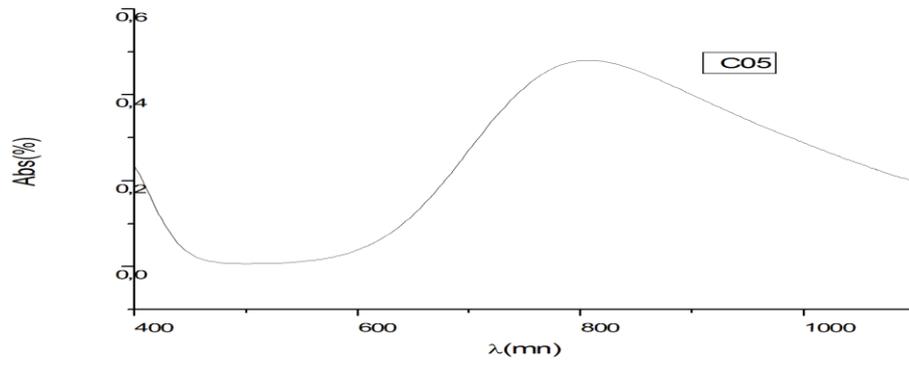


Figure (63): Spectre UV Cu (II), N-furylidène-p-nitroaniline

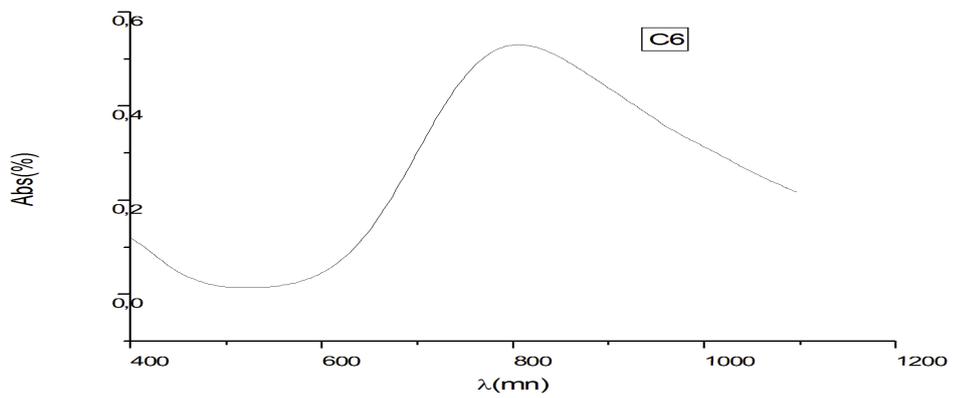
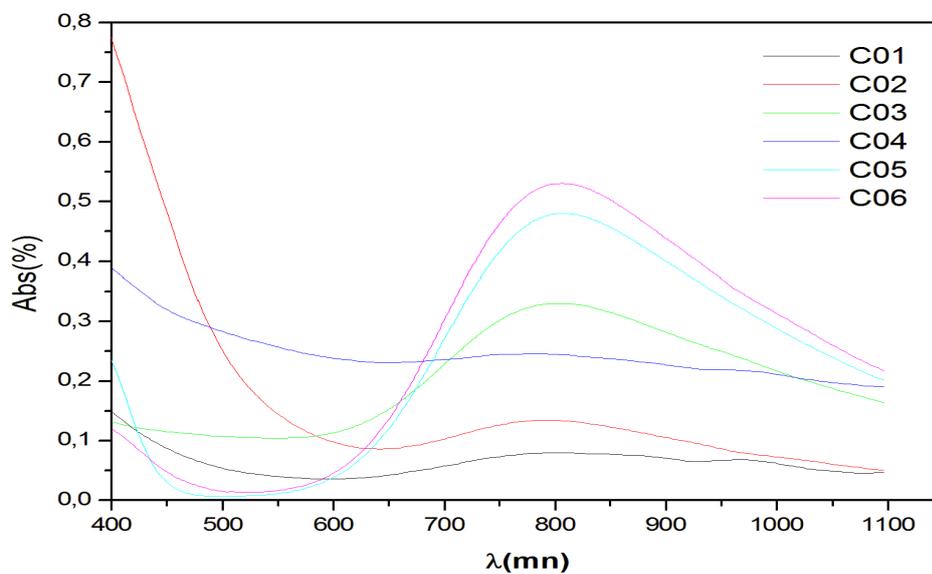


Figure (64): Spectre UV Cu (II), N-furylidène-p-éthoxyaniline



Figure(65) : superposition des spectres ultraviolet des complexes(C₁-C₆)

Détermination des paramètres physico-chimiques des Complexes (C₂,C₃,C₄,C₅,C₆) :

Détermination des paramètres physico-chimiques du Complexe (C₂)

Calcul du nombre d'électrons échangés :

ANNEX

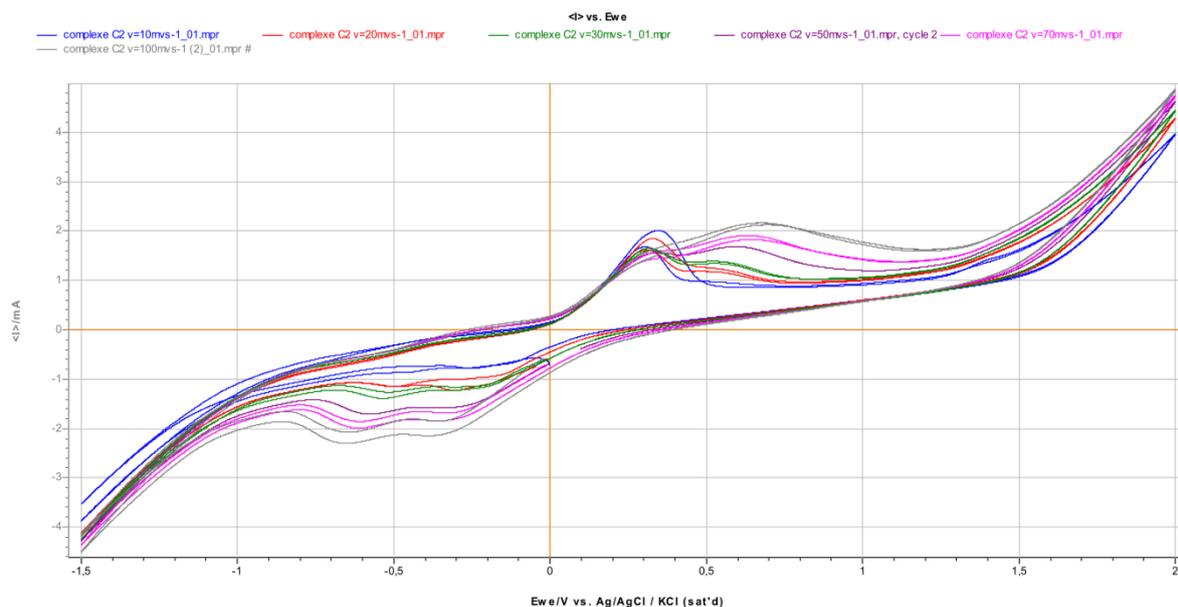


Figure 66 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics pour des vitesses de 10,20, 30, 50,70, 100 (mV/s) Complexe C2.

