

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF M'SILA

Faculté des sciences et sciences de l'ingénieur
Département De Chimie

MEMOIRE

Présenté par

Abdel Hakim KHENICHE

En vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Chimie organique

Sujet de la thèse

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LIGANDS ET COMPLEXES DES
MANGANESE(II)- BASES DE SCHIFF PENTADENTATES DU TYPE N,N'-BIS(3-
AMINOPROPYLE)SALICYLDIIMINATO ETUDES DES PROPRIETES
ELECTROCATALYTIQUES DE COMPLEXES DE MANGANESE EN PRESENCE
DE L'OXYGENE MOLECULAIRE.

Thèse soutenue le : / / .
Devant la commission d'examen composé de :

.B. DJELOULI	Professeur	Président	U. F. A. Setif
A. OURARI	Professeur	Rapporteur	U. F. A. Setif
A. DEKHOUCHE	Maître de conférence	Examineur	U.M. B. M'sila
A. AZIZI	Maître de conférence	Examineur	U. F. A. Setif
D.OUALI	Maître de conférence	Examineur	U.M. B. M'sila
A. MEROUCHE	Maître de conférence	Examineur	U.M. B. M'sila
A.Tabchouche	Maître assistant	membre invité	U.A.M. Bejaia

Sommaire

INTRODUCTIONS GÉNÉRALES	1
CHAPITRE I	
RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES LIGANDS BASE DE SCHIFF ET LEURS COMPLEXES CORRESPONDANTS	
I. GÉNÉRALITÉS SUR LES CHÉLATANTS	3
I.1. LIGANDS PORPHYRINES	3
I.1.1. définition des ligands porphyrine	3
I.2. LIGANDS BASE DE SCHIFF	3
I.2.1. définition d'un ligand base de Schiff	3
I.2.2. classification des ligands bases de Schiff	4
I.3. GÉNÉRALITÉS SUR LES COMPLEXES DE COORDINATION	5
I.3.1. les postulats d'Alfred Werner	5
I.3.2. Définition du complexe	6
I.3.2.1 Théorie de la liaison de valence (Pauling)	7
I.3.2.2 Théorie du champ cristallin	8
I.3.2.2.a Champ cristallin octaédrique	8
I.3.2.2.b Champ cristallin tétraédrique	9
I.3.3. théorie des orbitales moléculaires	9
I.3.3.a. Cas d'un complexe octaédrique	9
I.4. STABILITÉ DES COMPLEXES DE MÉTAUX DE TRANSITION	10
I.4.1. contributions à la stabilité des complexes	10
I.4.2. densité de charge et polarisabilité des cations métalliques	11
I.4.3. contribution électrostatique	11
I.4.4. structure électronique de l'ion métallique (cation d)	12
I.4.5. STRUCTURE DU LIGAND	12
I.4.5.1 L'effet chélate	12
I.4.5.2. préorganisation du ligand (effet stérique)	13
I.5. STABILITÉ DES COMPLEXES DE MÉTAUX DE TRANSITION VIS-À-VIS DE LA RÉACTION ÉPOXYDATION	13
I.6. APPLICATION DES COMPLEXES DE BASE DE SCHIFF	15
I.7. RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES LIGANDS BASE DE SCHIFF ET LEURS COMPLEXES CORRESPONDANTS	16
I.7.1 généralités et historique	16
CHAPITRE II	
SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES LIGANDS BASE DE SCHIFF ET LEURS COMPLEXES CORRESPONDANTS	27
II.1. INTRODUCTION	27
II.2. CARACTÉRISATION DES LIGANDS	29

II.2.1 LE LIGAND (L1) BASE DE SCHIFF N, N'- BIS-(SALICYLIDENE) BIS- (3-AMINOPROPYLAMINE).	29
II.2.1. SYNTHÈSE	29
II.2.2. La chromatographie sur couche mince	30
II.2.3. La spectroscopie infrarouge	30
II.2.4. La spectrophotométrie UV-Visible	31
II.2.5. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹ H)	31
II.2.2. LE LIGAND (L2) BASE DE SCHIFF 5,5'-DIBROMO N, N'- BIS-(SALICYLIDENE) BIS- (3-AMINOPROPYLAMINE).	32
II.2.1. SYNTHÈSE	32
II.2.2. La chromatographie sur couche mince	33
II.2.3. La spectroscopie infrarouge	33
II.2.4. La spectrophotométrie UV-Visible	34
II.2.5. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹ H)	34
II.2.3. LE LIGAND (L2) BASE DE SCHIFF 5,5'-DICHLORO N, N'- BIS-(SALICYLIDENE) BIS- (3-AMINOPROPYLAMINE).	36
II.2.1. SYNTHÈSE	36
II.2.2. La chromatographie sur couche mince	36
II.2.3. La spectroscopie infrarouge	36
II.2.4. La spectrophotométrie UV-Visible	37
II.2.5. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹ H)	38
II.3 CARACTÉRISATION DES COMPLEXES	39
II.3.1 Le complexe base de Schiff, Mn(II)- L₁	39
II.3.1.1. SYNTHÈSE	39
II.3.1.2. La chromatographie sur couche mince	39
II.3.1.3. La spectroscopie infrarouge	39
II.3.1.4. La spectrophotométrie UV-Visible	40
II.3.1.5. Spectroscopie de masse	42
II.3.1.6. DSC (calorimétrie différentiel)	42
II.3.2. LE COMPLEXE NI (II) BASE DE SCHIFF L₁, NI (II) L₁.	43
II.3.2.1. SYNTHÈSE	43
II.3.2.2. La chromatographie sur couche mince	44
II.3.2.3. La spectroscopie infrarouge	44
II.3.2.4. La spectrophotométrie UV-Visible	45
II.3.2.5. Spectroscopie de masse	46
II.3.2.6. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹ H)	46
II.3.2.7 DSC (calorimétrie différentiel)	47
II.3.4. COMPLEXE DE COBALT BASE DE SCHIFF) OU (Co (II) L₁)	48
II.3.3.1 SYNTHÈSE	48
II.3.3.2. la chromatographie sur couche mince	48
II.3.3.3. la spectroscopie infrarouge	48
II.3.3.4.. La spectrophotométrie UV-Visible	49
II.3.3.6. DSC (Calorimétrie Différentiel)	50
II.3.4. COMPLEXE DE Fer BASE DE SCHIFF) OU (Fe (III) Cl- L₁)	51
II.3.4.1 SYNTHÈSE	51

II.3.4.2. La chromatographie sur couche mince	51
II.3.4.3. La spectroscopie infrarouge	51
II.3.4.4. La spectroscopie UV-Visible	52
II.3.4.6. DSC (Calorimétrie Différentiel)	53
II.3.5. COMPLEXE DE PALLADIUM BASE DE SCHIFF) OU (Pd (II)-L₁)	54
II.3.5.1 Synthèse	54
II.3.5.2. La chromatographie sur couche mince	54
II.3.5.3. La spectroscopie infrarouge	54
II.3.5.4. La spectrophotométrie UV-Visible	55
II.3.5.5. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹ H)	56
II.3.5.6. DSC (Calorimétrie Différentiel)	57
II.3.6. COMPLEXE (Mn (II)-L₂ BASE DE SCHIFF)	58
II.3.6.1. Synthèse	58
II.3.6.2. La chromatographie sur couche mince	58
II.3.6.3. La spectroscopie infrarouge	58
II.3.6.4. La spectrophotométrie UV-Visible	59
II.3.6.5. DSC (Calorimétrie Différentiel)	60
II.3.7. COMPLEXE DE MANGANESE BASE DE SCHIFF (Mn (II)-L₃)	61
II.3.7.1. Synthèse	61
II.3.7.2. La chromatographie sur couche mince	62
II.3.7.3. La spectroscopie infrarouge	62
II.3.7.4. La spectrophotométrie UV-Visible	63
II.3.7.5. DSC (Calorimétrie Différentiel)	63
II.4. BIBLIOGRAPHIE DE CHAPITRE II	

CHAPITRE III

CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUE DES LIGANDS BASE DE SCHIFF ET LEURS COMPLEXES

III. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES SYNTHETISES	68
III.1. étude électrochimique exhaustive des complexes NiL₁, CoL₁, FeL₁ et PdL₁	68
III.2 Voltampérométrie cyclique des ligands et leurs complexes	68
III.2.1. Voltampérométrie cyclique des ligands	68
III.2.1.1. Etude par Voltampérométrie cyclique de ligand L1	68
III.2.1.2. Etude par voltampérométrie cyclique de ligand L2	69
III.2.1.3. Etude par voltampérométrie cyclique de ligand L3	70
III.2.2. Voltampérométrie cyclique des complexes	71
III.2.2.1. Voltampérométrie cyclique de complexe L1Mn	71
III.2.2.2. Voltampérométrie cyclique de complexe L2Mn	72
III.2.2.2. Voltampérométrie cyclique de complexe L3Mn	73
III.2.2.4. Voltampérométrie cyclique de complexe L ₁ Fe	74
III.2.2.4. Voltampérométrie cyclique de complexe L1Co	75
III.2.2.4. Voltampérométrie cyclique de complexe L1Ni	75
III.2.2.4. Voltampérométrie cyclique de complexe L ₁ Pd	76

CHAPITRE IV
APERCU BIBLIOGRAPHYQUES SUR LE CYTOCHROME P-450 ET
UTILISATION DES COMPLEXES DE MANGANESE BASE DE
SCHIFF PENTADENTATES COMME CATALYSEURS MODEL DU
CYTOCHROMR P-450 (APPLICATION A L'ELECTROCATALYSE

IV.1 INTRODUCTION	79
IV.2 GÉNÉRALITÉS SUR LE CYTOCHROME P-450 COMME CATALYSEUR DES RÉACTIONS D'OXYDATION	79
IV.3 RAPPEL SUR LA CHIMIE DE L'OXYGÈNE MOLÉCULAIRE	82
IV.4 CATALYSE	82
IV.4.1. CATALYSE HOMOGENE	83
IV.4.1.1. Choix de l'oxydant	83
IV.4.1.1.a Iodobenzene PhIO	84
IV.4.1.1.b. Hypochlorite de sodium NaOCl	85
IV.4.1.1.c. L'hydroxyde de t-butyle (TBHP)	85
IV.4.1.2. OXYGENE MOLECULAIRE COMME SOURCE D'ATOMES D'OXYGENE	88
IV.4.2. CATALYS HETEROGENE	91
IV.4.2.1. ELECTRODES MODIFIES	92
IV.4.2.1.1 Introduction	92
IV.4.2.1.1 Nature d'électrode	92
IV.4.2.1.1.a Graphite	92
IV.4.2.1.1.b Carbone vitreux	93
IV.4.2.2 LES SUPPORTS MINERAUX	94
IV.4.2.3 LES SUPPORT ORGANIQUE	97
IV.4.3. ROLE DE BASE AXIAL	100
IV.5. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES PROPRIETES ELECTROCATALYTIQUE DE L'INTERACTION ENTRE LES COMPLEXES DE MANGANESE ET L'OXYGENE MOLECULAIRE.	102
IV.5.1 sous atmosphère d'azote	102
IV.5.b. sous atmosphère d'oxygène	103
IV.5.b. base axiale	103
IV.5.c. Anhydride benzoïque	103
IV.5. 1. COMPLEXE Mn (II)-L1 :	104
IV.5.1.b. sous atmosphère d'azote et d'oxygène	104
IV.5.1.b. 1-méthylImidazole	105
IV.5.1.c. 1-méthylImidazole+ anhydride benzoïque	107
IV.5.2. COMPLEXE Mn(II)-L2	108
IV.5.1.a. sous atmosphère d'azote et d'oxygène	108
IV.5.1.b. : 1-méthyl-imidazole	109
IV.5.1.c. Anhydride benzoïque	111
IV.5.3. Le complexe Mn(II)-L3	113
IV.5.3.a. Sous atmosphère d'azote et d'oxygène	113
IV.5.3.b. 1-méthylImidazole	114

IV.5.3.c. 1-méthylimidazole+ anhydride benzoïque	116
IV.4. BIBLIOGRAPHIE DE CHAPITRE IV	119

ANNEXE

METHODES D'ETUDE ET APPAREILLAGE

IV.1.METHODES D'ETUDES	125
IV.1.1. Spectroscopie d'absorption ultraviolette –visible (UV-vis)	125
IV.1.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)	
IV.1.3. La chromatographie sur couche mince (CCM)	
IV.1.4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	
IV.1.5. Voltampérométrie cyclique (VC)	61
IV.1.5.1. expression mathématique du courant et du potentiel de pic	129
IV.1.5.2. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes Electrochimiques	130
IV.2.TECHNIQUES EXPERIMENTALES	125
II.2.1. Spectroscopie ultra violet	125
IV.2.2. Spectroscopie infrarouge	126
IV.2.3. Chromatographie sur couche mince	126
IV.2.5. Analyse calorimétrique différentielle	127
IV.2.7. Voltampérométrie cyclique	127
IV.1.5.2. expression mathématique du courant et du potentiel de pic	
IV.1.5.2. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes Electrochimiques	
IV.1.6.Spectrographie de masse	130
IV.1.6.1. Principe de la méthode	
IV.1.7. Résonance magnétique nucléaire	130
IV.2.APPAREILLAGE	132
IV.2.1. Spectroscopie ultra violet UV-VIS	132
IV.2.2. Spectroscopie infrarouge IR	132
IV.2.3. Chromatographie sur couche mince CCM	132
IV.2.5. Analyse calorimétrique différentielle DSC	132
IV.2.7. Voltampérométrie cyclique	132
IV.2.7. spectroscopie de masse	133
IV.2.7. Résonance magnétique nucléaire	133
IV.3. REACTIFS ET SOLVANTS	133
IV.3.1. Réactifs	134
IV.3.2. solvants	135
IV.3.4 Solvant utilisé pour l'étude électrochimique	135
IV.3.5 Electrolyte-Support	135
IV.4 REFERENCE	137

I. INTRODUCTION

Les ligands bases de Schiff et leurs complexes représentent une classe importante de chélatants dans la chimie de coordination. Ces composés ont toujours joué un rôle important dans différents domaines de la chimie. En effet, des efforts conséquents ont été déployés pour systématiser les méthodes synthétiques pour l'obtention de ces composés. Cette catégorie de composés a été une sorte de modèles pour les ligands porphyrines et leurs complexes de métaux de transition qui ont suscité pendant très longtemps une attention très particulière chez beaucoup de chercheurs et ce, en se basant sur leur importance sur le plan biologique ainsi que sur le plan industriel étant donné que ces structures dérivent systématiquement des produits présents dans les systèmes vivants notamment dans le foie qui constitue le siège de nombreuses réactions d'oxydation au moyen des cytochromes p-450. Les noyaux porphyriniques et leurs complexes [1] dérivant de cytochrome p-450 possèdent une activité très élevée vis-à-vis des réactions d'oxydation dans le corps humain. A partir de ces propriétés intéressantes, de nombreux travaux de recherche axés essentiellement sur la modélisation moléculaire pour la mise au point de nouveaux types de chélatants entre autres ceux des bases de Schiff en particulier les multidentates [2]. Ces études présentent un double objectif d'une part, l'amélioration des connaissances actuelles sur le fonctionnement des cytochromes P-450 dans les systèmes vivants ainsi que la recherche d'un système catalytique aussi efficace que possible en catalyse d'oxydation pour d'éventuelles applications à caractère industriel [3,4].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse, la caractérisation de complexe de base de Schiff pentadentates de métaux de transition comme le manganèse, le Fer, le Cobalt, le Nickel et le Palladium. Aussi, une étude électrochimique de ces complexes est également envisagée pour la détermination de leurs caractéristiques électrochimiques et dans le cas particulier des complexes de manganèses, un des objectifs est de déterminer propriétés electrocatalytiques vis-à-vis des réactions d'oxydations en présence de l'oxygène moléculaire et ce, en estimant la formation de des espèces métaloxo ($Mn^V=O$).. En outre, nous tenterons d'examiner le rôle de la fonction NH existante dans les molécules des complexes s'elle peut jouer un rôle de base axiale pour activer l'attaque du centre métallique de manganèse par l'oxygène moléculaire.

Enfin. Une des raisons essentielles qui nous ont motivés à entreprendre ce thème de recherche pour cette catégorie de complexes et ligands est la présence d'un atome d'azote qui permet leur solubilité dans l'eau que ce soit à l'état ligands ou complexes.

On présentera dans le premier chapitre du présent manuscrit un rappel théorique sur les chélatants qui englobe les porphyrines et les bases de Schiff. Ainsi, une généralité sur les complexes de coordination, suivi par les principaux travaux concernant la synthèse chimique des ligands base de Schiff, leurs complexes de métaux de transition et leurs caractérisations par les méthodes spectroscopiques et électrochimiques, ainsi que leur application dans divers domaines.

Le second chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation des ligands et complexes base de schiff pentadentates.

Dans un troisième chapitre, nous nous exposerons les résultats de l'étude électrochimique des ces complexes.

Enfin, le quatrième chapitre sera réservé à la fois à une présentation bibliographiques sur les systèmes cytochrome P-450 et une étude électrochimique des complexes des manganèse en présence de l'oxygène moléculaire en vue de déduire les propriétés électrocatalytique d'oxydation de ce type de complexes en attendant de réaliser les électrolyses préparatifs

I.GÉNÉRALITÉS SUR LES CHÉLATANTS

La **chélation** (tire son origine du mot grec *khêlê* : « pince ») est un processus physico-chimique au cours duquel est formé un complexe, le chélate, entre un complexant dit chélateur (ou chélatant), et un métal, alors complexé, dit chélaté. Le chélate se distingue du simple complexe par le fait que le métal peut se fixer au chélateur par au moins deux liaisons de coordination. Ces liaisons de coordination qui sont souvent exprimées par un pincement d'un métal par des éléments pinçants souvent symbolisés par des dents. Parmi les chélatant qui nous intéressent sont les ligands bases de Schiff qui une modèles chimique pour les ligands porphyrines.

