

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي
Université Echahid Hamma Lakhdar - Eloued
كلية العلوم الدقيقة
Faculté des Sciences Exactes
قسم الكيمياء
Département de Chimie

Thèse en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en Chimie
Option Electrochimie Analytique et Environnement

Par

Mr. Houssam Eddine KARCE

THEME

**Incorporation de complexes bases de Schiff contenant des espèces
férocéniques dans des matrices polymériques-application à l'électro-
catalyse**

Soutenue le 15 / 05 /2018 devant le Jury :

Chérifa BOUBEKRI	MCA. Univ. E.H.Lakdar, El-Oued	Président
Yasmina OUENNOUGHI	MCA. Univ. F. Abbas, Sétif-1	Directeur de la these
Touhami LANEZ	Prof. Univ. E.H.Lakdar, El-Oued	Co-Directeur
Larbi ZERROUAL	Prof. Univ.F. Abbas, Sétif-1	Examineur
Redha AHMEDI	MCA. Univ. E.H.Lakdar, El-Oued	Examineur
Mohamed DEHAMCHIA	MCA. Univ. E.H.Lakdar, El-Oued	Examineur
Ali OURARI	Prof. Univ. F. Abbas, Sétif-1	Membre Invité

Table des matières

Liste des schémas	vi
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	xi
INTRODUCTION GENERALE.....	1
Références bibliographiques (Introduction)	3
I. Aperçu bibliographique sur le ferrocène et ses complexes bases de Schiff	4
I.1 Introduction à la chimie de coordination	4
I.2 Historique sur la chimie des organométalliques	5
I.2.1 Les organométalliques -Découverte du ferrocène	5
I.2.2 Principaux types de complexes organométalliques	7
I.2.3 Composés organométalliques naturels	7
I.2.3.1 Coenzyme B ₁₂ et méthylcobal-amine.....	7
I.3 Propriétés du ferrocène	9
I.3.1 Propriétés physiques.....	9
I.3.2 Propriétés électrochimiques.....	9
I.4 Réactivité du ferrocène	11
I.4.1 Réaction de substitution	11
I.4.2 Réaction d'oxydation.....	12
I.4.3 Réaction avec les électrophiles.....	13
I.4.4 Dérivés N,N-dialkylaminométhylferrocènes.....	15
I.5 Les ligands ferroecnyl	16
I.5.1 Ferrocènes substitués à l'oxygène.....	17
I.6 Ferrocènes substitués au phosphore	19
I.6.1 Ligands de donneurs de ferrocène monosubstitués avec un espace de carbone.20	
I.6.2 Composés azotés-donneurs.....	20
I.7 Modèles biomimétiques des métalloenzymes.	24
I.7.1 Complexes hémiques (Métallo-porphyrines).	25
I.7.2 Complexes non hémiques (Métallo-salen)	26

I.8	Complexes bases de schiff.	26
I.8.1	Définition.....	26
I.8.2	Classification des bases de Schiff.....	27
I.8.2.1	Base de Schiff monodentate	27
I.8.2.2	Base de Schiff bidentate	28
I.8.2.3	Base de Schiff tridentate	28
I.8.2.4	Base de Schiff tétradentate	29
I.8.3	Complexes métal de transition bases de Schiff	29
I.8.4	Complexes salen.	30
I.8.4.1	Structure générale et chimie de coordination des ligands salen.....	31
I.8.4.2	Synthèse des ligands et complexes salen.	31
I.8.5	Complexes de cuivre.	32
Références bibliographiques chapitre I :		35
II-	Synthèse et caractérisation structurale des matériaux organiques de type base de schiff tétradentate de cuivre et de nickel	41
II.1	Synthèse et caractérisation du dérivé 5'-(N-méthyl-N-ferrocenmethyl aminophenyl)-2' - hydroxyacetophenone (FcClm).....	42
II.1.1	Synthèse de 5-Chlorométhyl-2-hydroxyacétophénone (Clm).	43
II.1.2	Synthèse de ferrocenylmethylaniline FcAN	43
II.1.3	Synthèse du 5'-(N-méthyl-N-ferrocenmethylaminophenyl)-2' hydroxyacétophénone (FcClm).	44
II.1.4	Caractérisation spectrale de 5'-(N-méthyl-N-ferrocenmethylaminophenyl)-2' - hydroxyacetophenone (FcClm).....	44
II.1.4.1	Spectroscopie d'absorption UV-visible.	44
II.1.4.2	Microanalyse	46
II.1.4.3	Spectroscopie d'absorption infra-rouge	46
II.1.4.4	Analyse par RMN ^1H et RMN ^{13}C	47
II.1.4.5	Spectrophotométrie de masse.....	51
II.2	Synthèse et caractérisation du ligand N,N-bis(5-(N,N-ferrocenylméthyl phénylaminométhyl) méthylsalicylidine)1,2-diaminoéthane (FcED).....	51
II.2.1	Synthèse du ligand FcED.....	51
II.2.2	Caractérisation spectrale du ligand FcED.....	52
II.2.2.1	Spectroscopie d'absorption UV-visible	52
II.2.2.2	Microanalyse	53