Tableau 11 : Les différents valeurs des E_a et E_c de la premier vague ($\text{Cu}^0 \rightleftharpoons \text{Cu}^{+1}$) de C2

Vitesse (mV/s)	E_a (V)	I_a (mA)	E_c (V)	I_c (mA)	ΔE_p	$V^{1/2}$ (mV/s) ^{1/2}
10	0,3083	1,6775	-0,4574	-0,8633	-0,7657	3.1623
20	0,2984	1,6058	-0,4972	-1,1505	-0,7956	4.4721
30	0,3217	1,6074	-0,5425	-1,3894	-0,8642	5.4772
50	0,3210	1,5467	-0,5830	-1,7097	-0,9040	7.0710
70	0,3034	1,5065	-0,6296	-1,9841	-0,9330	8.3666
100	0,31513	1,5332	-0,7085	-2,7131	-1,0236	10

ANNEX

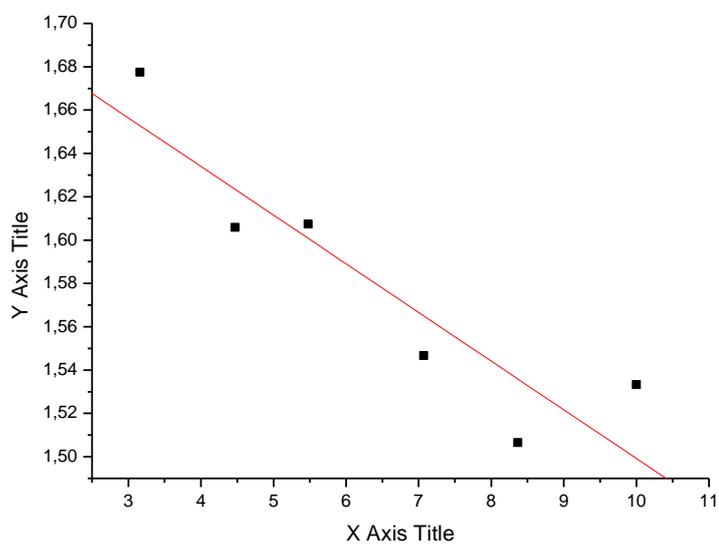


Figure 67: représente Les I_{pa} en fonction de la racine vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70et 100 mV/s.

$D_{ox1} = 0,004428$

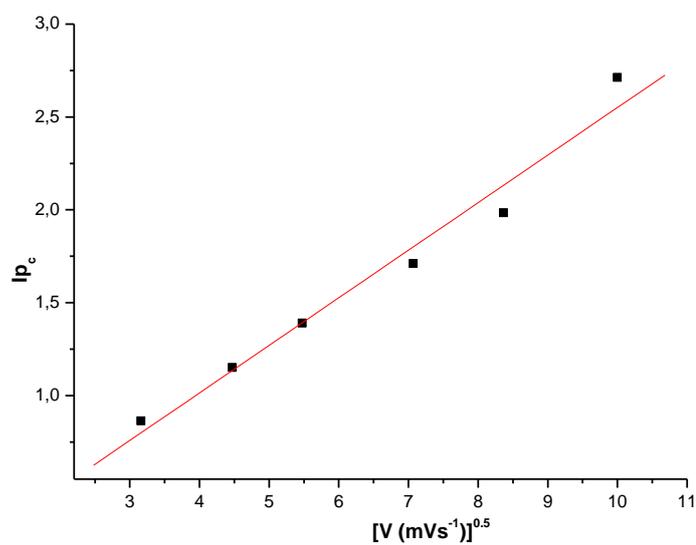


Figure68 : représente Les I_{pc} en fonction de la racine vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70et 100 mV/s.

$D_{RED1} = 0,575620$

ANNEX

$$\Delta E_{p \text{ moy}} = -0,8810; n = (-0,8810 / -0,9040) = \mathbf{0,9745}$$

Tableau 12: Les différentes valeurs des E_a et E_c deuxième vague ($\text{Cu}^{+1} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+2}$) de C_2

Vitesse (mV/s)	E_a (V)	I_a (mA)	E_c (V)	I_c (mA)	ΔE_p	$V^{1/2}$ (mV/s) ^{1/2}
10	–	–	-0,1306	-0,6838	-0,1306	3.1623
20	0,5525	1,1583	-0,1436	-0,8898	-0,6961	4.4721
30	0,5646	1,3684	-0,1936	1,1376	-0,7582	5.4772
50	0,5889	1,6847	-0,2641	-1,5302	-0,8530	7.0710
70	0,6482	1,9047	-0,3038	-1,8104	-0,9520	8.3666
100	0,6489	2,0029	-0,3256	-1,91257	-0,9745	10

$$\Delta E_{p \text{ moy}} = -0,7274; n = (-0,7274 / -0,8530) = \mathbf{0,8527}$$

$$\Delta E_{p \text{ moy}} = -0,84676; n = (-0,84676 / -0,8530) = \mathbf{0,9927}$$
 sans la valeur $v=10(\text{mV/s})$

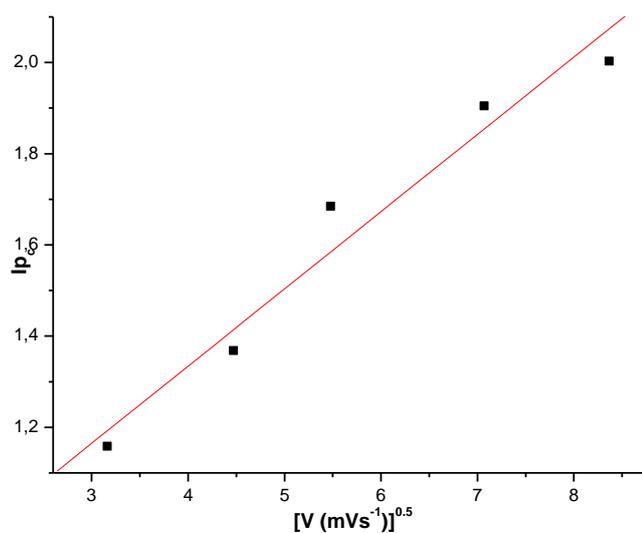


Figure 69 : représente Les I_{pa} en fonction de la racine vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70et 100 mV/s.

$D_{ox2}=0,251870$

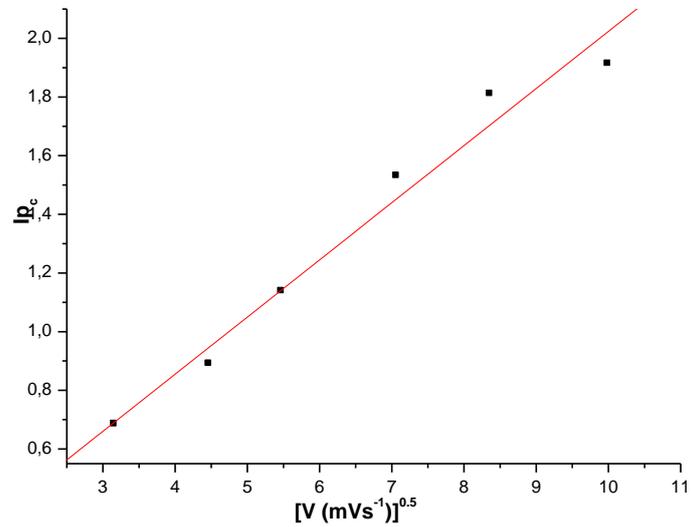


Figure 70: représente Les I_{pc} en fonction de la racine vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70et 100 mV/s.