I.1. LIGANDS PORPHYRINES

I.1.1. définition des ligands porphyrine

Ces composés sont des macrocycles naturels contenant un squelette fondamental constitué de quatre noyaux pyrroliques unis par leurs positions α par quatre groupes méthines, elles constituent une partie fonctionnelle essentielle, de certaines macromolécules de protéines qui sont essentielles au divers processus normaux de l'oxydation (Figure I.1).

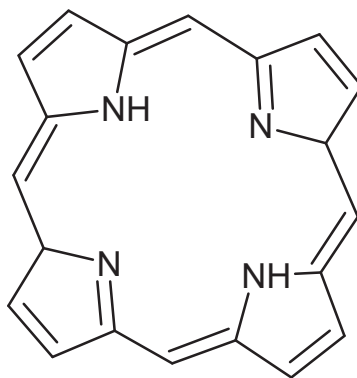


Figure I.1 : Structure de la porphyrine [3].

I.2. ligands bases de Schiff

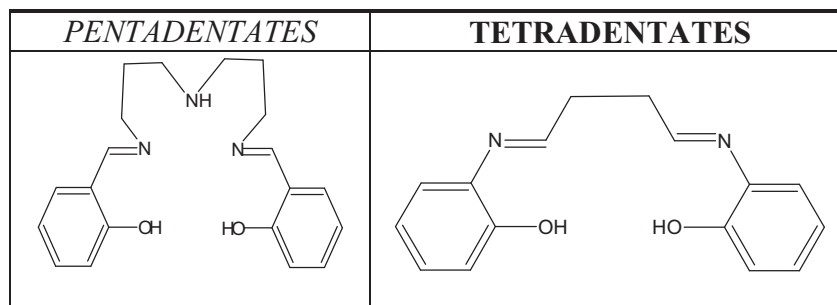
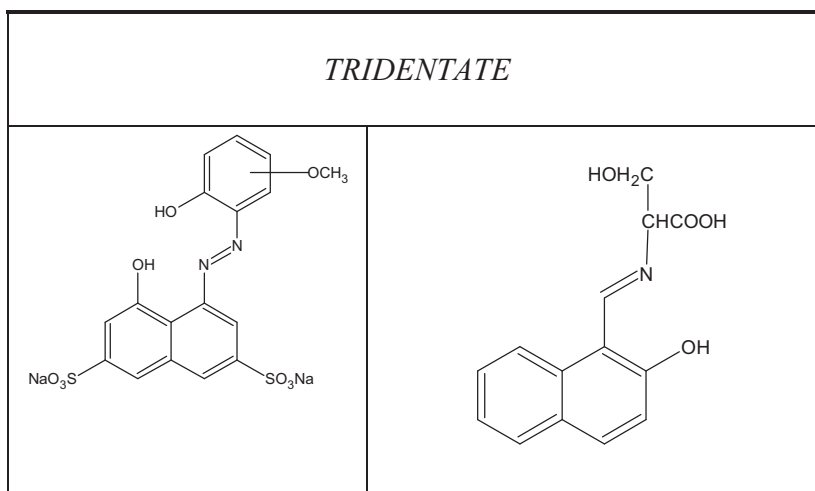
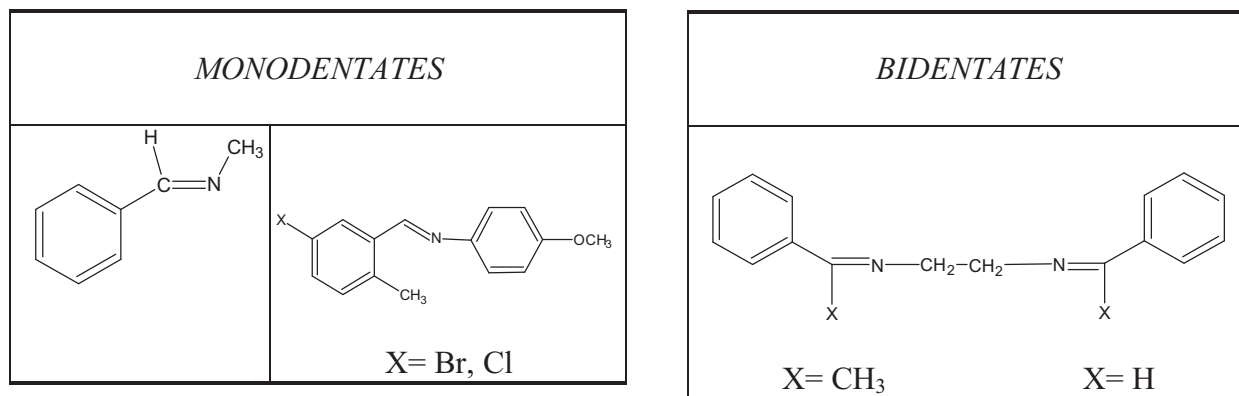
II.2.1. Définition d'un ligand base de Schiff

Ligand vient du verbe latin ("ligare" qui veut dire lier). Les ligands base de Schiff sont des composés ayant toujours un doublet libre d'électrons porté par l'atome d'azote qui lui confère un caractère nucléophile très fort, permet d'attaquer facilement les centres actifs de faibles densité électronique, tels que l'atome de carbone du groupement carbonyles et les ions des métaux de transitions Zn, Cu, Cd, Ni, Co...etc. [4-]. Ainsi notons que ces électrons de

ces métaux de transition occupent l'orbitale "d" vide en donnant un type de liaison connu sous le nom de liaison de coordination.

I.2.2. Classification des ligands bases de Schiff

Les bases de Schiff sont classées suivant le nombre des dents qui les portent, pour cela on a les mono, bi, tri, tétra, pentadentates et polydentates



I.3. GENERALITES SUR LES COMPLEXES DE COORDINATION

I.3.1. Les postulats d'Alfred Werner

Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913), un chimiste alsacien qui a passé une grande partie de sa vie à Zürich, est considéré comme le fondateur de la chimie de coordination. A la fin du 19^e siècle, on se posait beaucoup de questions sur les composés des métaux de transitions, que l'on savait analyser. Par exemple, les solutions de chlorure de cobalt dans l'ammoniaque, à partir desquelles on isolait des produits correspondant à une analyse élémentaire $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Des formules telles que celle-ci furent proposées, par analogie avec la chimie organique :

C'est en 1893 que Werner eut l'inspiration (à deux heures du matin, paraît-il) que le nombre de groupements fixés sur l'ion métallique n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation. D'où les trois postulats qu'il proposa :

1) Les métaux possèdent deux types de valence, la valence primaire qui correspond à la formation de l'ion et une valence secondaire, qui correspondent au nombre de groupements fixés sur l'ion métallique.

La valence primaire correspond au **nombre d'oxydation**

La valeur secondaire correspond au **nombre de coordination**.

2) La valence primaire est satisfaite par des ions. Dans l'exemple ci-dessus, trois ions chlorures Cl^- .

3) La valence secondaire est satisfaite par des ions (positifs ou, le plus souvent, négatifs) ou par des molécules.

Dans l'exemple ci-dessus : les 6 molécules d'ammoniac.

On écrira donc la formule du complexe : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$. Le cation $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ est l'entité complexe, raison pour laquelle on l'écrit entre parenthèses carrées.

4) Les valences secondaires sont dirigées vers des positions fixes de l'espace autour de l'atome central :

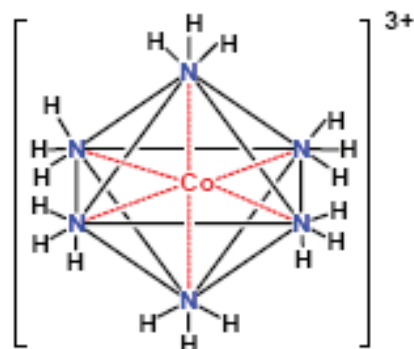


Figure I.2 : structure d'un polyèdre.

Le polyèdre dont les sommets sont constitués par les atomes directement liés à l'ion métallique s'appelle le **polyèdre de coordination** ; est la figure géométrique ayant comme sommets les atomes directement liés au métal. Quelques exemples courants, représentés dans la figure (3).

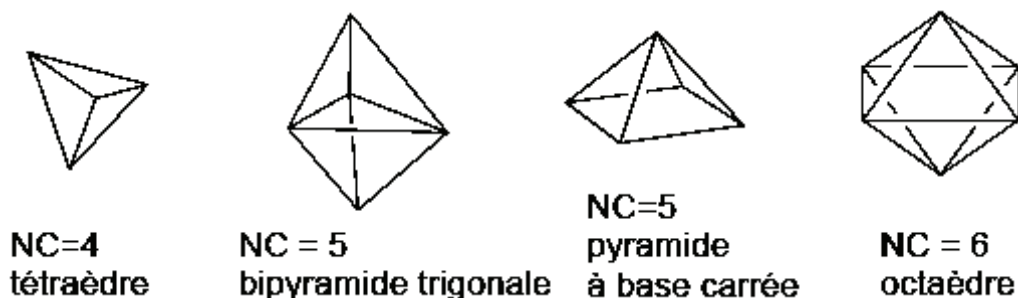


Figure I.3 : principales géométries de l'ion métallique.

I.3.2. Définition du complexe

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation central auquel sont liés des molécules ou ions appelés ligands. Il est caractérisé par sa géométrie qui dépend de son indice de coordination (nombre de liaisons formées par l'atome ou l'ion central avec les ligands). Les complexes de métaux de transition avec leurs sous-niveaux d incomplets, possèdent des propriétés optiques et magnétiques (dia ou paramagnétique) qui dépend de la nature de la liaison du complexe.

Un composé est dit **paramagnétique** s'il possède des électrons dont les spins ne sont pas appariés c'est à dire des électrons célibataires. Ainsi il devient une entité magnétique ou petit aimant.

Un composé est **diamagnétique** si tous ses électrons sont appariés; il est donc repoussé par un champ magnétique. A cet effet, capables de décrire les liaisons dans les composés de coordination, de rationaliser et de prédire leurs propriétés par exemple :

- 1- La théorie de la liaison de valence (1930)
- 2-La théorie du champ cristallin puis la théorie du champ des ligands (1950,1960)
- 3-Les théories des orbitales moléculaires

I.3.2.1 Théorie de la liaison de valence (Pauling) :

Dans cette théorie, la formation d'un complexe met en jeu une réaction entre les ligands (ils apportent des doublets électroniques) et le métal ou l'ion métallique (il possède des orbitales vides) qui permet la formation d'une liaison covalente.

I.3.2.2 THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN :

Ce modèle est fondé sur une interaction purement électrostatique entre le métal central et les ligands, c'est à dire une interaction ionique (atome central \equiv charge positive ; ligand avec doublet libre \equiv charge négative).

I.3.3.THEORIE DES ORBITALES MOLECULAIRES :

I.3.2.3.a.Cas d'un complexe octaédrique

Le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (**O.M.**) est construit par le recouvrement des orbitales atomiques (**O.A.**) des ligands et du métal de transition. Dans le cas d'un complexe octaédrique des métaux de la 1ère série de transition, il y a 9 orbitales de valence pour l'ion métallique : les orbitales (3d, 4s, 4p) ou (4s, 4p, 4d). Six (6) de ces O.A. : z², x²-y², xz, yz, xy, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}. Ont leur lobes orientés suivant les axes Ox, Oy et Oz c'est à dire dans les directions des liaisons Métal. Le ligand et par suite conduiront à des liaisons de type σ . Trois de ces O.A. : yz, xz, xy, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} sont au contraire orientées pour l'établissement de liaisons π ou bien ne forment pas de liaisons.

I.4.STABILITE DES COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION.

I.4.1. Contributions a la stabilité des complexes

Les facteurs qui influencent la stabilité des complexes sont représentés dans le schéma ci-dessous.

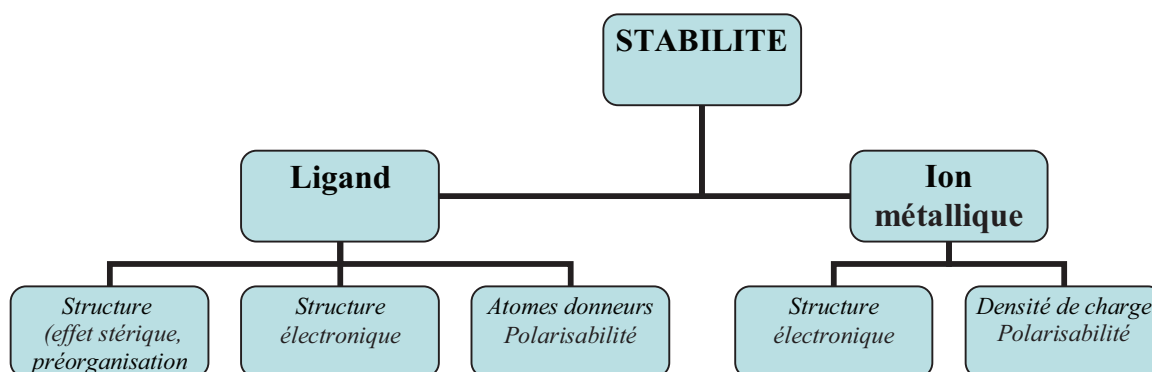


Schéma I.1 : principaux facteurs influent sur la stabilité des complexes.

Les liaisons ion-ligand étant fortement électrostatiques (ion-dipôle ou ion-ion), la charge des particules (plus précisément la densité de charge pour les ions métalliques) ainsi que leur polarisabilité, vont jouer un rôle central. La structure électronique de l'ion et des ligands déterminera les propriétés magnétiques et optiques, ainsi que la contribution « covalente » à la liaison. Finalement, la structure des ligands sera également très importante car elle déterminera l'effet stérique et l'effet entropique (p.ex. effet macrocyclique, voir paragraphe précédent).

I.4.2. Densité de charge et polarisabilité des cations métalliques

La liaison de coordination possède une **contribution électrostatique** résultant de l'attraction entre la charge positive du cation et la charge ou fraction de charge négative portées par les atomes donneurs des ligands. De plus, il y aura une **contribution covalente** associée au recouvrement entre les orbitales atomiques du métal et les orbitales moléculaires des ligands. La force de la liaison M-L (contribution enthalpique à la stabilité globale du complexe ΔG^0) dépendra de ces deux facteurs.

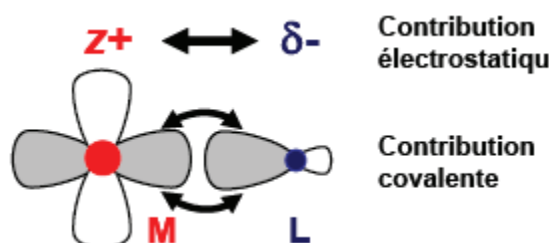


Figure I.7 : effet de la densité de charge sur la stabilité du complexe.

I.4.3. Contribution électrostatique

Pour un ligand donné L, la magnitude de l'interaction électrostatique dépendra de la taille du cation, donnée par son rayon ionique r_i , ainsi que de sa charge z . La densité de charge est définie par z^2/r_i et c'est ce paramètre qui sera décisif. On voit par exemple que, d'après ce critère uniquement, les stabilités relatives d'un complexe de Na (I), Ca (II), et Eu (III) devraient être dans le rapport 1 :4 :8. En première approximation, on s'attend à une augmentation de la stabilité des complexes le long d'une période du tableau périodique. En première approximation seulement, car les rayons ioniques pour les éléments d ne varient pas de manière monotone le long d'une série. Cet aspect sera traité plus tard, en invoquant les effets de champ des ligands.

I.4.4. Structure électronique de l'ion métallique (cation d) :

Pour ces ions la configuration électronique joue un rôle important dans la stabilité des complexes formés, aussi bien pour la contribution électrostatique, le rayon ionique dépendant de cette configuration, que pour la contribution covalente. Ce problème a été traité dans la théorie de champs cristallins, après avoir exposé les modèles de liaison chimique du champ des ligands et des orbitales moléculaires.

I.4.5. STRUCTURE DU LIGAND

I.4.5.1. L'EFFET CHELATE

La complexation d'un ligand polydenté produit un effet de stabilisation entropique, par rapport à la complexation d'un nombre de ligands monodentates correspondant au nombre d'atomes donneurs du ligand polydenté. L'effet chélate est associé à deux effets importants, la taille du cycle chélate formé, ainsi que la neutralisation de la charge.

Expérimentalement, on trouve généralement l'ordre de stabilité suivant :

5 membres > 6 membres > 7,8 membres

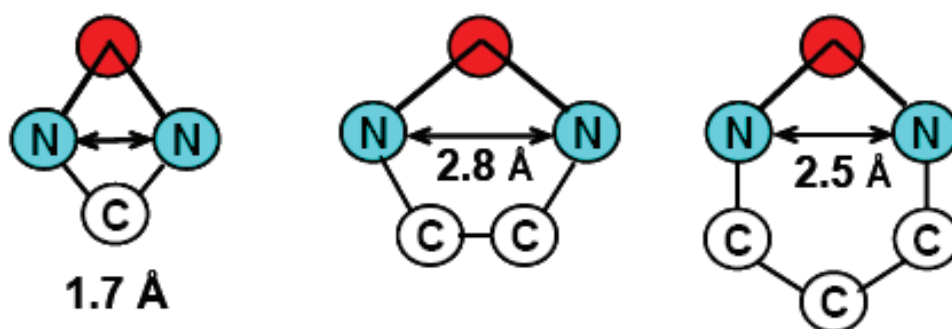


Figure I.8 : l'effet de la taille de cycle sur les stabilités des complexes

On voit ci-dessus que le cycle à 5 membres est celui qui conduit à la plus faible répulsion électrostatique entre les atomes donneurs (représentés ici par des atomes d'azote). Cet effet est illustré ci-dessous pour des complexes dicarboxylates. C'est l'une des raisons pour lesquelles on trouve souvent des ligands de type éthylènediamine, dicarboxyliques, ou β -dicétoniques. Lors de la formation d'un cycle à 5 membres, résultant de la complexation à un ion métallique, il y a peu de travail à fournir pour vaincre la force de Coulomb répulsive entre les atomes donneurs portant une fraction de charges (amines tertiaires éthylènediamine, atomes d'oxygène des carboxylates). L'essentiel de ce travail a déjà été fait lors de la synthèse du ligand organique afin de relier entre elles deux unités portant la même charge partielle négative à une relative courte distance (pont $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). Pour la formation de cycles plus grands, ce travail doit être fourni lors de la complexation, qui devient de plus en plus endothermique.