II.2.2.3	Spectroscopie d'absorption infra-rouge	53
II.2.2.4	Analyse par RMN ^1H et RMN ^{13}C	54
II.2.2.5	Spectrophotométrie de masse.....	57
II.3	Synthèse Et Caractérisation Des Complexes De Cuivre (FcEDCu) Et De Nickel (FcEDNi) Base De Schiff Tetradendates Issus Du Ligand N,N-Bis(5-(N,N-Ferrocényl Méthylphénylaminométhyl) Méthylsalicylidyne)1,2-Diaminoéthane	58
II.3.1	Synthèse du complexe de cuivre (FcEDCu)	58
II.3.2	Caractérisation chimique du complexe de cuivre (FcEDCu)	58
II.3.2.1	Spectroscopie d'absorption UV-visible	58
II.3.2.2	Microanalyse	59
II.3.2.3	Spectroscopie d'absorption infra-rouge	60
II.3.2.4	Spectrométrie de masse	62
II.3.3	Synthèse du complexe de nickel (FcEDNi)	63
II.3.4	Caractérisation chimique du complexe de nickel (II), (FcEDNi),	64
II.3.4.1	Spectroscopie d'absorption UV-visible	64
II.3.4.2	Microanalyse	64
II.3.4.3	Spectrophotométrie de masse.....	65
II.4	CONCLUSION.	66
Références bibliographiques du chapitre II.....		67
III.	Etude Electrochimique Des Complexes Bases De Schiff.....	69
III.1	Introduction.	69
III.2	Comportement électrochimique du dérivé ferrocénique 5'-(N-méthyl-N-ferrocènméthylaminophenyl)-2'-hydroxyacétophénone (FcClm)	70
III.2.1	Par voltamétrie cyclique	70
III.2.1.1	Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics.....	74
III.2.1.2	Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant	75
III.2.2	Par voltamétrie linéaire sur une électrode à disque tournant.	76
III.2.2.1	Détermination de l'épaisseur de la couche de diffusion	78
III.3	Effet de la nature du solvant sur le potentiel de demi- vague $E_{1/2}$, le coefficient de diffusion D et l'épaisseur de la couche de diffusion δ du couple redox Fc^+/Fc pour le composé FcClm.....	79
III.4	Comportement électrochimique du ligand FcED.	81

III.4.1	Par voltamétrie cyclique	81
III.4.1.1	Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics.....	84
III.4.2	Par voltamétrie linéaire sur une électrode à disque tournant	86
III.5	Comportement électrochimique du complexe FcEDCu.....	87
III.5.1	Par voltamétrie cyclique	88
III.5.2	Par voltamétrie linéaire sur une électrode à disque tournante.	94
III.6	Comportement électrochimique du complexe FcEDNi.....	95
III.6.1	Par voltamétrie cyclique.	96
III.6.2	Par voltamétrie linéaire sur une électrode à disque tournante.	100
III.7	Conclusion 1 :.....	101
III.8	Comportement électrochimique du ferrocène	102
III.8.1	Par voltamétrie cyclique :	102
III.8.1.1	Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics.....	103
III.8.1.2	Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant.....	104
III.8.2	Par voltamétrie linéaire sur une électrode à disque tournante.	104
III.9	Comportement électrochimique du FcAN.....	106
III.9.1	Par voltamétrie cyclique.	106
III.9.2	Par voltamétrie linéaire sur une électrode à disque tournante.	108
III.10	Effet de la nature des dérivés de Ferrocenyl sur l'électrochimie du système Fc + / Fc en milieu DMSO.....	109
III.11	Conclusion :	114

Références bibliographique chapitre III 115

IV.	Applications des Complexes de Nickel Et de Cuivre Contenant le Groupe Férocényle En Electrocatalyse	117
IV.1	Introduction :	117
IV.2	Systèmes naturels en catalyse d'oxydation.	117
IV.2.1	Cytochromes P-450.....	118
IV.2.2	Réactions catalysées par le cytochrome P-450	119
IV.2.3	Cycle catalytique des cytochromes P-450	120
IV.2.4	Source d'atomes d'oxygène	121
IV.2.5	Systèmes catalytiques utilisant des espèces chimiques comme donneurs d'atomes d'oxygène.....	121

IV.2.6	Systèmes catalytiques utilisant l'oxygène moléculaire comme source d'atomes d'oxygène.....	123
IV.2.7	La catalyse en phase non supporté (phase homogène)	123
IV.3	Exemples d'applications des complexes bases de Schiff en électrocatalyse....	124
IV.3.1	La catalyse homogène.....	124
IV.3.1.1	Réactions d'oxydation catalysées par le cytochrome P450.....	124
IV.3.1.2	L'évaluation électrocatalytique d'un complexe de Nickel sur la réduction de Bromocyclopentane	127
IV.3.1.3	Effet électrocatalytique d'un complexe de cobalt sur la réduction du bromure de benzyle.....	127
IV.4	Etude electrochimique du complexe de cuivre(II) et nickel (II)-bases de schiff tetradentates sous O ₂	127
IV.4.1	Caractérisation par voltampérométrie cyclique	130
IV.4.1.1	Caractérisation du Complexe de cuivre(II), (FcEDCu/ DMSO):	130
IV.4.1.2	Complexe du nickel (II), FcEDNi/ DMF :.....	132
IV.5	La réduction des R-X.....	133
IV.5.1	La réduction du chloroacétate d'éthyle.....	133
IV.5.1.1	Voltammétrie cyclique des deux complexes après l'ajout du R-Cl.....	133
IV.5.1.2	Le taux des constantes de liaison (K_{ox} / K_{red}).	134
IV.5.1.3	La constante de liaison.....	135
IV.5.2	La réduction du bromoacétate d'éthyle.....	138
IV.5.2.1	Voltammétrie cyclique des deux complexes après l'ajout du R-Br.....	138
IV.5.2.2	Le taux des constantes de liaison (K_{red} / K_{ox})	139
IV.5.2.3	La constante de liaison.....	140
IV.6	Conclusion.....	143
	Références bibliographiques chapitre IV.....	145
	Conclusion générale.....	147
	ANNEXE.....	148