$D_{red2}=0,332937$

Détermination des paramètres physico-chimiques du Complexe (C_3)

Calcul du nombre d'électrons échangés :

ANNEX

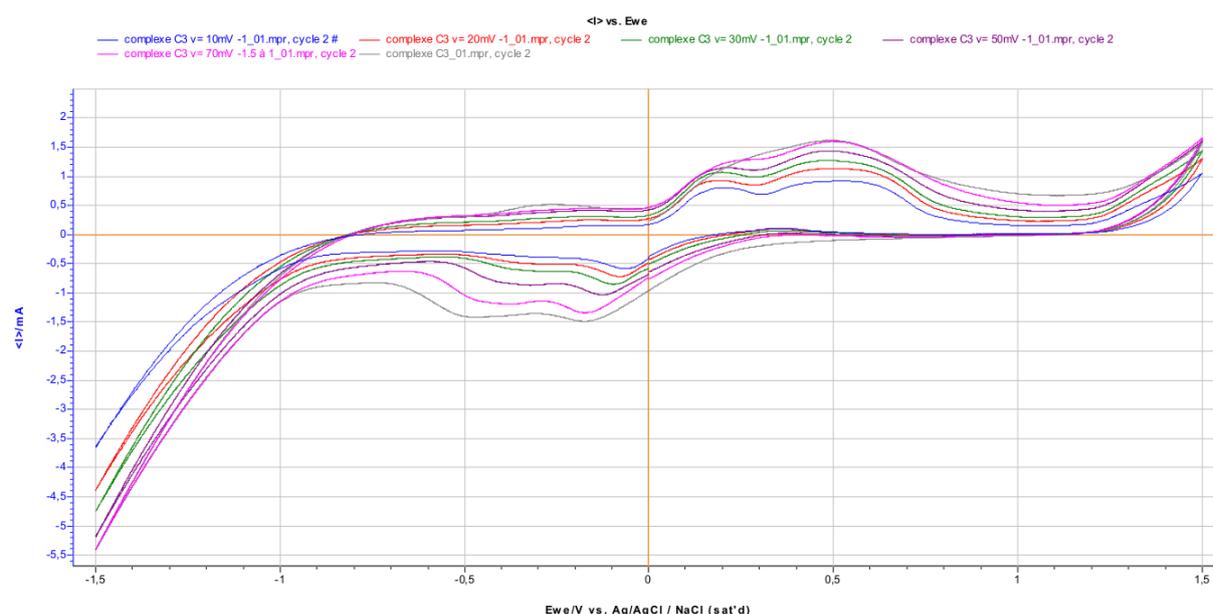


Figure 71 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics pour des vitesses de 10,20, 30, 50,70, 100 (mV/s) Complexe C3.

Tableau 13: Les différents valeurs des E_a et E_c de la premier vague ($\text{Cu}^0 \rightleftharpoons \text{Cu}^{+1}$) de C_3

Vitesse (mV/s)	E_a (V)	I_a (mA)	E_c (V)	I_c (mA)	ΔE_p
10	0,199209	0,804912	–	–	-0,199209
20	0,181259	0,920204	-0,365032	-0,481277	-0,546291
30	0,183802	1,06392	-0,369174	-0,597353	-0,552976
50	0,180341	1,12442	-0,373361	-0,843269	-0,553702
70	0,217838	1,24561	-0,429538	-1,16681	-0,647376
100	0,20425	1,31596	-0,452618	-1,16232	-0,656868

$$\Delta E_p \text{ moy} = -0,5261 ; n = (-0,5261 / -0,5537) = \mathbf{0,9501}$$

Tableau 14: les résultats de l'intensité et la vitesse

ANNEX

Vitesse V (mV/s)	$V^{1/2}(\text{mV/s})^{1/2}$	$I_{pa}(\text{mA})$	$I_{pc}(\text{mA})$
10	3.1623	0,804912	–
20	4.4721	0,920204	0,481277
30	5.4772	1,06392	0,597353
50	7.0710	1,12442	0,843269
70	8.3666	1,24561	1,16681
100	10	1,31596	1,16232

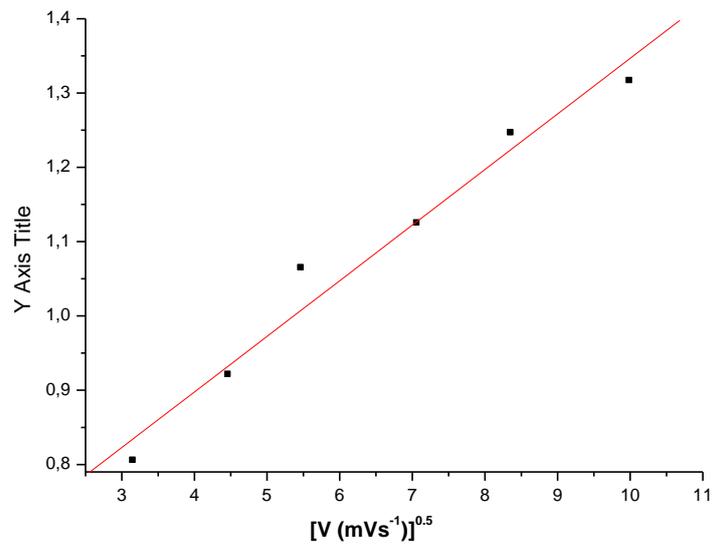


Figure 72 : représente Les I_{pa} en fonction de la racine vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70et 100 mV/s.

$D_{ox1}=0,0536$

ANNEX

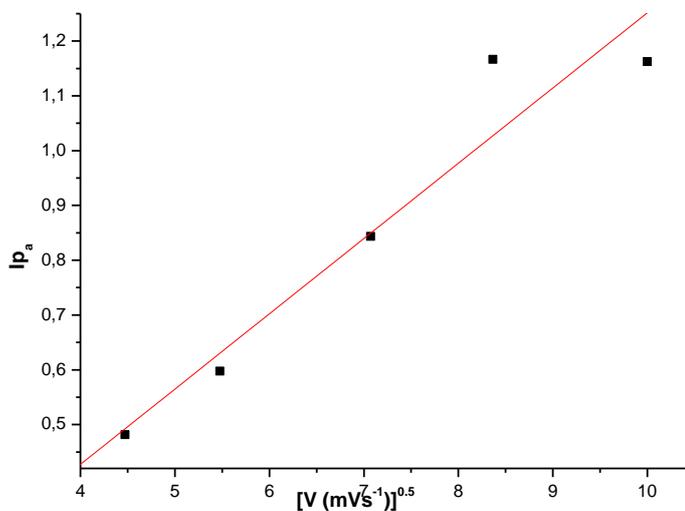


Figure 73: représente Les I_{pc} en fonction de la racine vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70et 100 mV/s.

$$D_{RED1}=0,165715$$

Tableau 15: Les différentes valeurs des E_a et E_c deuxième vague ($Cu^{+1} \rightleftharpoons Cu^{+2}$) de C_3

Vitesse (mV/s)	E_a (V)	I_a (mA)	E_c (V)	I_c (mA)	ΔE_p
10	0,501527	0,914787	-0,057732	-0,58222	-0,559259
20	0,514668	1,13226	-0,075663	-0,718773	-0,590331
30	0,504396	1,26371	-0,102435	-0,850923	-0,606831
50	0,491367	1,43286	-0,124288	-1,0371	-0,615655
70	0,495596	1,59456	-0,165167	-1,34266	-0,660763
100	0,50693	1,72515	-0,132424	-1,25101	-0,639354