I.4.5.2. Préorganisation du ligand (effet stérique).

Les effets chélate et macrocyclique sont associés à une préorganisation des sites de complexation du ligand. Ceci est démontré par les chélates d'EDTA et de CDTA, un ligand dans lequel le pont $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ est remplacé par un groupement cyclohexanyl. Dans EDTA, la répulsion entre les charges des groupements carboxylates fixés sur deux amines différentes fait que ceux-ci sont très éloignés l'un de l'autre. Dans CDTA, le pont 1,2-cyclohexane rapproche les deux charges négatives. Ainsi, lors de la complexation, celles-ci seront déjà plus proche de leur position finale et les complexes de cedta^{4-} sont effectivement plus stables que ceux d' edta^{4-} , d'environ deux ordres de grandeur [chimie de coordination].

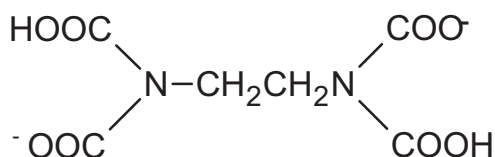


Figure I.9 : Structure de la molécule d'EDTA

I.6. STABILITE DES COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION VIS-A-VIS DE LA REACTION EPOXYDATION.

La plupart des complexes obtenus avec ces ligands sont dans leur forme ionique avec un arrangement planaire. En effet, leur flexibilité relative permet d'avoir des distorsions imposées par la nature de l'atome central. La taille des substituants équatoriaux et axiaux

ainsi que la nature du radical reliant les deux noyaux phénoliques donne lieu à une géométrie spécifique. Les déformations induites par les interactions stériques des substituants du pont indiqué précédemment ont une influence directe sur l'activité et la sélectivité du complexe utilisé comme catalyseur. Cette stabilité peut être appréciée en se basant sur leur efficacité catalytique, comme on peut le constater à partir des résultats de l'époxydation du cyclooctène (tableau1) par action de l'oxygène moléculaire électrocatalysée par des complexes de manganèse base de Schiff tétradentates.

Tableau I.2 : influence de la nature du pont Z dans les complexes de Mn base de Schiff sur l'efficacité catalytique lors de l'époxydation du cyclooctène

Nature du pont (Z)	CH ₂ CH ₂	1, 2-C ₆ H ₁₀ (cyclo)	1,2-C ₆ H ₄	1,2-(4,5ClC ₆ H ₄)
Nombre de cycle Cat (a)	3	1	1,9	1

On remarque d'après ces résultats qu'au fur et à mesure que la planéité et la rigidité du pont augmentent, l'efficacité catalytique diminue suivant la séquence suivante

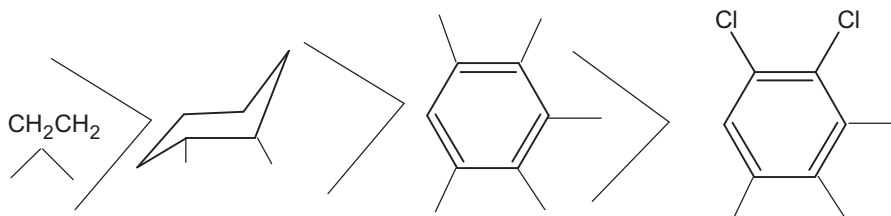


Schéma I.2 : l'effet de pont sur l'efficacité catalytique

Ceci est dû au fait que le complexe perd de plus en plus sa flexibilité lui permettant d'adopter la géométrie octaédrale de l'atome central qui est le manganèse. C'est pourquoi la meilleure efficacité catalytique a été obtenue avec le pont Ethylène donnant au complexe un maximum de flexibilité.

Ces résultats rapportés par A.Ourari et Col. [31] sont à rapprocher de ceux obtenus par Kochi sur la caractérisation des complexes de chrome (II)-base de Schiff au moyen de l'analyse cristallographique par la diffraction des rayons X [32]. Ces derniers ont confirmé que la structure de ces complexes adopte une forme en selle de cheval comme le montre le schéma ci-après

I.7. APPLICATION DES COMPLEXES DE BASE DE SCHIFF :

Grâce à leurs importances dans la vie humaine, les complexes sont exploités dans divers domaines, parmi lesquels on cite leurs utilisations dans :

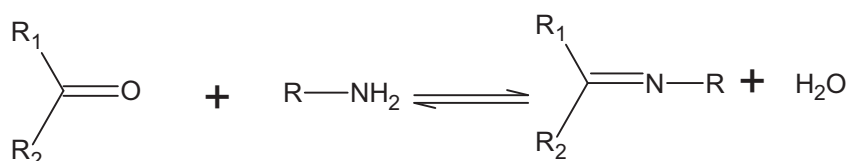
Le traitement de quelques maladies (accumulation du cuivre dans le foie, le cerveau et les reins ou certaines formes de cancer,

- activités biologique (activité antifongique, antibactérienne) [10,11],
- dan le domaine d'optimisation le taux de décharge des batteries ainsi leur capacité [12],
- dans la domaine de la chimie analytique (titration, précipitation et séparation des métaux dans les mélanges). [13,14]
- dans le domaine de catalyse. Effectivement, l'oxydation catalytique des hydrocarbures qui sont diversifiés suivant la nature de fonction chimique des composes organiques, tel que l'oxydation des alcools [15,16], carboxylation des halogénures [17-21], oxydation des amines primaire [22], les phénols [23] et les hydrocarbures [24,25]. Ce qui nous intéresse plus particulièrement pour la réalisation de notre travail sont les complexes de base de Schiff souvent utilisés dans L'époxydation des oléfines [26-30], ce dernier qui est particulièrement attirante depuis plusieurs décennies, dans le cadre de synthétisés des composés chimique difficilement réalise. Ce qui nous pousse de trouver des meilleures conditions pour réaliser la catalyse.

I.8. RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES LIGANDS BASE DE SCHIFF ET LEURS COMPLEXES CORRESPONDANTS

I.7.1 généralités et historique

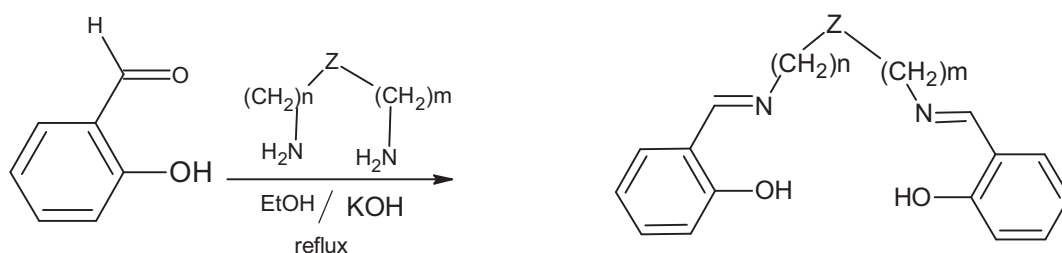
Les premières synthèses de ce type de composés (imine) ont été réalisées en 1864 par Schiff [33], c'est ainsi que ces composés ont pris ensuite leur nom (Base de Schiff). Ils sont obtenus par condensation d'une amine primaire avec un aldéhyde ou une cétone, comme le montre le schéma réactionnel suivant



On note dans cette réaction que l'élimination de l'eau est nécessaire pour déplacer l'équilibre vers la formation de la fonction iminique, utilisant comme solvant l'éthanol absolu qui forme un mélange azéotropique avec l'eau permettant le déplacement l'équilibre vers la formation de l'eau, et cette opération dite autocatalysée.

Les ligands auxquels nous nous sommes intéressés plus particulièrement pour la réalisation de notre travail sont les bases de Schiff pentadentates. Ces ligands sont obtenus par la condensation de l'aldéhyde salicylique ou ces dérivés sur une diamine aromatique.

La première synthèse de ces complexes pentadentates sont faite par Coleman et al [34], suivant la réaction suivante



N	m	Y	Abréviation
2	2	NH	Z SALDIEN
2	2	-S-	Z SALDAES
2	3	NH	Z SALEPT
3	3	NH	Z SALDPT
3	4	NH	Z SALBPT

Schéma I.3 : méthode de Coleman pour la synthèse des complexes pentadentates.

Nos complexes de manganèse souffre d'être attaqués par l'oxygène moléculaire, qui diminue l'activité catalytique de ce dernier, à cause de la présence de la base (NH) de pont du complexe, dans ce cas des travaux ont été effectués pour ce genre de problème.

Dans ce cas l'hétérogénéisation des complexes porteurs de groupe amine secondaire (NH) était une des stratégies qui ont été enquêtées par Catherine Reyé et coll. [35]. Parmi plusieurs genres de supports solides, une matrice silice a été considérée pour l'immobilisation des bases de Schiff dérivées.[33-37] Cela a été accompli à travers la formation d'un lien covalent entre un groupe du chloro-propyle greffé sur un matériau à base de silice (brevet mobile (MCM-41) et le groupe amine (NH) de ligand pentadentates [33,36] comme la montre le schéma (I.4).

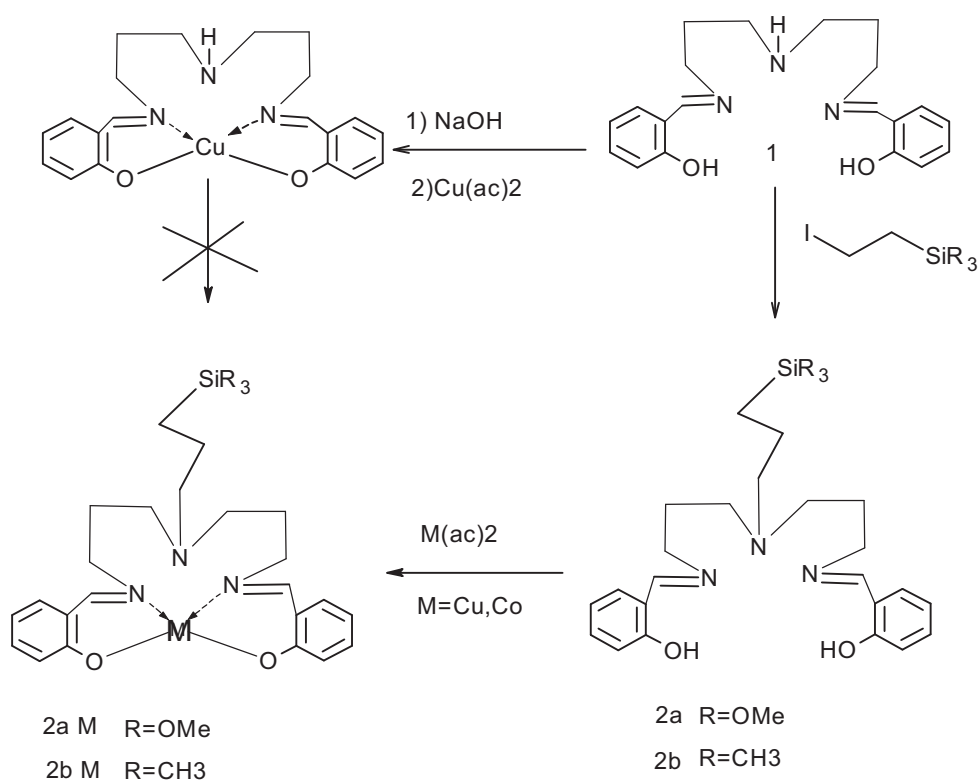


Schéma I.4 : schéma réactionnel des complexes pentadentates.

Les mêmes auteurs [38], ont décrit un chemin réactionnel différent de premier. Ce dernier étant basé sur le changement de la position de greffage effectué sur le (OH) phénolique substituant l'aldéhyde salicylique pour conduire aux matériaux hybrides matrice minérale contenant des complexes base de Schiff liées d'une façon covalente à la matrice silice se situent au niveau des (OH) phénolique et ce, en utilisant le processus sol-gel. Ces processus

sont réalisés grâce aux réaction sol-gel impliquant les tri alcoxy silanes $[(CH_2-Si(OR)_3)]$ le schéma (I.3). la méthode (A) mène à complexe avec géométrie du bipyramidal trigonal.

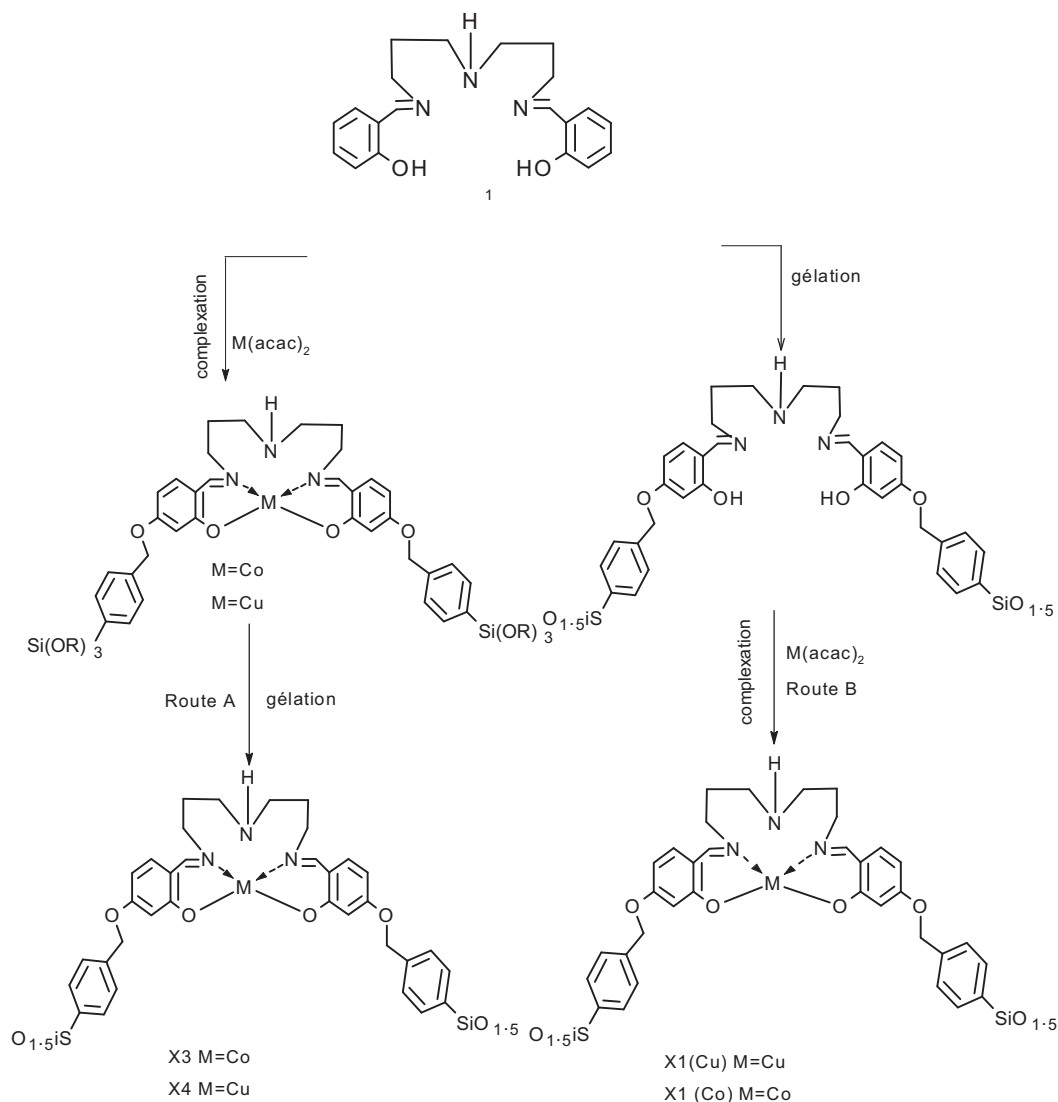


Schéma I.5 : schéma de synthèse du complexes de cuivre et de cobalt base de Schiff pentadentates.

Et la méthode (B).mène à la géométrie autour des centres métallique vers une pyramide plane carrée. Seulement les matières ont préparé d'après la méthode A est effectif pour la sorption du dioxygène. Ceci probablement dû à la différence de géométrie autour du centre métallique.

Dans le but d'obtenir des bases de Schiff extractives des métaux, QIN, Sheng-Ying et, col. [40], ont synthétisés avec succès le Salen avec deux aza-couronne pendants de l'éther

H₂L₁ et H₂L₂. Leurs structures ont été caractérisées par IR, SM, 1H NMR, et enfin par l'analyse élémentaire et par l'analyse de la diffraction de rayon X, les résultats obtenus confirment que cette base de Schiff est un bon extracteur de métaux comme .