ANNEX

$$\Delta E_{p \text{ moy}} = -0,61203 ; n = (-0,61203 / -0,615655) = 0,9941$$

Tableau 16: les résultats de l'intensité et la vitesse

Vitesse V (mV/s)	$V^{1/2}(\text{mV/s})^{1/2}$	$I_{pa}(\text{mA})$	$I_{pc}(\text{mA})$
10	3.1623	0,914787	0,58222
20	4.4721	1,13226	0,718773
30	5.4772	1,26371	0,850923
50	7.0710	1,43286	1,0371
70	8.3666	1,59456	1,34266
100	10	1,72515	1,25101

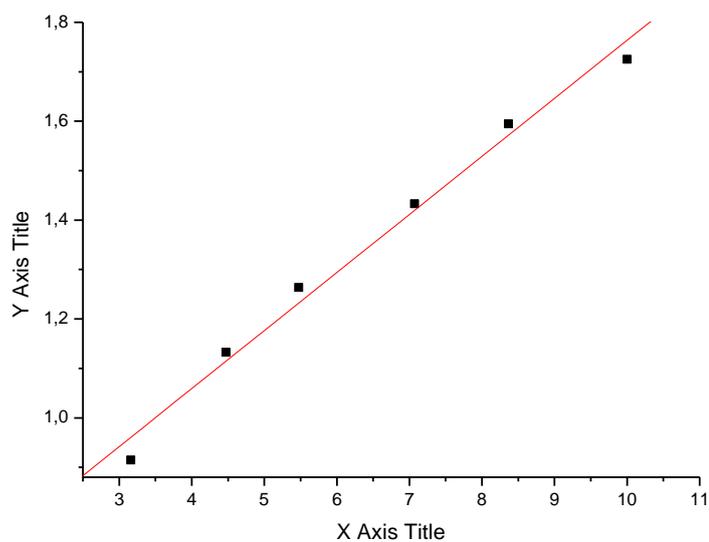


Figure 74: représente Les I_{pa} en fonction de la racine vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70et 100 mV/s.

$D_{Ox2} = 0,121104$

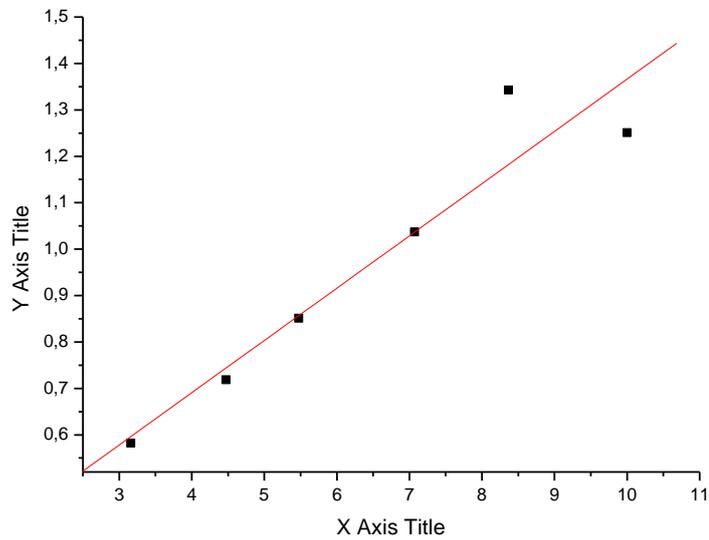


Figure75 : représente Les I_{pc} en fonction de la racine vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70et 100 mV/s.

$D_{RED2} = 0,111328$

Détermination des paramètres physico-chimiques du Complexe (C_4)

Calcul du nombre d'électrons échangés :

ANNEX

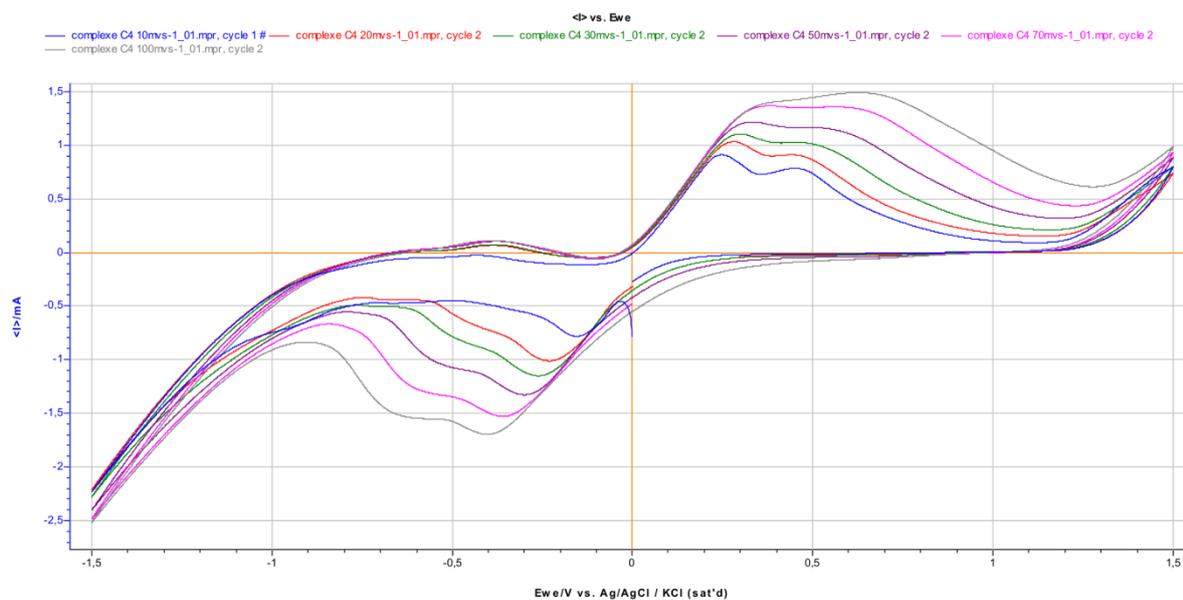


Figure 76 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics pour des vitesses de 10,20, 30, 50,70, 100 (mV/s) Complexe C4.

Tableau 17: Les différents valeurs des E_a et E_c de la premier vague ($\text{Cu}^0 \rightleftharpoons \text{Cu}^{+1}$) de C_4

Vitesse (mV/s)	E_a (V)	I_a (mA)	E_c (V)	I_c (mA)	ΔE_p
10	0,242931	0,910518	-	-	-0,242931
20	0,281497	1,03431	-0,457263	-0,648475	-0,73876
30	0,301133	1,10494	-0,485335	-0,808198	-0,786468
50	0,319683	1,21342	-0,546126	-1,0200	-0,865809
70	0,362276	1,36469	-0,595468	-1,27772	-0,957744
100	0,338714	1,36036	-0,642444	-1,52321	-0,981158

$$\Delta E_{p \text{ moy}} = -0,7621 ; n = (-0,7621 / -0,8659) = \mathbf{0,8802}$$

Tableau 18: les résultats de l'intensité et la vitesse

ANNEX

Vitesse V (mV/s)	$V^{1/2}(\text{mV/s})^{1/2}$	$I_{pa}(\text{mA})$	$I_{pc}(\text{mA})$
10	3.1623	0,910518	-
20	4.4721	1,03431	0,648475
30	5.4772	1,10494	0,808198
50	7.0710	1,21342	1,0200
70	8.3666	1,36469	1,27772
100	10	1,36036	1,52321