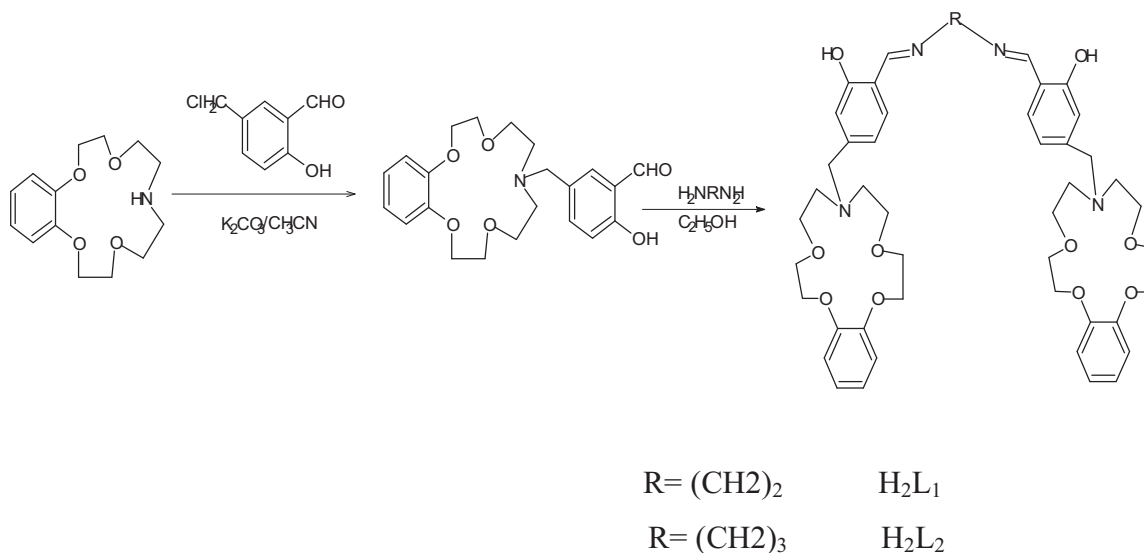


Schéma I.6 : synthèse des ligands H₂L₁ et H₂L₂

Deux bases de Schiff récemment synthétisées [imine N, N-ortho-phénylène (salicylaldimine-acétylacétone) et N, N-ortho-phénylène (salicylaldimine-2-hydroxy-1-naphthalaldimine)] ont été étudiées par *M. Hosseini et al* [44], comme inhibiteurs pour la corrosion d'acier doux dans 0.5 mol dm³ sulfurique acide. Les résultats de perte de poids, impédance électrochimique et mesure de polarisation de Tafel identifient régulièrement les deux composés comme bons inhibiteurs, d'efficacité d'autour de 95% à une concentration de 400 ppm. L'inhibition est dans les deux cas d'un mélange de nature anodique-cathodique. Les différences dans l'efficacité de l'inhibition entre H₂A₃ figure (I.11) et H₂A₄ figure (I.12) sont liées au phénomène structuraux. Plusieurs adsorptions les isothermes sont réparties, et l'isotherme Temkin est trouvée pour fournir une description exacte du comportement de l'adsorption de la base de Schiff investi.

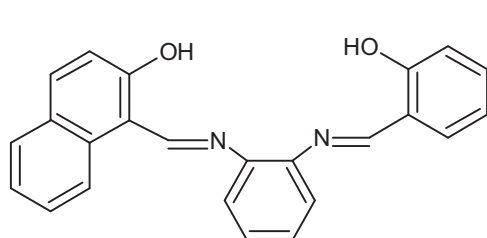


Figure I.11 : structure du ligand H₂A₄

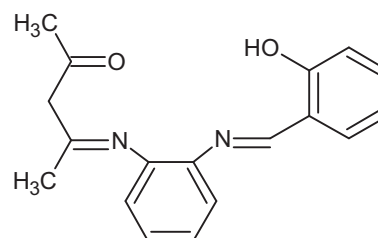


Figure I.12 : structure du ligand H₂A₃

Les complexes bases de Schiff hybridés (la molécule est constituée d'une partie organique et l'autre matériaux) ont des plus haute activité et sélectivité.

Le complexe de Nickel base de Schiff [45] fonctionnalisé avec les groupes hydroxyle, N,N-éthylène-bis-(4-hydroxysalicyliminate) nickel (II), [Ni (4-HOsalen)], a été ancré sur un carbone activé à l'air oxydé qui utilise le chlorure cyanurique (CC) comme un agent liant. L'ancrage du complexe a été réalisé en trois fixations :

- 1) oxydation de carbone activé avec un mélange d'azote N_2 et l'air (avec 5% O_2).
- 2) Fixation de CC à la surface oxydée de carbone fonctionnalisé.
- 3) La réaction de greffage du complexe à la surface de carbone par le chlorure cyanurique CC.

Ces matières ont été caractérisées au moyen des méthodes d'analyse de surface telles que le MEB, les rayons X, XPS, enfin l'analyse par ATD et A TG.

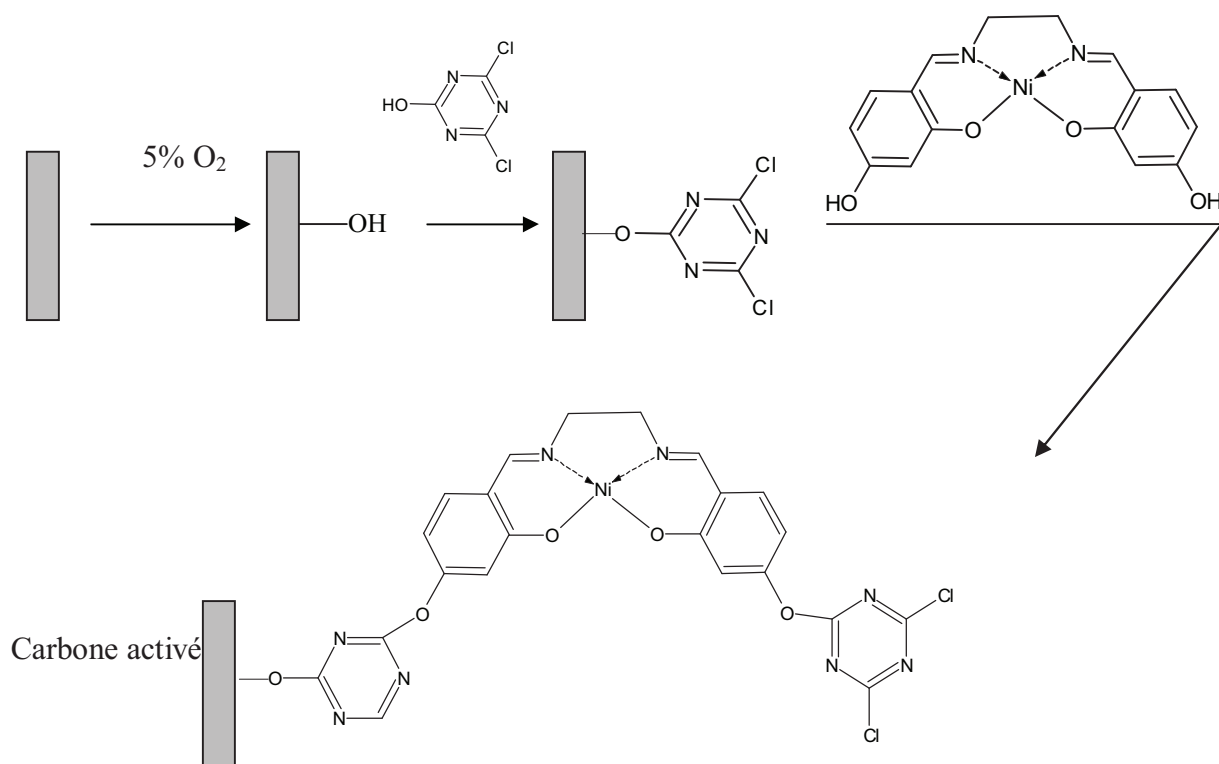


Schéma I.7 : procédure de synthèse du complexe base de Schiff [Ni (4-HOsalen)] ancré sur un carbone activé.

D'autre auteur [46] ont synthétisés le complexe de manganèse Mn (III)-Cl alanine base de Schiff. Ce dernier a été capsulé dans la matrice SiO₂ par l'encapsulation physique direct et copolymérisation du triéthoxysilanylpropyl complexe modifié avec TEOS (Tetraéthoxysilane). Les deux de ils ont été utilisés comme catalyseur pour l'époxydation aérobie de cyclohexène et montrés la meilleure sélectivité que complexe homogène. Le catalyseur ancré avait la plus haute activité et sélectivité; aucuns lessiver de complexes n'a eu lieu pendant le processus catalytique. Il a montré les avantages attendus de catalyseurs de l'hétérogènes, à savoir, manutention facile et recyclabilité.

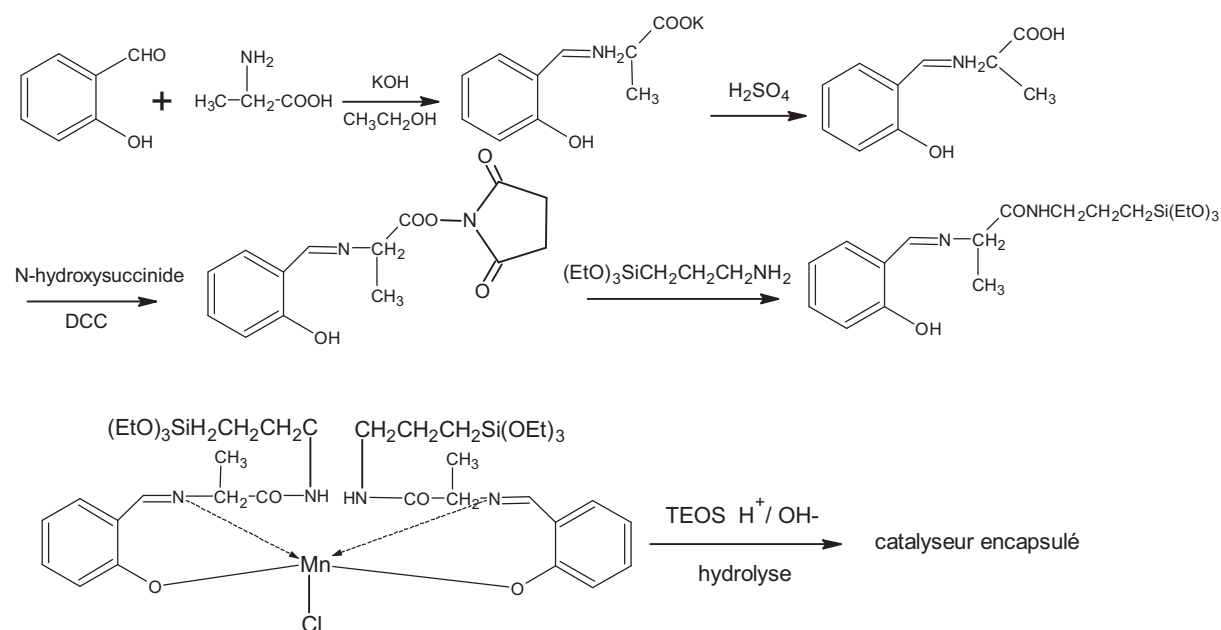


Schéma (I.8) processus réactionnel pour la préparation de complexes de Manganèse (III) ancré

Par ailleurs Sahar et coll [47] ont utilisés une procédure de complexe de Manganèse, la Base de Schiff est le dérivé de salicylaldehyde et 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTSSal) cela est ancré chimiquement sur Y-Zeolite. La Caractérisation de ces complexes a été accompli par l'analyse élémentaire, spectroscopie infrarouge et le moment magnétique. La base Schiff ancré a imposé la sphère de la coordination du plan stable sur les ions du métal, en autorisant l'époxydation de 1-octène dans la place axiale en présence de l'oxygène moléculaire. L'époxydation de 1-octène a aussi été accompli en employant la Y-Zeolite en partie modifiée avec n-octadécyltrichlorosilane (OTS) la complexe de Base Schiff dans la présence de 30% H₂O₂ sous un système de la phase limite

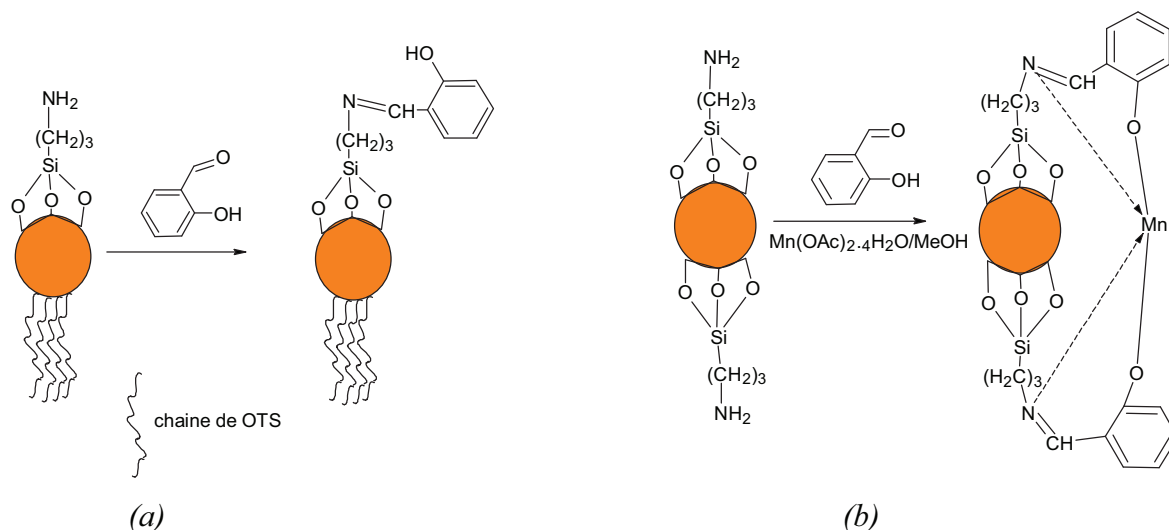


Schéma (I.9) base de Schiff APTS Sal ancré en partie de HY-OTS- Zéolite
 a)- base de Schiff APTS-al ancré sur une partie de HY-Zéolite.
 b)- base de Schiff APTS-al ancré sur les deux parties de HY-Zéolite.

Pour conclure, on note dans les complexes traités de ce chapitre qu'ils systématiquement une fonction amine (secondaire, ou tertiaire). Cette fonction joue plus qu'un rôle sachant qu'elle accélère la solubilité de ces ligands et complexe dans l'eau et au cas de besoin peut actives l'action de l'oxygène moléculaire sur le centre métallique.

I.9. BIBLIOGRAPHIE DE CHAPITRE I

- [1] M. Lucero, G. Ramirez, A. Riquelme, I. Azocara, M. Isaacs, F. Armijo, J.E. Forster, E. Trollund, M.J. Aguirre, D. Lexa
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 221 (2004) 71–76.
- [2] S.Dayagi, Y. Degani, in: patai (ED.)
The chemistry of the Carbon Nitrogen Double bond, Willey. Interscience .New Work.1970. P71.
- [3] Meenal D.Godbole, Emanuela Grigiotti, Piero Zanello, Allison M. Mills, Anthony L. Spek, Elisabeth Bouwman
Inorganica Chimica Acta 358 (2005) 233–238.
- [4] B. Macias, J. J. Criado, M. V. Vaquero and M. V. Villa,
Thermochim. Acta, 223 (1993) 213.
- [5] Ivan V. Korendovych and Elena V. Rybak-Akimova
Acta Cryst. (2004). C60, m82-m84.
- [6] Prakash P. Dholakiya and M. N. Patel
Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry, vol. 34, no. 2, pp. 371–382, 2004.
- [7] Mehmet Tunc,el1 and Selahattin Serin
Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry, Vol. 33, no. 6, pp. 985–998, 2003.
- [8] Iffet S,akıyan and Hamza Yılmaz
Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry, Vol. 33, no. 6, pp. 971–983, 2003.
- [9] G.WILKINSON.
Comprehensive Coordination Chemistry. Pergamon Press. Oxford, 6 (1987) 494-495.
- [10] Prakash P. Dholakiya and M. N. Patel
Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry, Vol. 34, no. 2, pp. 383–395, 2004.
- [12] Thangaian Daniel Thangadurai and Karuppannan Natarajan
Transition Metal Chemistry 27: 485–489, 2002.
- [13] M.Orlandi, B.Rindone, G.Molteni, P. Rummakkoc and G. Brunow
Tetrahedron 57 (2001) 371-378
- [14] A.Ahmed Isse, M.Grazia Ferlin, A.Gennaro
Journal of Electroanalytical Chemistry, 541 (2003) 93- 101
- [15] Valiollah Mirkhani, Shahram Tangestaninejad, Majid Moghadamb and Maryam Moghbela

Bioorganic & Medicinal Chemistry 12 (2004) 4673–4677.

[16] Marco Orlandi, Bruno Rindone, Giorgio Molteni, Petteri Rummakkoc and Go»sta Brunowc
Tetrahedron 57 (2001) 371-378.

[17] Debabrata Chatterjee Anannya Mitra, Rex E. Shepherd
Inorganica Chimica Acta, 357 (2004) 980–990.

[18] Steven A. Schuetz, Victor W. Day, Arnold L. Rheingold and John A. Belot
Dalton Trans, 2003, 4 3 0 3 – 4 3 0 6

[19] M.Y. Khuhawar, M.A. Mughal, A.H. Channar
European Polymer Journal 40 (2004) 805–809

[20] Khuhawar MY, Channer AH.
Macromol Rep 1995; 32(4):523–530

[21] M.Orlandi, B.Rindone, G.Molteni, P. Rummakkoc and G. Brunow
Tetrahedron 57 (2001) 371-378

[22] A.Ahmed Isse, M.Grazia Ferlin, A.Gennaro
Journal of Electroanalytical Chemistry, 541 (2003) 93- 101

[23] Valiollah Mirkhani, Shahram Tangestaninejad, Majid Moghadamb and Maryam Moghbela
Bioorganic & Medicinal Chemistry 12 (2004) 4673–4677.