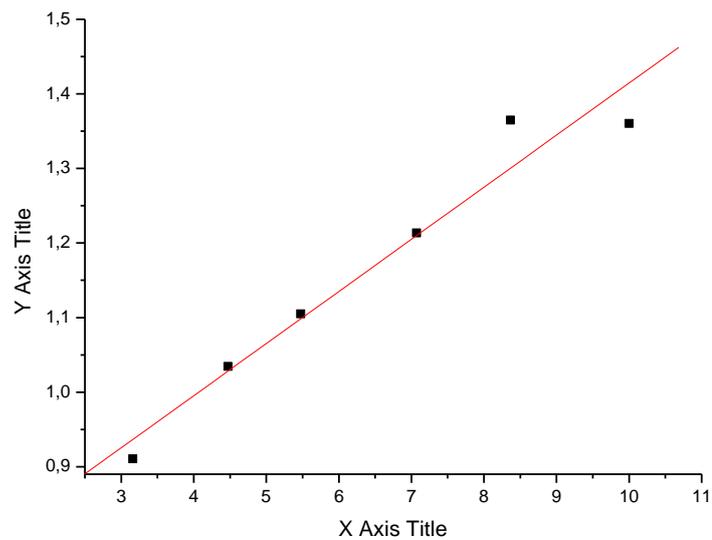


Figure 77: représente Les I_{pa} en fonction de la racine vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70et 100 mV/s

$D_{ox1}=0,042895$

ANNEX

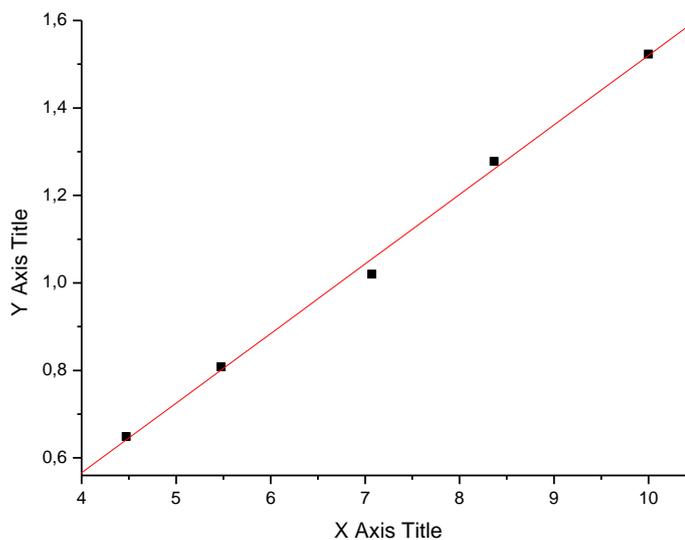


Figure 78: représente Les I_pC en fonction de la racine vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70et 100 mV/s

$D_{red1}=0,22085$

Tableau19 : Les différents valeurs des E_a et E_c deuxième vague ($Cu^{+1} \rightleftharpoons Cu^{+2}$) de C_4

Vitesse (mV/s)	E_a (V)	I_a (mA)	E_c (V)	I_c (mA)	ΔE_p
10	0,457875	0,783815	-0,15134	-0,780954	-0,609215
20	0,465576	0,904229	-0,232342	-1,01234	-0,697918
30	0,498856	1,01349	-0,262534	-1,15148	-0,76139
50	0,573721	1,13506	-0,301144	-1,32778	-0,874865
70	0,626267	1,34108	-0,35767	-1,52962	-0,983937
100	0,675614	1,47807	-0,402577	-1,69618	-1,078191

ANNEX

$$\Delta E_{p \text{ moy}} = -0,8342; n = (-0,8342 / -0,8748) = \mathbf{0,9536}$$

Tableau 20: les résultats de l'intensité et la vitesse

Vitesse V (mV/s)	$V^{1/2}(\text{mV/s})^{1/2}$	$I_{pa}(\text{mA})$	$I_{pc}(\text{mA})$
10	3.1623	0,783815	0,780954
20	4.4721	0,904229	1,01234
30	5.4772	1,01349	1,15148
50	7.0710	1,13506	1,32778
70	8.3666	1,34108	1,52962
100	10	1,47807	1,69618

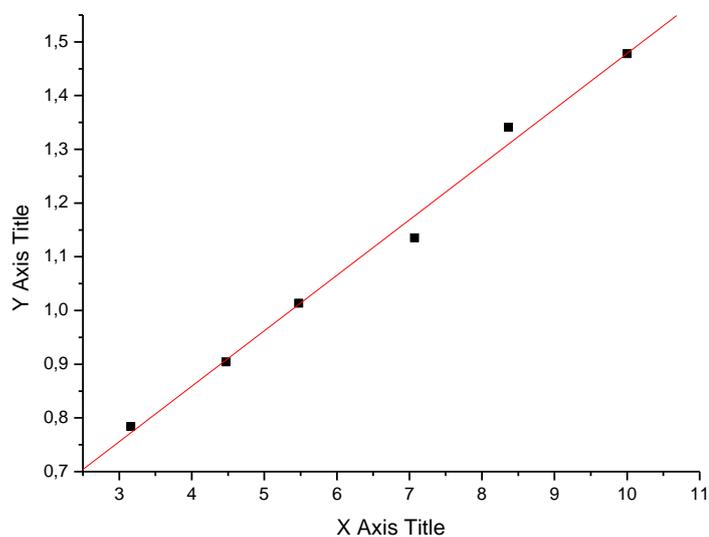


Figure 79 : représente Les I_{pa} en fonction de la racine vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70et 100 mV/s

$$D_{\text{ox}2} = \mathbf{0,093626}$$

ANNEX

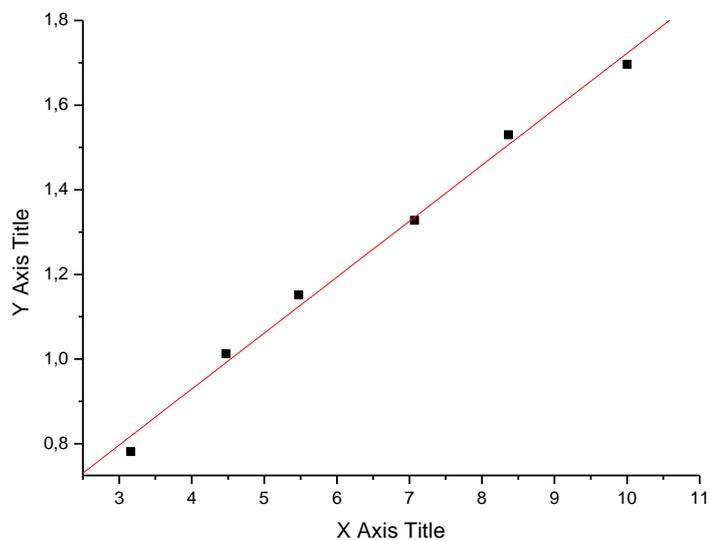
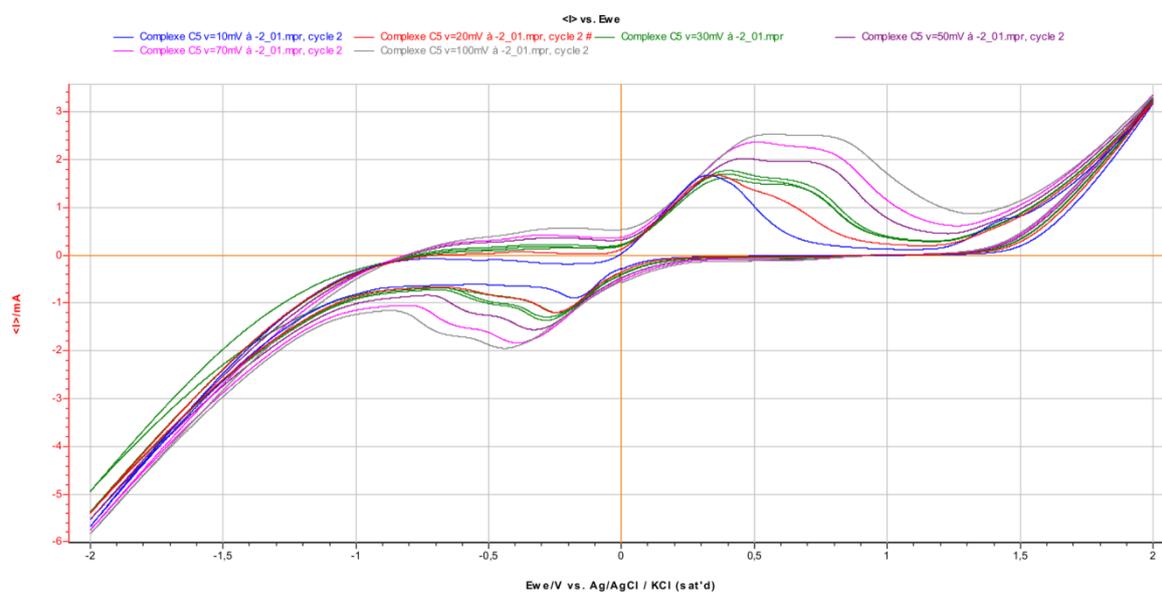