[24] Marco Orlandi, Bruno Rindone, Giorgio Molteni, Petteri Rummakkoc and Go»sta Brunowc
Tetrahedron 57 (2001) 371-378.

[25] Debabrata Chatterjee Anannya Mitra, Rex E. Shepherd
Inorganica Chimica Acta, 357 (2004) 980–990.

[26] Steven A. Schuetz, Victor W. Day, Arnold L. Rheingold and John A. Belot
Dalton Trans, 2003, 4 3 0 3 – 4 3 0 6

[27] M.Y. Khuhawar *, M.A. Mughal, A.H. Channar
European Polymer Journal 40 (2004) 805–809

[28] Khuhawar MY, Channer AH.
Macromol Rep 1995; 32(4):523–530

[26] Ana Rosa Silva, José Louis Figueiredo, Cristina Freire, Baltazar de Castro
Microporous and Mesoporous Materials 68 (2004) 83–89

[27] Debabrata Chatterjee, Anannya Mitra, Rex E. Shepherd
Inorganica Chimica Acta 357 (2004) 980–990

- [28] Huidong Zhang, Song Xiang and Can Li
Chem. Commun., **2005**, 1209–1211
- [29] A. R. Silva, C. Freire, B. de Castro
Carbon **42** (2004) 3027–3030
- [30] S.A. Patel, S. Sinha, A.N. Mishra, B.V. Kamath, R.N. Ram
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **192** (2003) 53–61.
- [31] M. Gulloti, A. Pasini, P. Fantucci, R. Ugo, R. D. Gillard
Gazz. Chem. Ital., **102** (1972) 855.
- [32] A. Ourari, J.C. Moutet,
Electrochim. Acta. **42**(1997), 2525.
- [33] H.S. Schiff
Ann. Chim (Paris). **1864**, 113, 118.
- [34] W. M. Coleman, L. T. Taylor
J. Am. Chem. Soc., **100**, 1705, **1977**.
- [31] Xishi Tai, Xian Hong Yin, Q. Chen and M. Tan
Molecules, **8**, **2003**, 439–443
- [35] Francis Carré, Robert J. P. Corriu, Emmanuelle L.B, Ahmad M, C. Reyé, R. Guillard, J. Sýkora and A. van der Lee
Dalton Trans, **2003**, 3211 – 3215
- [36] P. Sutra and D. Brunel,
Chem. Commun., **1996**, 2485–2486.
- [37] I. C. Chisem, J. Rafelt, M. T. Shieh, J. Chisem, J. H. Clark, R. Jachuck, D. Macquarrie, C
Chem. Commun., **1998**, 1949–1950.
- [38] X.-G. Zhou, X.Q. Yu, J.-S. Huang, S-G. Li, L.S. Li and C. M. Che,
Chem. Commun., **1999**, 1789–1790.
- [39] D. Brunel
Microporous Mesoporous Mater., **1999**, **27**, 329–344.
- [40] R. J. P. Corriu,
Structure, University of Göttingen Germany, **1986**.
- [41] Robert J. P. Corriu, Emmanuelle Lancelle-Beltran, A. Mehdi, C. Reye, S. Brandes, and R. Guillard
Chem. Mater. **2003**, **15**, 3152–3160
- [39] Rukhsana I. Kureshy, Noor-ul H. Khan, Sayed H.R. Abdi, Irshad Ahmad, Surendra Singh, and Raksh V. Jasra
Journal of Catalysis **221** (2004) 234–240

[42] WEI, Xing-Yue LI, Jian-Zhang, MAO, Zhi-Hua, ZHOU, Bo QIN, Sheng-Ying
Chin. J. Chem., **2004**, Vol. 22, No. 6

[45] A.R. Silva, C. Freire, B. de Castro, M.M.A. Freitas b, J.L. Figueiredo
Microporous and Mesoporous Materials 46 (**2001**) 211-221.

[44] Mirghasem Hosseini, Stijn F.L. Mertens, Mohammed Ghorbani, Mohammed R. Arshadi
Materials Chemistry and Physics 78 (**2003**) 800–808.

[46] Jiquan Zhao, Jianping Han, Yuecheng Zhang
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 231 (**2005**) 129–135.

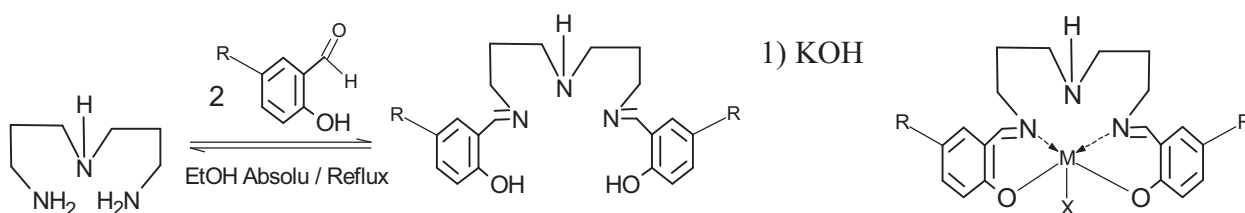
[47] Sahar I. Mostafa, Shigeru Ikeda, Bunsho Ohtani
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 225 (**2005**) 181–188.

II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES LIGANDS BASE DE SCHIFF ET LEURS COMPLEXES CORRESPONDANTS.

II.1. INTRODUCTION

Ce travail a pour objectif de synthétiser des complexes de manganèse (III)-bases de Schiff pentadentates en vue d'obtenir des espèces oxydantes de stabilité satisfaisante.

Nous avons procédé à la préparation de trois ligands pentadentates et leurs complexes



de manganèse (III)-bases de Schiff et Ni(II)-L₁, Co(II)-L₁, Fe(II)-L₁, Pd(II)-L₁ selon la méthode proposée par Coleman et Coll. [1] et dont les structures sont schématisés ci-dessous

	Ligand	M (metal)	X	Sels métalliques Y	Complexe base de schiff
R = H	L ₁	M = Fe	X = Cl	Fe (Cl) ₃ .6H ₂ O	Fe(III)-L ₁
		M = Co	X = -	Co(OAc) ₂	Co (II)-L ₁
		M = Pd	X = -	Pd(OAc) ₂	Pd(II)-L ₁
		M = Ni	X = -	Co(OAc) ₂ .4H ₂ O	Ni (II)-L ₁
R = Br	L ₂	M = Mn	X = -	Mn(Cl) ₂ .4H ₂ O	Mn(II)-L ₁
		M = Mn	X = -	Mn(Cl) ₂ .4H ₂ O	Mn(II)-L ₂
R = Cl	L ₃	M = Mn	X = -	Mn(Cl) ₂ .4H ₂ O	Mn(II)-L ₃

Figure II.1 : Structure des ligands et complexes synthétisés.

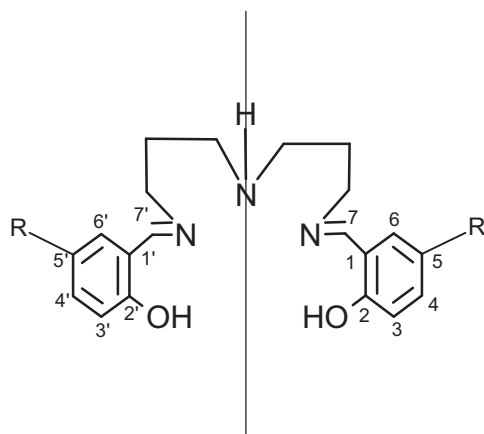


Figure II.2 : Ordre de numérotation des atomes de carbone dans la Structure des ligands synthétisés.

La réaction d'addition de l'amine Bis (3-aminopropylamine) sur les salicylaldéhydes utilisés a été réalisée suite à une attaque nucléophile sur le carbonyle du salicylaldéhyde suivie par la transposition d'un hydrogène à partir de l'azote, cet intermédiaire libère par la suite une molécule d'eau selon la séquence réactionnelle suivante [2] :

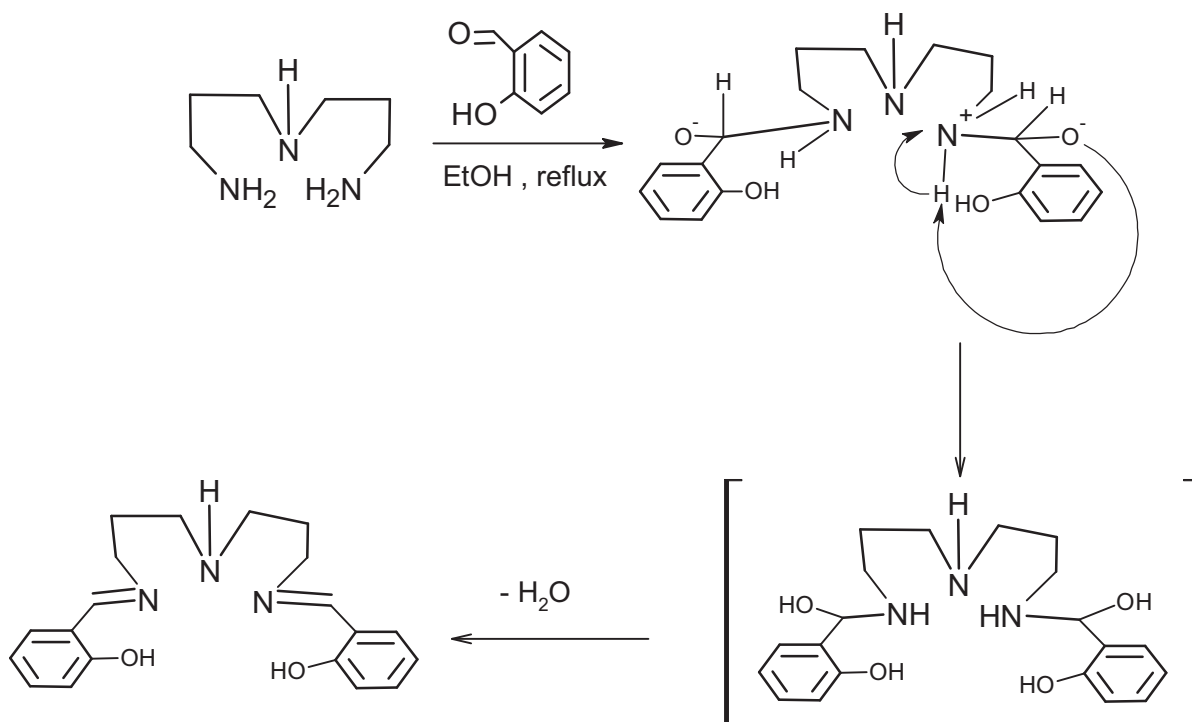
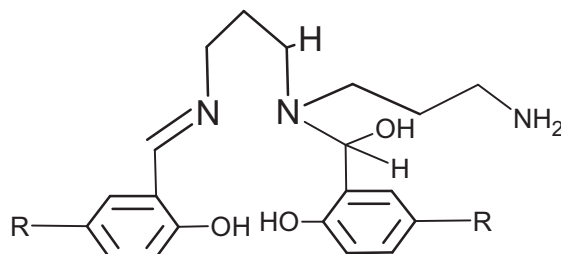


Figure II.3: Mécanisme de formation des ligands base de Schiff pentadentates.

En théorie, cette réaction pourrait fournir une autre forme de ligand selon le même mécanisme déjà mentionné sans pour autant libérer totalement l'eau de la molécule. Ce ligand

non désiré est réalisable seulement si les sites électrophiles des deux salicylaldehydes utilisés sont attaqués par les groupements (NH) et (NH₂).

Le ligand attendu dans ce cas est :



En fait ce produit, dans le brut réactionnel obtenu, n'a pas été observé. Par ailleurs, les travaux rapportés dans la littérature sur la réalisation de ce type de ligands n'ont jamais mentionné la présence de ces sous produits.

II.2. CARACTÉRISATION DES LIGANDS.

II.2.1. Le ligand (L₁) base de Schiff N, N'-bis-(salicylidène) bis-(3-aminopropylamine) M= 339 g/mole

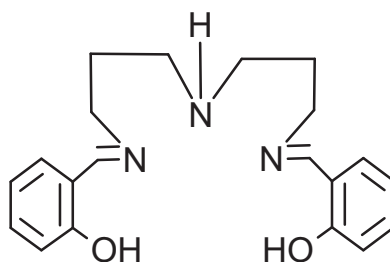


Figure II.4 : Structure du ligand base de Schiff L₁.

II.2.1.1. SYNTHÈSE :

On dissout 1mmole (0.131g) de bis (3-aminopropyl) amine dans 5ml de éthanol absolu, que l'on place dans un ballon de 100 ml à trois tubulures. Cette solution est soumise à une agitation magnétique. Ensuite, on ajoute 0.244g (2mmole) d'aldéhyde salicylique dissout dans 10ml de éthanol absolu. Avec une pipette pasteur on l'ajoute goutte à goutte au diamine. Dès que le contact des deux composés est réalisé, on observe une coloration jaune. Ensuite, le montage est porté au reflux pendant une heure. Après on élimine l'éthanol par évaporation sous pression réduite. Ainsi le ligand résultant est obtenu sous forme d'une huile visqueuse de couleur jaune. Le rendement de la réaction a été estimé à 74%.

II.2.1.2. La chromatographie sur couche mince

La pureté du ligand L₁ a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (C.C.M) en utilisant des plaques en gel de silice, l'éluant étant un mélange dichlorométhane / méthanol avec un rapport de 9 / 1 (V / V), une tache jaune concentrée relative au ligand L₁ est observée avec facteur de rétention de 0,58.

II.2.1.3. La spectroscopie infrarouge

Le spectre du ligand L₁, expose les principales bandes caractéristiques de vibration représentées au niveau du (Tableau I.3). Une large bande d'intensité moyenne dans l'intervalle de 3338-3580 dû à la liaison intramoléculaire (OH.. . NH). La vibration de groupe azométhine du ligand L₁ est observe à 1632 nm. [3].

Tableau II.1 : Principales bandes caractéristiques de l'IR pour le ligand L₁.

Fonction	Bande d'absorption $\nu(\text{cm}^{-1})$	Intensité
NH, OH	3330	M
CH aromatique	3050	f
CH aliphatique	2934	m
C=N	1632	F
C=C	1580	m
C-N	1460	m
C-O	1149	m

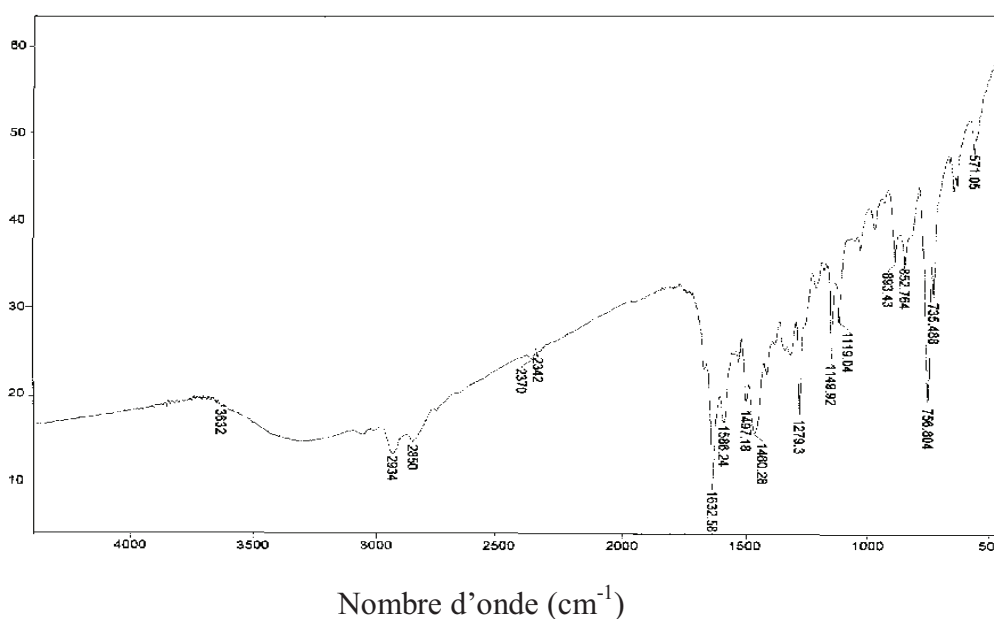


Figure II.5 : Spectre infrarouge du ligand L₁ base de Schiff.

II.2.1.4. La spectrophotométrie UV-Visible

L'étude de la spectrophotométrie ultraviolette a montré une bande d'absorption large de groupe azométhine (C=N) à 316 nm [4], qui caractérise le ligand L₁ dont l'absorbance est de (A=1.070) est ce qui est montré au niveau de la figure (II.6).

Tableau II.2 : valeurs numériques de (λ_{max} , Absorbance (A) et ϵ_{max}) pour le ligand L₁ base de Schiff.