Figure 80: représente Les I_pC en fonction de la racine vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70et 100 mV/s

$$D_{red2}=0,153617$$

Détermination des paramètres physico-chimiques du Complexe (C_5)

Calcul du nombre d'électrons échangés :



ANNEX

Figure 81 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics pour des vitesses de 10,20, 30, 50,70, 100 (mV/s) Complexe C5.

Tableau 21 : Les différents valeurs des E_a et E_c de la premier vague ($\text{Cu}^0 \rightleftharpoons \text{Cu}^{+1}$) de C_5

Vitesse (mV/s)	E_a (V)	I_a (mA)	E_c (V)	I_c (mA)	ΔE_p
10	0,324528	1,67704	-	-	-0,324528
20	0,353975	1,67327	-0,471252	-0,855595	-0,825227
30	0,384879	1,76402	-0,503475	-1,00507	-0,888354
50	0,415257	1,98614	-0,5732	-1,19265	-0,988457
70	0,489627	2,36097	-0,624521	-1,4738	-1,114148
100	0,490334	2,47876	-0,676496	-1,63932	-1,16683

$$\Delta E_{p \text{ moy}} = -0,8342; n = (-0,8342 / -0,8748) = \mathbf{0,9536}$$

Tableau 22: les résultats de l'intensité et la vitesse

Vitesse V (mV/s)	$V^{1/2}(\text{mV/s})^{1/2}$	$I_{p_a}(\text{mA})$	$I_{p_c}(\text{mA})$
10	3.1623	1,67704	-
20	4.4721	1,67327	0,855595
30	5.4772	1,76402	1,00507
50	7.0710	1,98614	1,19265
70	8.3666	2,36097	1,4738
100	10	1,47807	1,63932

ANNEX

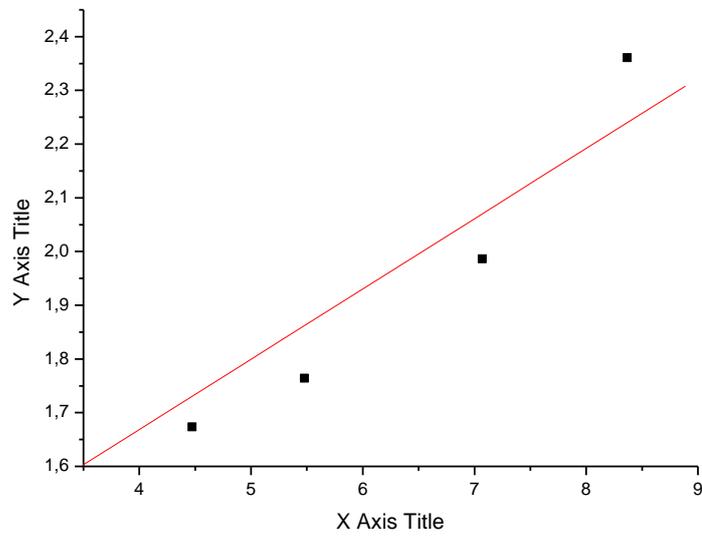


Figure 82: Représente Les I_{pa} en fonction de la racine vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70et 100 mV/s

$$D_{ox1} = 0,1502$$

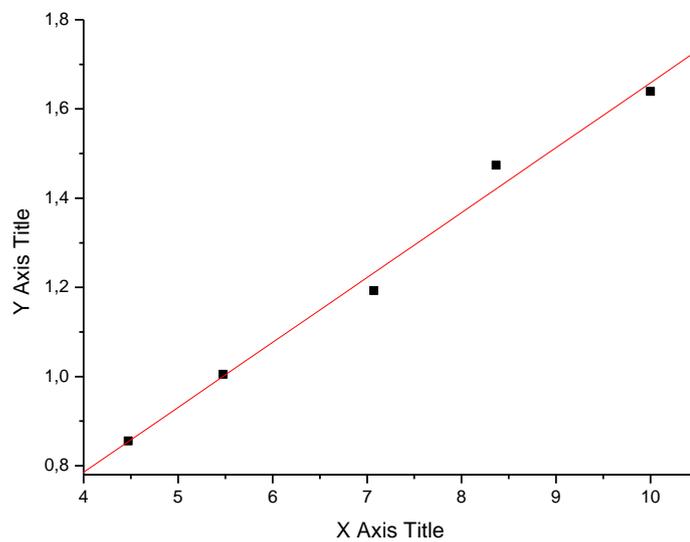


Figure83 : Représente Les I_{pc} en fonction de la racine vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70et 100 mV/s

$$D_{red1} = 0,186035$$

ANNEX

Tableau 23: Les différents valeurs des E_a et E_c deuxième vague ($\text{Cu}^{+1} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+2}$) de C_5

Vitesse (mV/s)	E_a (V)	I_a (mA)	E_c (V)	I_c (mA)	ΔE_p
10	-	-	-0,176317	-0,892154	-0,176317
20	0,625631	1,09403	-0,247238	-1,19793	-0,872869
30	0,693673	1,48699	-0,288488	-1,36084	-0,982161
50	0,753251	1,89857	-0,327095	-1,55657	-1,080346
70	0,786616	2,14752	-0,392583	-1,83537	-1,179199
100	0,837186	2,39971	-0,441523	-1,94631	-1,278709

$\Delta E_{p \text{ moy}} = -0,8846$; $n = (-0,8846 / -1,0803) = \mathbf{0,8949}$.

Tableau 24: les résultats de l'intensité et la vitesse

Vitesse V (mV/s)	$V^{1/2}(\text{mV/s})^{1/2}$	$I_{p_a}(\text{mA})$	$I_{p_c}(\text{mA})$
10	3.1623	-	0,892154
20	4.4721	1,09403	1,19793
30	5.4772	1,48699	1,36084
50	7.0710	1,89857	1,55657
70	8.3666	2,14752	1,83537
100	10	2,39971	1,94631

ANNEX

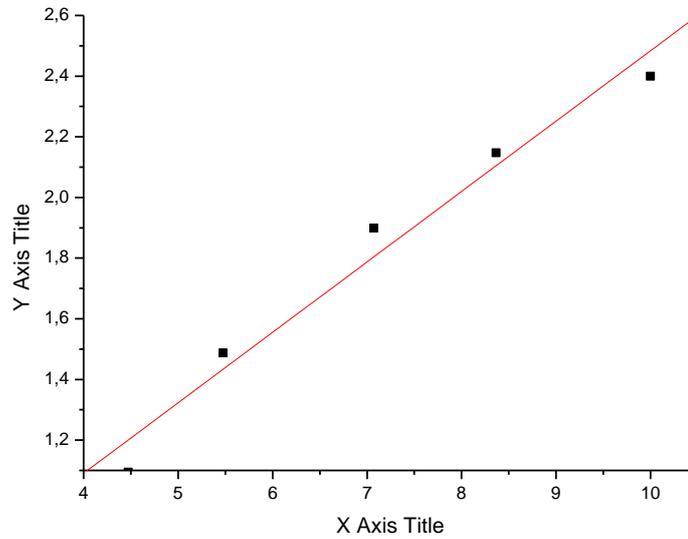


Figure 84: Représente Les I_{pa} en fonction de la racine vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70et 100 mV/s

$$D_{ox2}=0,473344$$

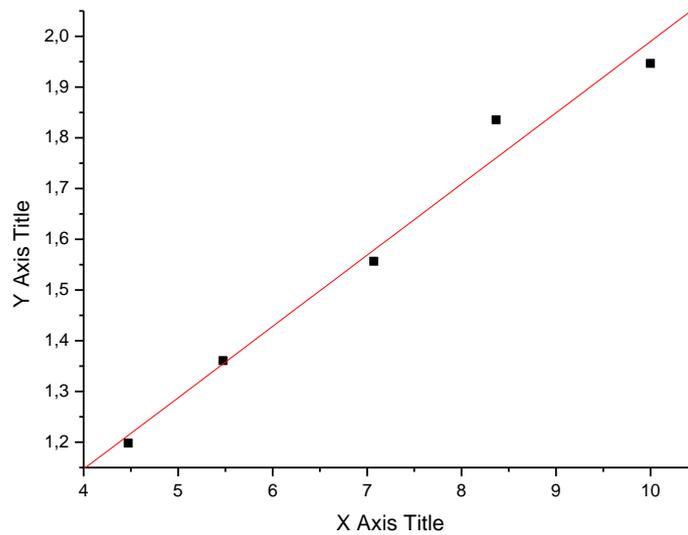


Figure85 : Représente Les I_{pc} en fonction de la racine vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70et 100 mV/s

$$D_{red2}=0,17317$$

Détermination des paramètres physico-chimiques du Complexe (C₆)

Calcul du nombre d'électrons échangés

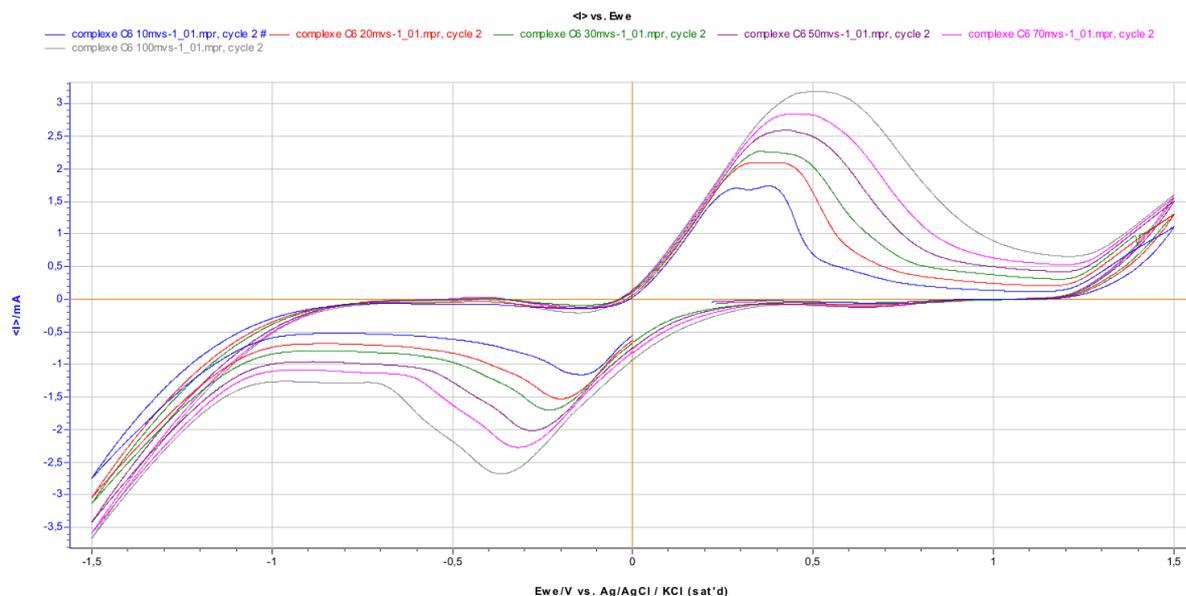


Figure 86 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics pour des vitesses de 10,20, 30, 50,70, 100 (mV/s) Complexe C6.

Tableau 25 : Les différents valeurs des E_a et E_c de la premier vague (Cu⁰ ↔ Cu⁺¹) de C₆

Vitesse (mV/s)	E _a (V)	I _a (mA)	E _c (V)	I _c (mA)	ΔE _p
10	0,267791	1,72981	–	–	-0,267791
20	0,2979	2,02604	–	–	-0,2979
30	0,309044	2,06043	–	–	-0,309044
50	–	–	–	–	
70	–	–	–	–	

ANNEX

100	-	-	-	-	
------------	---	---	---	---	--

Dans notre cas ici on divise la moyenne des potentiels sur E_{c20} ,

$\Delta E_{p\text{ moy}} = -0,2916$; $n = (-0,2916 / -0,2979) = \mathbf{0,9788}$ **Tableau:** les résultats de l'intensité et la vitesse

Vitesse V (mV/s)	V ^{1/2} (mV/s) ^{1/2}	I _{pa} (mA)	I _{pc} (mA)
10	3.1623	1,72981	
20	4.4721	2,02604	
30	5.4772	2,06043	

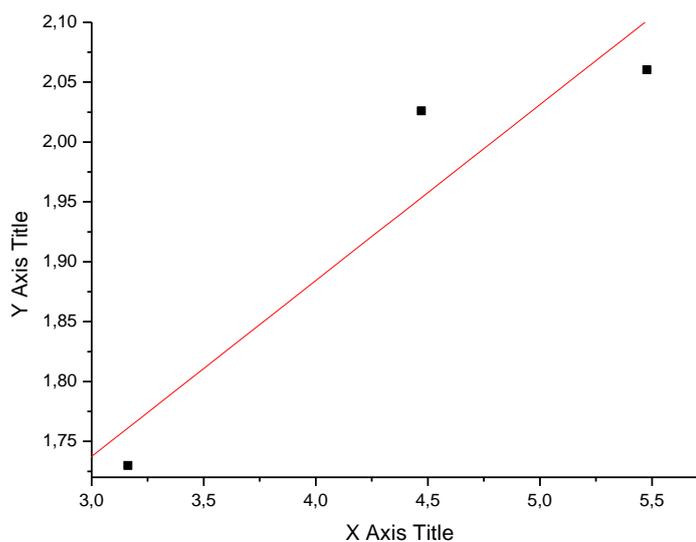


Figure87 : Représente Les I_{pa} en fonction de la racine vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70et 100 mV/s