	λ_{max} nm	absorbance	ϵ_{max} (mole ⁻¹ L cm ⁻¹)
Ligand L ₁	316	1.070	10700

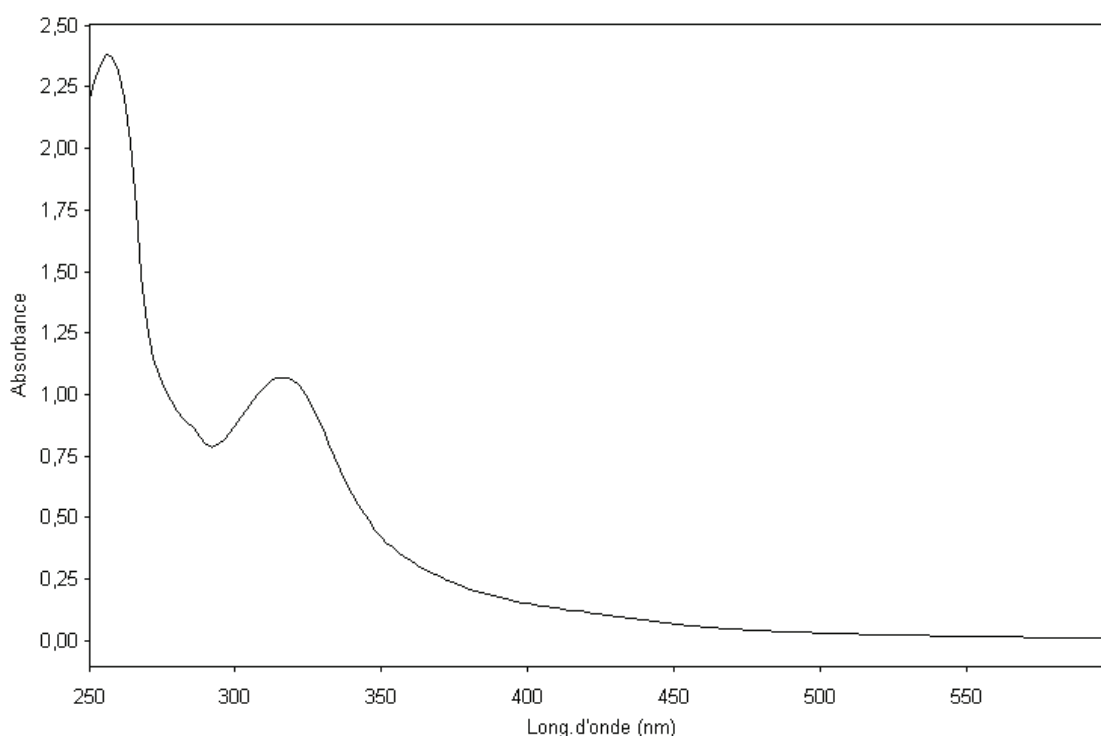


Figure II.6 : Spectre électronique du ligand L₁ (10⁻⁴M) dans chloroforme CHCl₃

II.2.1.5. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H)

Le spectre RMN ¹H du ligand L₁ était clair et en accord avec la structure proposée.

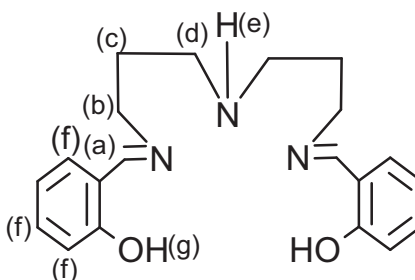


Figure II.7 : L'ordre de numérotation de protons existant la molécule du ligand L₁

Les résultats de RMN ^1H obtenus (rassemblés dans le Tableau II.3) confirment la symétrie du ligand L_1 et fournissent six déplacements chimiques différentes. Le déplacement chimique, situé à $\delta_{\text{H}} = 13,40$ ppm (2H, s) attribué aux deux groupements (OH). celui qui apparaît à 8,40 ppm (2H, s), désigne les deux protons azométhyniques (CH=N) alors que celui localisé à 7,00 ppm (8H, s) représente les protons des deux cycles aromatiques. Celui de groupement (NH) résonne à 3,64 ppm en un singulet (1H, m), alors les protons aliphatiques apparaissent sous forme d'un triplet à 3,68 ppm (4H, J 3,0 Hz) attribuée aux deux groupes [-CH₂-N (b)] et un multiplet à 1,95 ppm (8H) correspondant aux deux groupes [-CH₂(c) - CH₂ (d)]. [5]

Tableau II.3 : Caractéristiques RMN du proton (300 MHz) du ligand L_1 dans CDCl_3 .

Déplacement chimique δ (ppm)	Multiplicité	Couplage J (Hz)	Attribution
13,40	M	/	H (g)
8,40	s	/	H(a)
7,00	m	/	H(f)
3,68	t	3,0	H(b)
3,64	s	/	H(e)
1,95	m	/	H(c), H(d)

II.2.2. LE LIGAND (L2) BASE DE SCHIFF 5,5'-DIBROMO N, N'- BIS-(SALICYLIDENE) BIS-(3-AMINOPROPYLAMINE). $M = 497$ g/mole

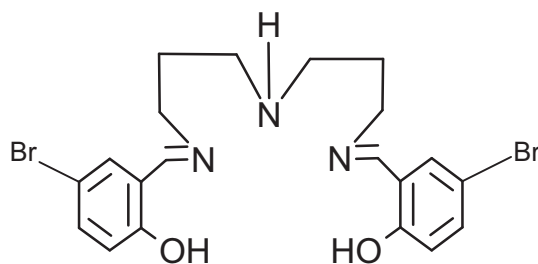


Figure II.8 : Structure du ligand base de Schiff L_2

II.2.2.1. SYNTHÈSE :

On dissout 1mmole (0.131g) de bis (3-aminopropyl) amine dans 5ml de éthanol absolu, que l'on place dans un ballon de 100 ml à trois tubulures. Cette solution est soumise à une agitation magnétique. Ensuite, on ajoute 0.402 g (2mmole) de 5-Bromo-salicylique aldehyde dissout dans 10ml de éthanol absolu. Avec une pipette pasteur on l'ajoute goutte à goutte au diamine. Dès que le contact des deux composés est réalisé, on observe une coloration jaune.

Ensuite, le montage est porté au reflux pendant 3 heure. Après on élimine l'éthanol par évaporation sous pression réduite, ainsi le ligand résultant est obtenu sous forme d'une huile visqueuse de couleur jaune, le rendement de la réaction a été estimé à 78%.

II.2.2.2. La chromatographie sur couche mince

La pureté du ligand L2 a été contrôlée par CCM en utilisant le même éluant précédent, on a dans ce cas obtenu un facteur de rétention de 0,61.

II.2.2.3. La spectroscopie infrarouge

Les bandes d'absorption caractéristiques pour le ligand L2 sont représentées dans le tableau3, une large bande d'absorption caractérisant la liaison hydrogène intramoléculaire entre le groupement (NH...OH) voir la figure (I.20). Ainsi une bande d'absorption du groupe azométhine est observé à 1636 cm^{-1} , avec un déplacement vers les fréquences plus ; ce qui permet d'en déduire un bathochromique attribué à l'atome de brome du dérivé salicylaldehyde [6].suivant (le tableau II.5).

Tableau II.5 : Principales bandes d'absorption de l'IR attribuées au le ligand L2.

Fonction	Bande d'absorption ν (cm^{-1})	Intensité
NH, OH	3367	M
CH aliphatique	2974	M
C=N	1636	M
C=C	1584	M
C-O	1279	M
C-Br	627	F

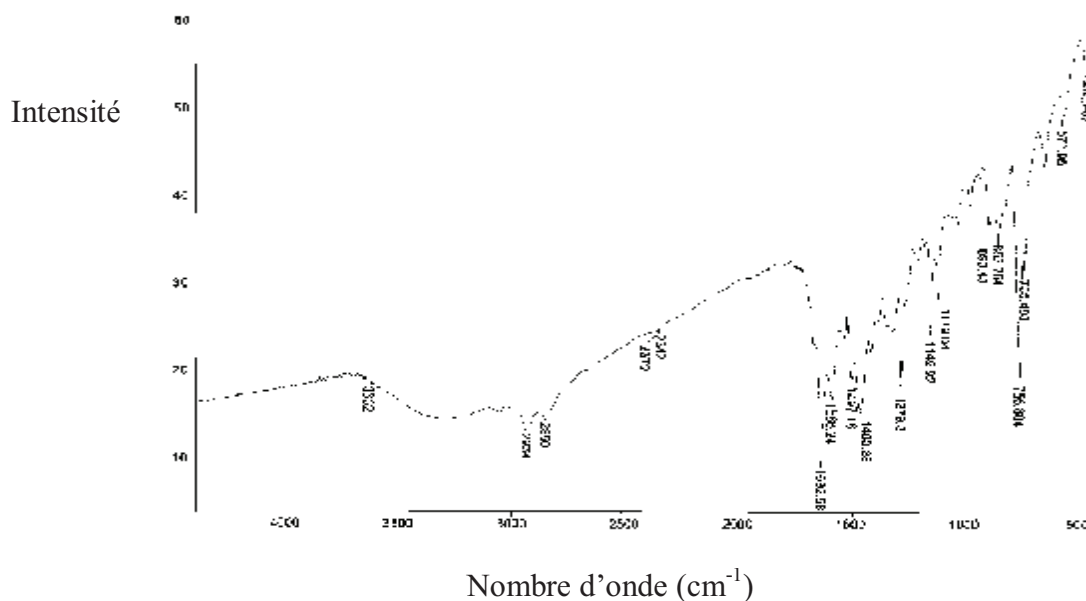


Figure II.9 : Spectre infrarouge du ligand L2 base de Schiff.

II.2.2.4. La spectrophotométrie UV-Visible

Le spectre électronique du ligand L2 montre deux principales raies que l'on a attribué aux transition $n \longrightarrow \pi$ ($\lambda_{\max} = 328\text{nm}$, $A = 1.435$) et la transition $\pi \longrightarrow \pi^*$ de système aromatique ($\lambda_{\max} = 246\text{nm}$, $A = 2.056$) [7] (Voir Figure I.21).

Tableau (II.6) valeurs numériques de (λ_{\max} , Absorbance (A) et ϵ_{\max}) pour le ligand L3 base des schiff.

	λ_{\max}	absorbance	ϵ_{\max} ($\text{mole}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$)
Ligand L2	328	1.435	14350

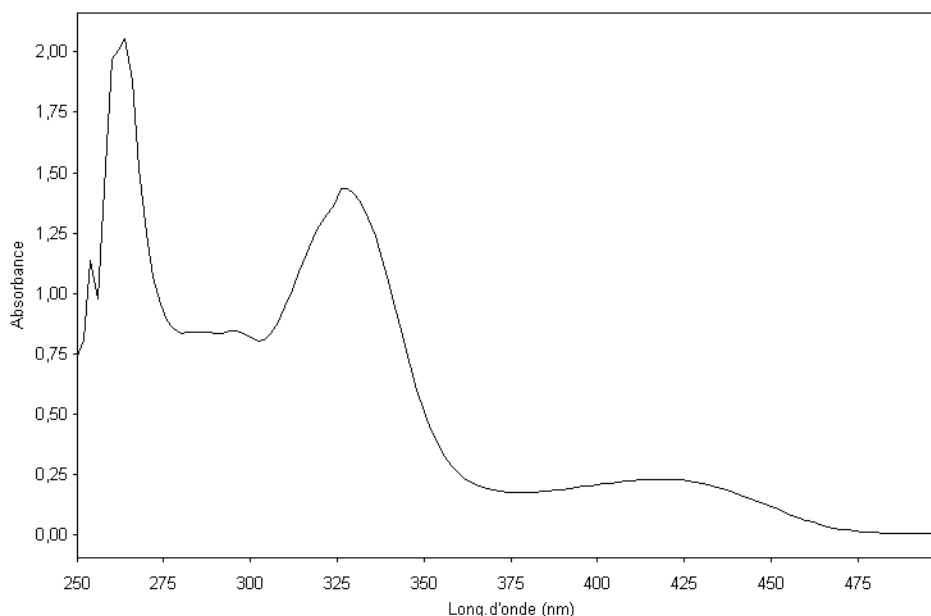


Figure II.10 : Spectre électronique du ligand L2 ($10^{-4} M$) dans le chloroforme (CHCl_3)

La comparaison entre les deux ligands L_1 et L_2 nous permet de déduire un déplacement remarquable des bandes d'absorption respectivement 314nm et 325nm de la transition $n \longrightarrow \pi$ en UV visible (effet bathochrome) dû à l'extension de la conjugaison électronique qui l'atome de brome à cause de la présence des électrons de sous-couche "d" conférant au système à la fois un effet mésomère donneur et un effet inductif attracteur.

II.2.2.5. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H)

Les résultats de la spectroscopie RMN ^1H du ligand L2 étaient indicatifs, ils ont montré que la molécule est symétrique en exhibant sept déplacements chimiques différentes illustrées dans le Tableau II.7 .

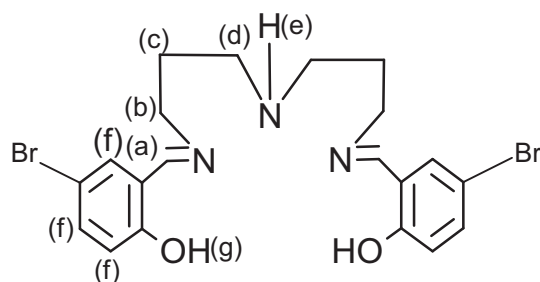


Figure II.11 : L'ordre de numérotation de protons existant au ligand L2

Le déplacement chimique situé à 12,50 ppm (2H, m) attribuée aux deux groupements (OH), 8,30 ppm (2H, s) et 7,12 ppm (6H, m) désignés respectivement, les protons azométhyniques et vinyliques (CH=N) et (CH=C) des deux cycles aromatiques. Alors que Les déplacements chimiques situés à 3,65 ppm (4H, t, J 4,0 Hz) et 0,90 ppm (4H, q, J 4,0 ; 2,5 Hz) représentent les protons des groupes [-CH₂ (b) et -CH₂ (c)], cependant, qui apparaît à 1,85 ppm (4H, m) est relative aux deux groupements [-CH₂ (d)]. Celui de groupement (NH) apparaît à 2,75 ppm (1H, m).

Tableau II.7: Caractéristiques RMN du proton (300 MHz) du ligand L2 dans le CDCl₃.

Déplacement chimique δ (ppm)	Multiplicité	Couplage J (Hz)	Attribution
12,50	M	/	H(g)
8,30	S	/	H(a)
7,12	M	/	H(f)
3,65	T	4,0	H(b)
2,75	M	/	H(e)
1,85	T	4,0	H(d)
0,90	Q	4,0; 2,5	H(c)

II.2.3. LE LIGAND (L2) BASE DE SCHIFF 5,5'-DICHLORO N, N'- BIS-(SALICYLIDENE) BIS-(3-AMINOPROPYLAMINE).

M= 497 g/mole

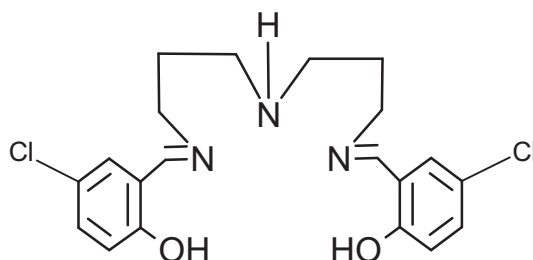


Figure II.12 : Structure du ligand base de Schiff L3

II.2.3.1. SYNTHÈSE :

On dissout 1mmole (0.131g) de bis (3-aminopropyl) amine dans 5ml de éthanol absolu, que l'on place dans un ballon de 100 ml à trois tubulures. Cette solution est soumise à une agitation magnétique. Ensuite, on ajoute 0.348 g (2mmole) de 5-Chloro-salicylique aldehyde dissout dans 10ml de éthanol absolu. Avec une pipette pasteur on l'ajoute goutte à goutte au diamine. Dès que le contact des deux composés est réalisé, on observe une coloration jaune. Ensuite, le montage est porté au reflux pendant 3 heures. Après on élimine l'éthanol par évaporation sous pression réduite, ainsi le ligand résultant est obtenu sous forme d'une huile visqueuse de couleur jaune, le rendement de la réaction a été estimé à 80%.

II.2.3.2. la chromatographie sur couche mince

La pureté du ligand L3 a été contrôlée par CCM en utilisant le même éluant précédent, on a dans ce cas obtenu un facteur de rétention de 0,74.

II.2.3.3. La spectroscopie infrarouge

Les données spectroscopique de IR pour le ligand L3 (tableau II.8).les bandes caractéristiques de (N-H.O-H) et de C-H stretching sont observés à 3424 et 2927 [55a] cm^{-1} respectivement. Le groupe azométhyne est observé à 1640 cm^{-1} , avec un déplacement vers les nombre d'ondes plus bas par rapport au ligand L₁ ; ce qui permet d'en déduire un bathochromique attribué à l'atome de chlore du dérivé salicylaldehyde [8].

Tableau II.8 : Principales bandes d'absorption de l'IR attribuées au le ligand L3.

Fonction	Bande d'absorption ν (cm ⁻¹)	Intensité
NH, OH	3424	M
CH aliphatique	2927	M
C=N	1640	M
C=C	1578	M
C-N	1379	M
C-O	1264	M
C-Cl	680	F

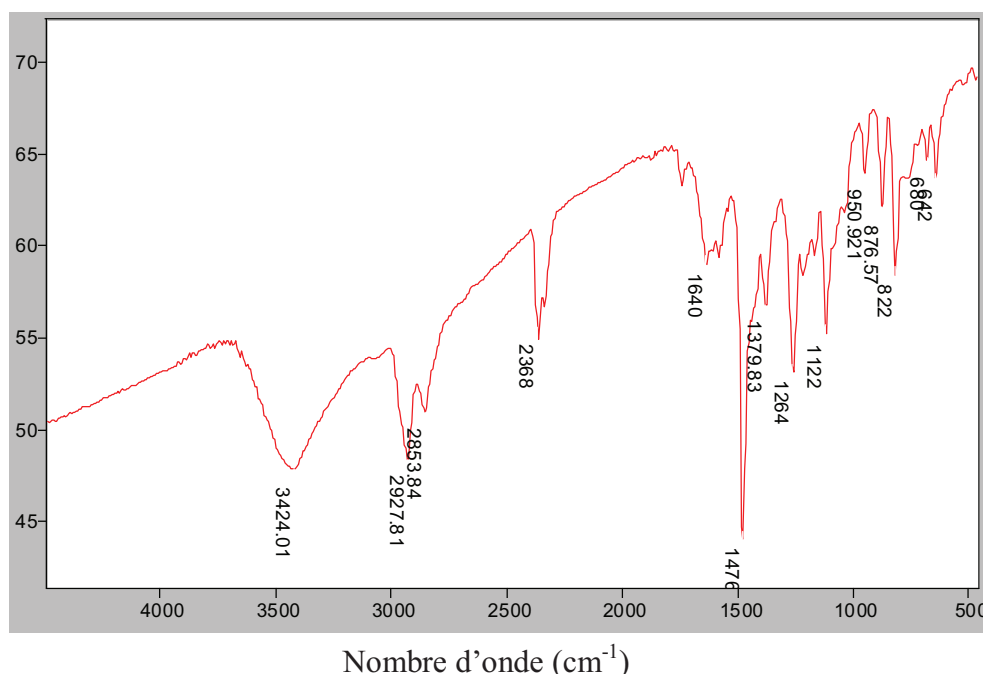


Figure II.13 : Spectre infrarouge du ligand L3 base de Schiff.