$D_{ox1} = 0,18955$

ANNEX

Tableau26 : Les différents valeurs des E_a et E_c deuxième vague ($\text{Cu}^{+1} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+2}$) de C_6

Vitesse (mV/s)	E_a (V)	I_a (mA)	E_c (V)	I_c (mA)	ΔE_p
10	0,427698	2,12284	-0,135629	-1,12965	-0,563327
20	0,441909	2,25445	-0,198755	-1,46591	-0,640664
30	0,444075	2,14019	-0,220725	-1,63068	-0,6648
50	0,421865	2,5927	-0,276144	-2,01476	-0,698009
70	0,45647	2,84424	-0,313583	-2,26847	-0,770053
100	0,50453	3,18807	-0,364618	-2,67724	-0,869148

$$\Delta E_{p \text{ moy}} = -0,7010 ; n = (-0,7010 / -0,6981) = \mathbf{1,0043}$$

Tableau 27: les résultats de l'intensité et la vitesse

Vitesse V (mV/s)	$V^{1/2}(\text{mV/s})^{1/2}$	$I_{p_a}(\text{mA})$	$I_{p_c}(\text{mA})$
10	3.1623	2,12284	1,12965
20	4.4721	2,25445	1,46591
30	5.4772	2,14019	1,63068
50	7.0710	2,5927	2,01476
70	8.3666	2,84424	2,26847
100	10	3,18807	2,67724

ANNEX

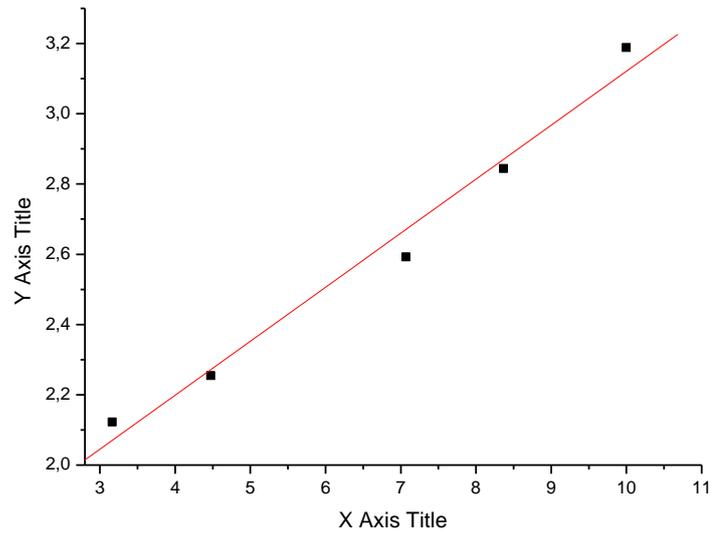


Figure 88: Représente Les I_{pa} en fonction de la racine vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70et 100 mV/s

$$D_{ox2}=0,02742$$

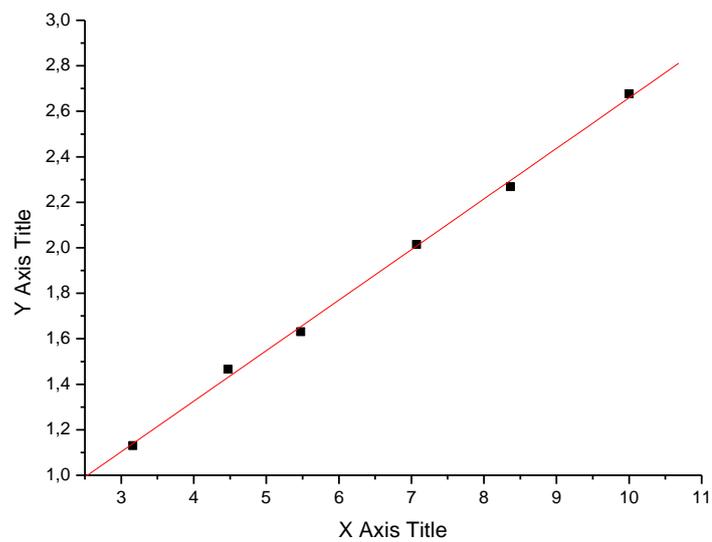


Figure 89: Représente Les I_{pc} en fonction de la racine vitesses de balayage de 10,20, 30, 50, 70et 100 mV/s

ANNEX

$D_{\text{red2}}=0,433685$

Résumé

Ce travail est consacré à la synthèse de six ligands base de *Schiff* issus d'un aldéhyde naturel en l'occurrence le furfural avec différents composés aminés (linéaires, aromatiques). Ainsi le furfural est mis en contact avec la première série d'amines linéaires à savoir, l'éthylènediamine, le N(aminométhyl)methanediamine et l'hydrazine ensuite la deuxième série des amines aromatiques : aniline, p-nitroaniline et p-éthoxyaniline dans l'éthanol sous agitation magnétique. Après deux heures les ligands sont récupérés par filtration suivie d'un lavage.

Ainsi les complexes du cuivre sont obtenus en mettant en contact les ligands et le sel métallique sulfate du cuivre, sous reflux durant deux heures. Ces derniers sont isolés par filtration suivie d'un lavage à l'éthanol.

Ces ligands et leurs complexes sont caractérisés par des méthodes d'analyses usuelles tels l'UV-VIS, IR et voltampérométrie cyclique.

L'étude des complexes par voltamétrie cyclique nous a permis de calculer le nombre d'électrons échangés (n), les coefficients de complexation anodique (α_{Ma}) et cathodique (α_{Mc}) et les coefficients de diffusion d'oxydation (D_{ox}) et de réduction (D_{Red}).

L'étude de l'activité catalytique des différents complexes a montré que seuls les complexes C_2 : {Cu (II), N,N'Bis(furaldéhyde N-(aminométhyl)methanediamine)}, C_4 {Cu (II), N- (furylidène aniline)}, C_6 {Cu (II), N-furylidène-p-éthoxyaniline } sont électroactifs vis-à-vis du substrat organique en l'occurrence l'acétophénone.

Mot clés : bases de *Schiff*, complexe Cu(II), voltamétrie cyclique, activité électrocatalytique,

Abstract

This work is devoted to the synthesis of six Schiff base ligands from a natural occurrence aldehyde furfural with various amino compounds (linear, aromatic) . Example furfural is placed in contact with the first series of linear amines namely, ethylenediamine, N-(aminométhyl)methanediamine hydrazine and then the second set of aromatic amines : aniline , p- nitroaniline and p-ethoxyaniline in ethanol with magnetic stirring. After two hours the ligands are recovered by filtration followed by washing.

Thus, the copper complexes are obtained by contacting the metal salt ligands and copper sulphate , under reflux for two hours . These are isolated by filtration followed by washing with ethanol.

These ligands and complexes were characterized by conventional analytical methods such as UV -VIS , IR, and cyclic voltammetry .

The study of complex cyclic voltammetry allowed us to calculate the number of electrons exchanged (n) , the coefficients of anodic complexation (α_{Ma}) and cathode (α_{Mc}) and diffusion coefficients of oxidation (D_{ox}) and reduction (D_{Red}) .

The study of the catalytic activity of different complexes showed that only complex C_2 : { Cu (II) , N, N'-bis (furaldehyde N-(aminométhyl) methanediamine) } , { C_4 Cu (II) , N- (furylidène aniline) } , { C_6 Cu (II) - N -p- ethoxyaniline furylidène } electroactivity towards of the organic substrate in the case of acetophenone .

Keyword: Schiff bases , Cu (II) , cyclic voltammetry and electrocatalytic activity .