II.2.3.4. La spectrophotométrie UV-Visible

Le spectre électronique du ligand L3 montre deux principales raies que l'on a attribué aux transition $n \longrightarrow \pi$ ($\lambda_{\max} = 332\text{nm}$, $A = 1.356$) et la transition $\pi \longrightarrow \pi^*$ de système aromatique ($\lambda_{\max} = 246\text{nm}$, $A = 2.056$) [9] (Voir Figure II.14).

Tableau (II.9) valeurs numériques de (λ_{\max} , Absorbance (A) et ϵ_{\max}) pour le ligand L3 base des schiff.

	λ_{\max}	absorbance	ϵ_{\max} (mole ⁻¹ L cm ⁻¹)
Ligand L3	332	1.356	13560

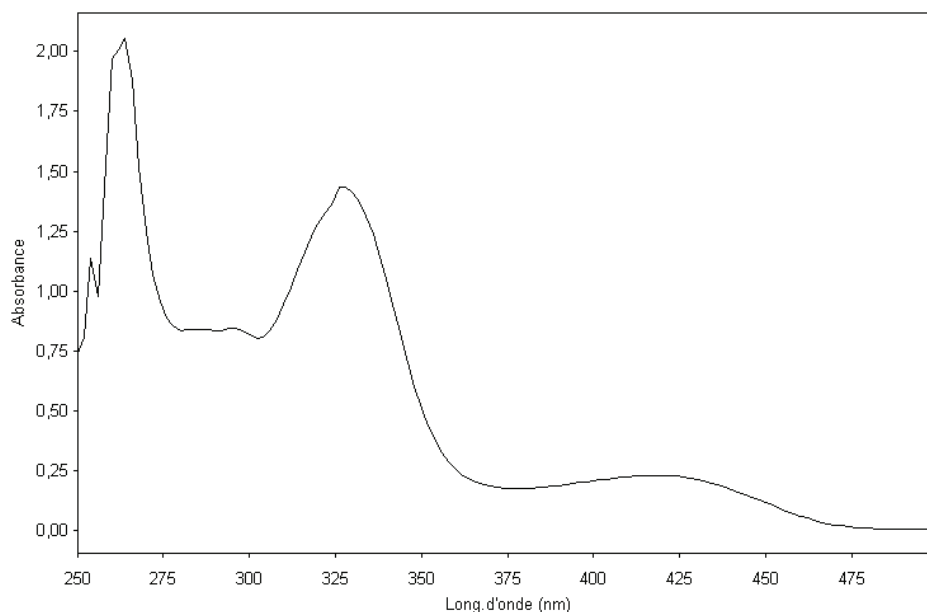


Figure II.14 : Spectre électronique du ligand L3 ($10^{-4} M$) dans le chloroforme ($CHCl_3$)

La comparaison entre les deux ligands L_1 et L_3 nous permet de déduire un déplacement remarquable des bandes d'absorption respectivement 314nm et 325nm de la transition $n \longrightarrow \pi$ en UV visible (effet bathochrome) dû à l'extension de la conjugaison électronique qui l'atome de chlore à cause de la présence des électrons de sous-couche "d" conférant au système à la fois un effet mésomère donneur et un effet inductif attracteur.

II.2.3.5. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN 1H)

La spectroscopie RMN 1H du ligand L3 n'est pas être réalisée

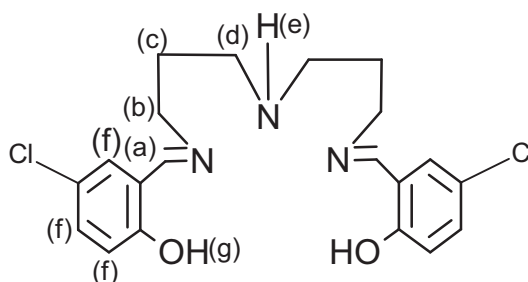


Figure II.15 : L'ordre de numérotation de protons existant au ligand L3

II.3 CARACTÉRISATION DES COMPLEXES

II.3.1 Le complexe base de Schiff, Mn(II)- L₁ M = 392 g/mole

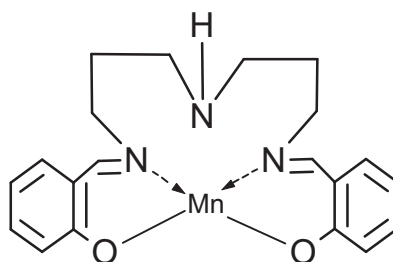


Figure II.16 : Structure du complexe de manganèse base de Schiff Mn (II) -L₁

II.3.1.1. SYNTHÈSE :

On dissout 1mmole (0.131g) de bis (3-aminopropyl) amine dans 5ml de éthanol absolu, que l'on place dans un ballon de 100 ml à trois tubulures. Cette solution est soumise à une agitation magnétique. Ensuite, on ajoute 0.244g (2mmole) de aldéhyde salicylique dissout dans 10ml de éthanol absolu. Avec une pipette pasteur on l'ajoute goutte à goutte au diamine, après 1 h on ajoute 1mmoles de sel de Manganèse MnCl₂, 4H₂O (0.245 g) dissout dans 5ml de méthanol désoxygène à l'air libre pendant 3h. il y a formation du précipité marron, après filtration et lavage avec le méthanol désoxygène on sèche dans le dessiccateur sous pression réduite, le complexe est obtenu avec de rendement 89.28 %.

II.3.1.2. La chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince effectuée en utilisant le même éluant précédent, nous obtenant une tache marron relative au complexe Mn(II)-L₁, avec un facteur de rétention qui est de 0,45.

II.3.1.3. La spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe Mn(II)-L₁ présente des nouvelles bandes caractéristique par rapport à celles de ligands correspondant. La vibration du groupe azométhine est déplacée vers les fréquences les plus bas $\nu(1626 \text{ cm}^{-1})$ ($1632 \text{ cm}^{-1} \longrightarrow 1626 \text{ cm}^{-1}$) [10], ceci indique que l'atome d'azote du groupe azométhine est coordonné avec l'ion métallique. Cette coordination est confirmée par la présence d'une nouvelles bandes assigné à Mn-N, et la bande C-O (1290.3 cm^{-1}) est déplacée vers les fréquences les plus élevées par rapport au ligand L₁ correspond C-O $\nu(1149 \text{ cm}^{-1})$, ceci est imputable à l'importance apport en électrons à la liaison C-O à partir de centre métallique faisant de système (C-O-M) ayant comme effet d'augmenter la constante de force de liaisons en confirmant la présence de la liaisons covalente entre le centre métallique et l'ion phénate [11]. Suivant (le tableau II.11)

Tableau II.11: Principales bandes caractéristiques de l'IR attribuées au complexe Mn (III)-Cl L₁.

Fonction	Bande d'absorption $\nu(\text{cm}^{-1})$	Intensité
NH	3423.4	M
CH aliphatique	2925.8	F
C=N	1625.9	M
C=C	1533.3	M
C-N	1379	F
C-O	1290.3	F
Mn-N		F

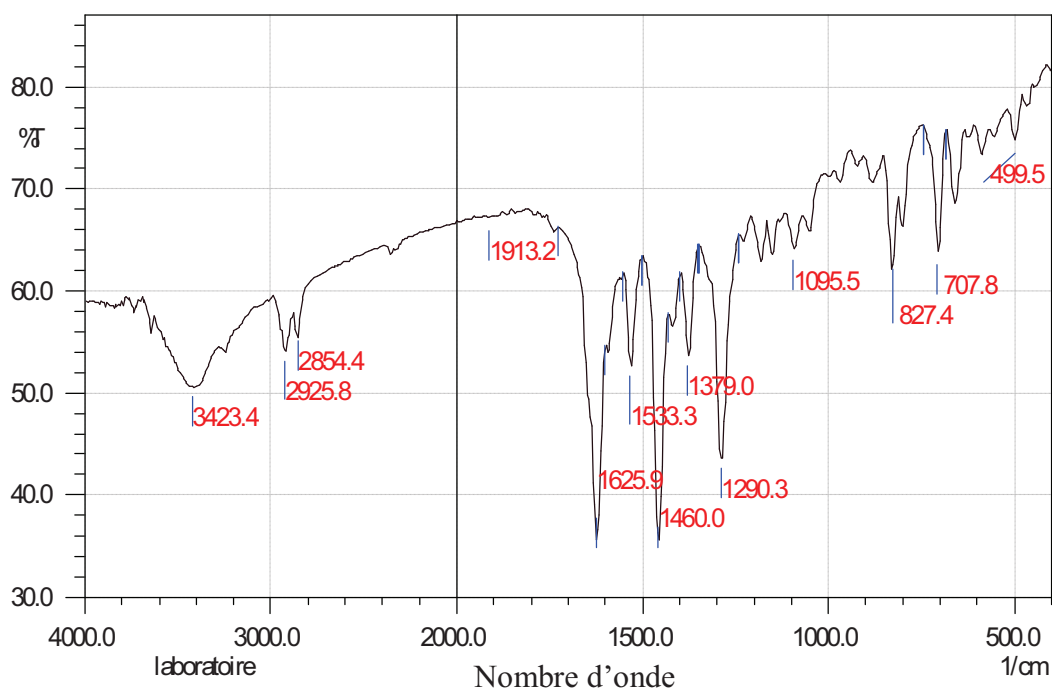


Figure II.17 : Spectre infrarouge du complexe Mn (III) Cl-L₁.

II.3.1.4. La spectrophotométrie UV-Visible

La disparition de la bande d'absorption ($\lambda_{\text{max}} = 314$, $A=2.146$) attribuée au ligand L₁ et l'apparition des trois nouvelles bandes d'absorption localisées à ($\lambda_{(1)\text{max}} = 387\text{nm}$, $A_1= 1.477$) et ($\lambda_{(2)\text{max}} = 387\text{nm}$, $A_2= 1.477$) et ($\lambda_{(3)\text{max}} = 387\text{nm}$, $A_3= 1.477$) [12], permet de déduire la complexation du L₁ en présence de manganèse comme cela est élucidé dans la Figure (II.18).

Tableau II.12 : valeurs numériques de (λ_{max} , Absorbance (A) et ϵ_{max}) pour le complexe Mn (II)-L₁ base des schiff et leur ligand correspond L₁.

	λ_{max} (nm)			Absorbance (A)			ϵ_{max} (mole ⁻¹ L cm ⁻¹)		
	λ_{max} (1) (nm)	λ_{max} (2) (nm)	λ_{max} (3) (nm)	A1	A2	A3	ϵ_{max} (1)	ϵ_{max} (2)	ϵ_{max} (3)
Complexe Mn(II)-L ₁	387	428	498	1.477	1.022	0.798	14770	10220	7980
Ligand L ₁	314			2.146			21460		

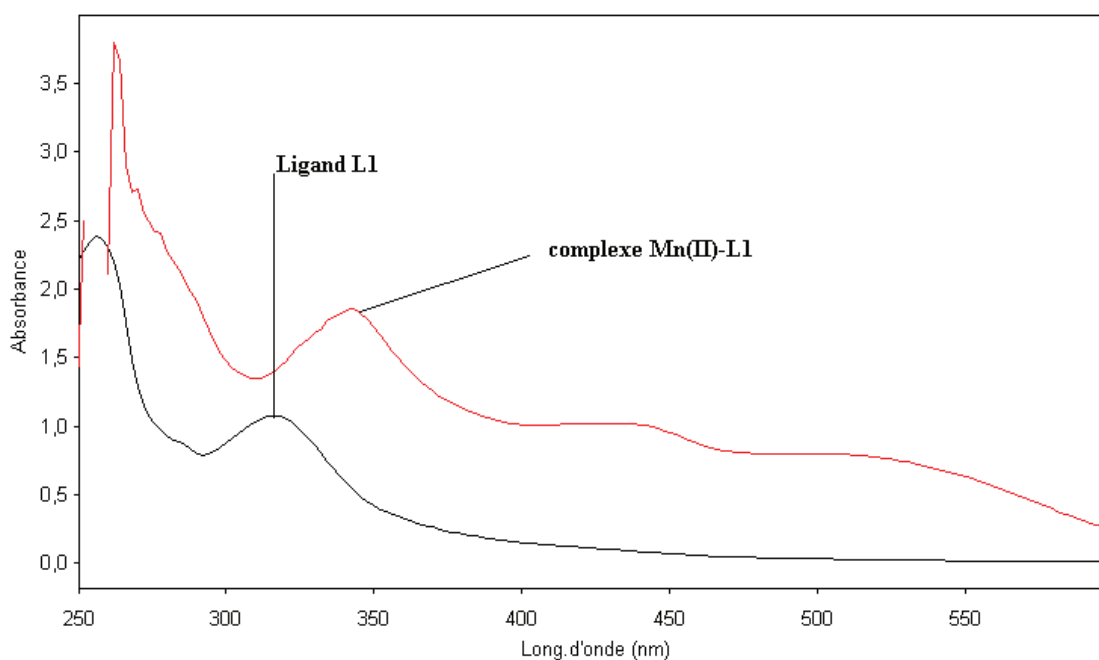


Figure II.18 : Spectre électronique du ligand L₁ et du complexe Mn (II)- L₁ (10⁻⁴ M) dans le CHCl₃

II.3.1.5. Spectroscopie de masse :

L'analyse par spectrométrie de masse réalisée sous ionisation electrospray du complexe Mn(II)-L₁ dans le méthanol, montre la présence d'un composé de masse moléculaire 392 uma. La parité de la masse de ce composé indique par ailleurs qu'il contient un nombre pair d'atome d'azote.

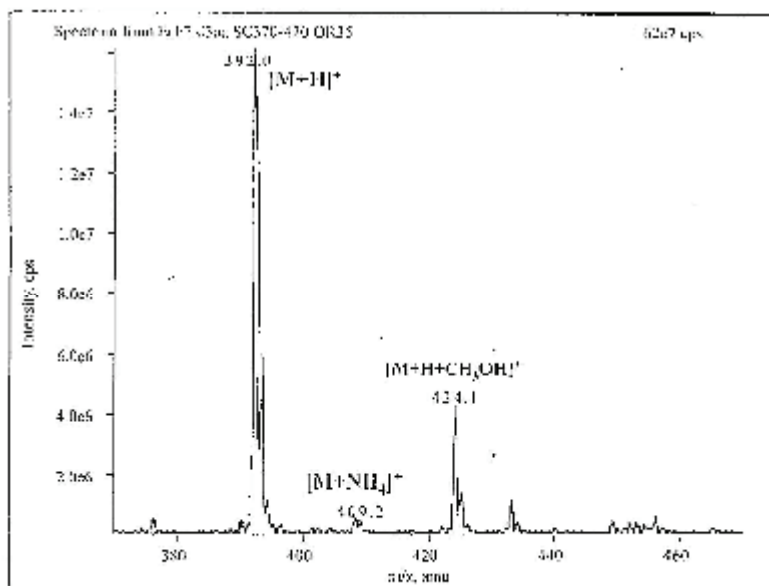


Figure II.19 : spectre de masse en mode electrospray positif du complexe Mn(II)-L₁ sur la gamme m/z 370-470.

II.3.1.5. DSC (calorimétrie différentiel)

Le profil de DSC a révélé un pic endothermique à 200C°, qui correspond au départ des molécules d'eau [13] exprimant au phénomène de déshydratation. Ce de dernier est suivi d'un pic exothermique qui apparaît à 397C° qui est probablement lié au processus de décomposition du complexe de manganèse par la perte de centre métallique qui est le manganèse sous forme d'une Stœchiométrie du pentaoxyde de dimanganese Mn₂O₅ molécule MnO et [14,15].

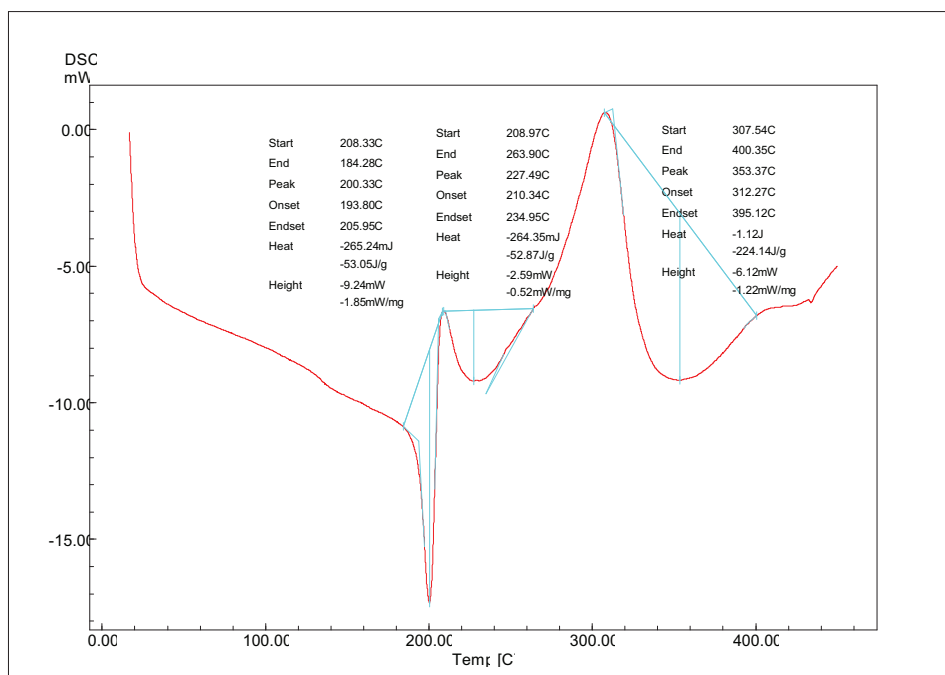


Figure II.20 : courbe de DSC du complexes Mn (II)- L₁.

II.3.2. LE COMPLEXE NI (II) BASE DE SCHIFF L₁, NI (II) L₁.

M = 395 g/mole

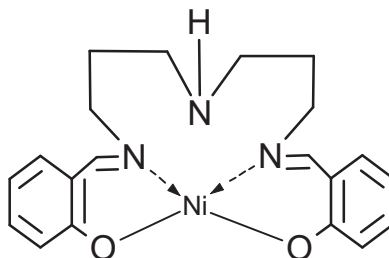


Figure II.21 : structure du complexe de nickel base de Schiff Ni(II)-L₁.

II.3.2.1. Synthèse :

On dissout 1mmole (0.131g) de bis(3-aminopropyl)amine dans 5ml de éthanol absolu, que l'on place dans un ballon de 100 ml à trois tubulures. Cette solution est soumise à une agitation magnétique. Ensuite, on ajoute 0.244g (2mmole) de aldéhyde salicylique dissout dans 10ml de éthanol absolu Avec une pipette pasteur on l'ajoute goûte à goûte au diamine, après 4 h, on ajoute goûte à goûte un 1mmoles (0.248g) de Ni (OAC)₂, 4H₂O , il y a coloration verte de solution , on met le système au reflux pendant 4h. Après on filtre le

précipite vert, et on le met dans le dessiccateur, le produit obtenu sous forme des cristaux verts clairs est de rendement 95.3 %.

II.3.2.2 Chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince effectuée en utilisant le même éluant précédent, nous a permis d'évaluer la valeur du facteur frontal à 0,39 de la tache verte relative au complexe Ni (II) L₁.

II.3.2.3. Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge représenté dans la figure (II.22), montre les principales bandes caractéristiques de Ni (II) L₁. La bande de groupe azométhine (1629 cm⁻¹) est déplacé vers les fréquence les plus basses, du à la coordination du doublet d'électrons libres de l'atome d'azote à l'ion métallique. Ainsi la bande de ν (C-O) a subie un déplacement vers les nombres d'ondes les plus élevés (1304cm⁻¹) par apport au ligand (1149cm⁻¹) comme nous l'avons montré dans l'étude de complexe de manganèse Mn (III) L₁. [16]

Tableau II.13 : bandes caractéristique des complexe de Nickel (II) L₁ base de Schiff.

Fonction	Bande d'absorption ν (cm ⁻¹)	Intensité
NH	3359.8	M
CH aliphatique	2929.7	f
C=N	1629	m
C=C	1548.7	m
C-O	1304	f

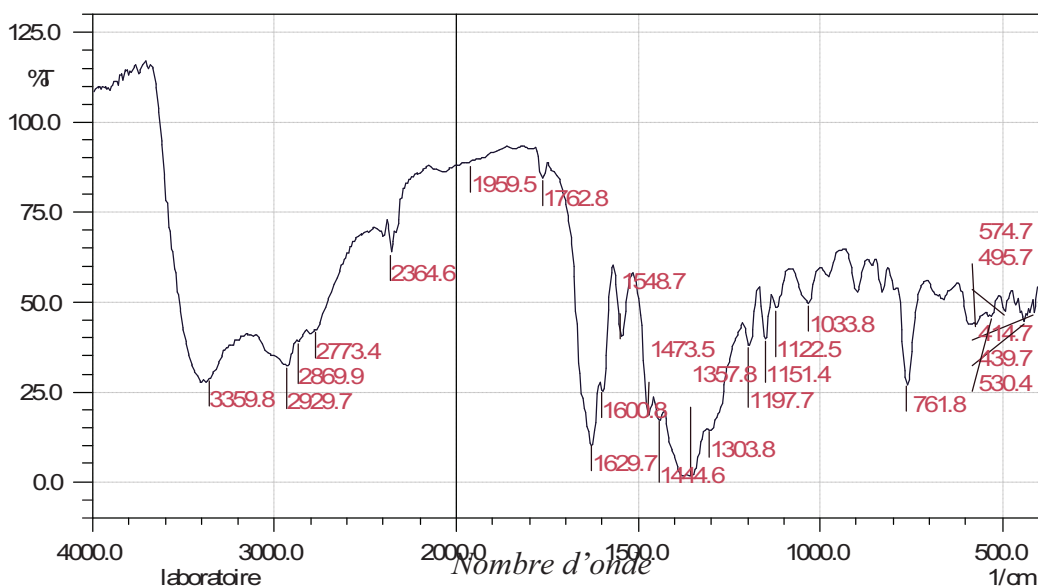


Figure II.20 : spectre IR de complexe Ni (II) L₁.

II.3.2.4. La spectrophotométrie UV-Visible :

La complexation de l'ion Nickel par le ligand L₁ est confirmée par la disparition de la bande d'absorption qui apparaît vers 314nm ($\epsilon=2.146$) attribuée au ligand L₁ et la formation d'une autre bande d'absorption localisée à 364nm ($A=0.642$), permet de déduire que la coordination du ligand L₁ avec le Nickel [17] comme cela est élucidé par la Figure (II.23).

Tableau (II.14) valeurs numériques de (λ_{max} , Absorbance (A) et ϵ_{max}) pour le complexe Ni(II)-L₁ base des schiff et leur ligand correspond L₁.

	λ_{max} (nm)	absorbance	ϵ_{max} (mole ⁻¹ L cm ⁻¹)
Complexe Ni(II)-L ₁	364	0.642	6420
Ligand L ₁	316	1.070	10700

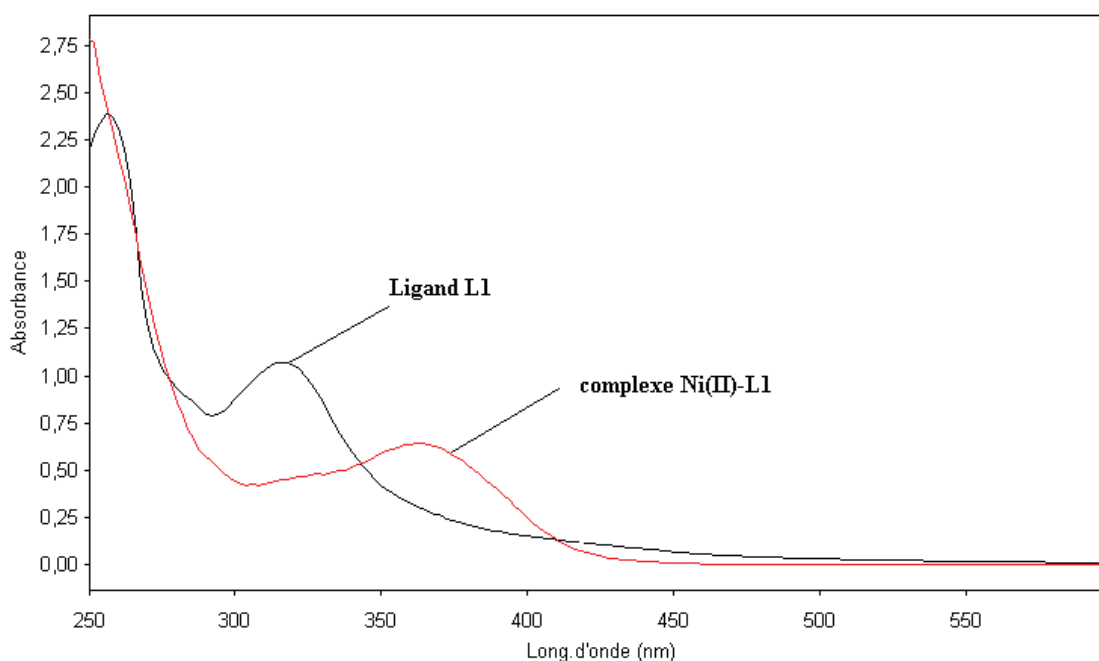


Figure II.23 Spectre électronique du ligand L₁ base de Schiff et son complexe Ni (II)-L₁. ($10^{-4}M$) dans le CHCl₃

II.3.1.5. Spectroscopie de masse :

L'analyse par spectrométrie de masse réalisée sous ionisation electrospray du complexe Ni(II)-L₁ dans l'ethanol, montre la présence d'un composé de masse moléculaire 396.2 uma. La parité de la masse de ce composé indique par ailleurs qu'il contient un nombre pair d'atome d'azote.

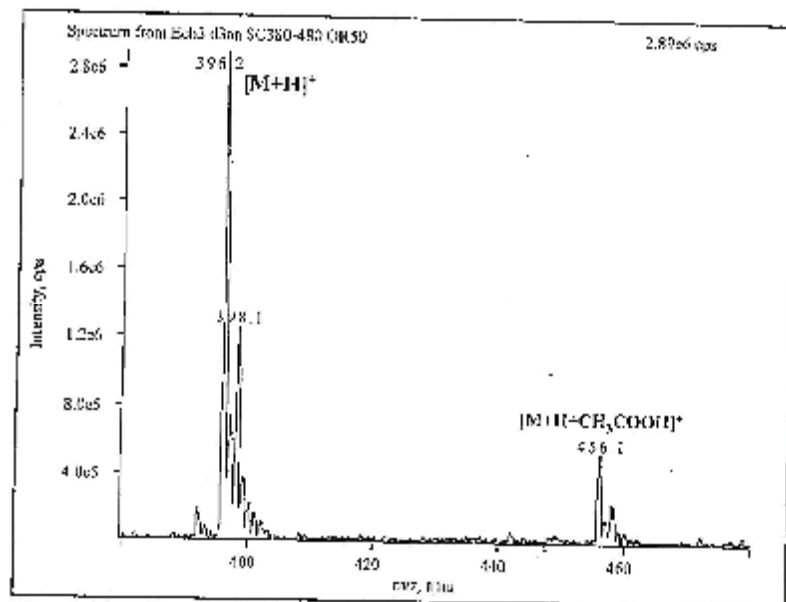


Figure (II.24) : spectre de masse en mode electrospray positif du complexe Ni(II)-L₁ sur la gamme m/z 380-480

II.2.1.2.5. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H)

Les résultats de la spectroscopie RMN ¹H du complexe Ni(II)-L₁ étaient indicatifs, ils ont montré que la molécule est symétrique en exhibant sept absorptions différentes illustrées dans le Tableau (I.6).

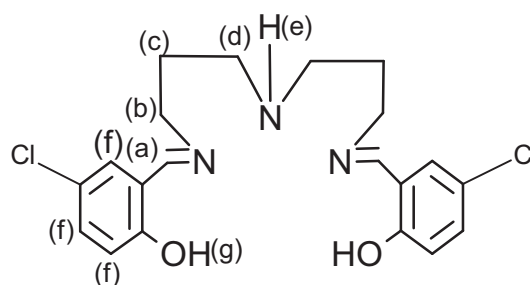


Figure II.25 : L'ordre de numérotation de protons existant complexe Ni(II)-L₁

Le déplacement chimique situé à 8,30 ppm (2H, s) et 7,6ppm (8H, m) désignées respectivement, pour les protons azométhynique et vinyliques (CH=N) et (CH=C) des deux cycles aromatiques. Alors celui qui localisé à 3,5 ppm (4H, t, CH₂-C=N) et 2.5 ppm (4H, q,

CH₂-NH) représentent les protons des groupes CH₂-C=N et CH₂-NH, Cependant, celui observée à 1,3 ppm (4H, m,) est relative aux deux groupements [-CH₂ (d)]. Le groupement (NH) résonne à 2 ppm (1H, s).

Pour ce qui des deux singulet qui apparaissent à 10.2 et 10.7 ppm n'ont pas être attribué. Ces deux singulets montrent une différence de $\Delta = 0.5$ ppm. Le manque de données bibliographiques sur l'analyse de RMN 1 H de ce type de complexes ne nous a pas permis d'effectuer ces attributions.

Tableau II.15: Caractéristiques RMN du proton (300 MHz) du ligand L2 dans le CDCl₃.

Déplacement chimique δ (ppm)	Multiplicité	Attribution
8,30	s	H(a)
7,6	m	H(f)
3,5	t	H(b)
2, 5	t	H(d)
2	s	H(e)
1,3	m	H(c)

II.3.2.6. DSC (différentiel scanning calorimétrie)

Le complexe de Nickel Ni (II) L₁ présente un pic endothermique qui signifié la décomposition du complexe à 320 c° [18]. Cette décomposition semble s'amorcer à 260 C° que ce soit pour Mn-L₁ ou Ni-L₁. Ce pic montre un épaulement moins clair dans le cas du complexe Mn-L₁ alors devient assez net dans ce dernier pour Ni-L₁ comme on peut le constater à partir de la figure (II.26).

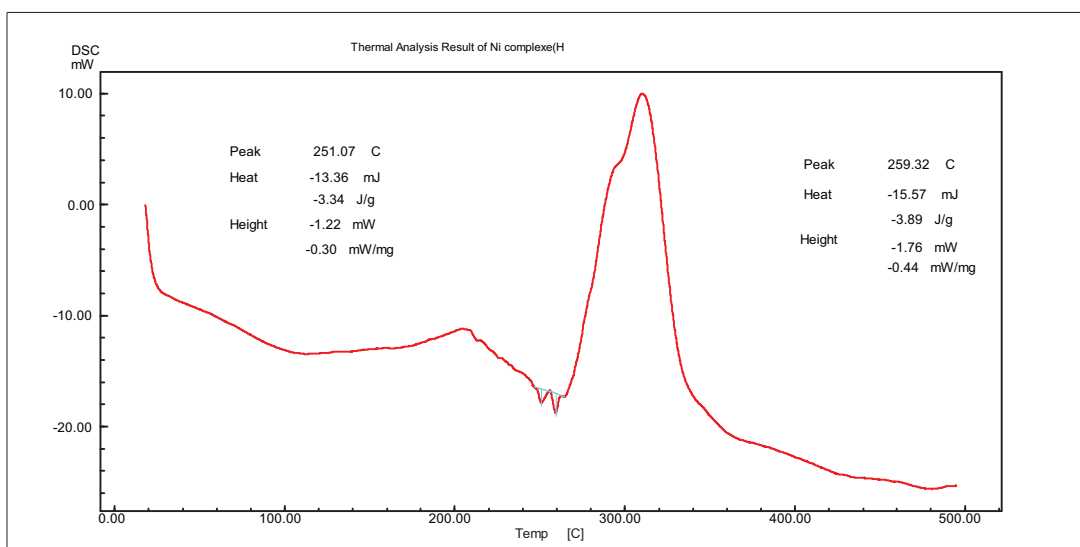


Figure II.26 : courbe de DSC du complexes de nickel base de Schiff Ni (II)-L₁.

II.3.4. COMPLEXE DE COBALT BASE DE SCHIFF) OU (Co (II) L₁)

M = 396 g/mole

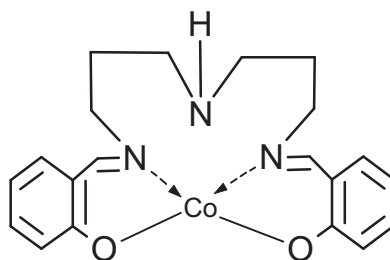


Figure II.27 : structure du complexe de Cobalt base de Schiff Co (II)-L₁

II.3.4.1 SYNTHÈSE :

On dissout (0.131g) de bis(3-aminopropyl)amine dans 5ml de éthanol absolu, et on met dans un ballon tricole sous agitation, après on dissout (2mmole, 0.244 g) de aldéhyde salicylique dans 10ml de éthanol absolu, avec une pipette pasteur on l'ajoute goutte à goutte au diamine, on met le système au reflux sous atmosphère d'azote, après 1h, on ajoute goutte à goutte un 1mmoles (0.396 g) de Co (OAC)₂, il y a coloration marron de solution, on met le système au température ambiante 3h. Après on filtre le précipité marron, et on le met dans le dessiccateur, le produit obtenu de rendement 99.24 %.

II.3.4.2. la chromatographie sur couche mince

En utilisant le même éluant précédent, La valeur facteur de rétention attribuée au complexe Co (II) L₁ est de 0,45

II.3.4.3. la spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe de Cobalt Co (II)L₁ montre un déplacement de la bande de groupement azométhyne σ (C=N) 1628 cm⁻¹ et vers les fréquences les plus basse par rapport au ligand L₁ σ (C=N) 1636 cm⁻¹. Par contre la fréquence de la liaison C-O est déplacée vers les nombres d'ondes les plus élevés 1310 cm⁻¹, cela vient de la coordination de l'atome d'azote de groupe azométhine au Cobalt. [19]

Tableau II.16 : Principales bandes caractéristiques de l'IR attribuées au complexe Co(II)-L₁.

Fonction	Bande d'absorption ν (cm ⁻¹)	Intensité
NH	3431.1	M
C-H aromatique	2854.4	f
C-H aliphatique	2925.8	f
C=N	1628	F
C=C	1541	m
C-O	1310	m

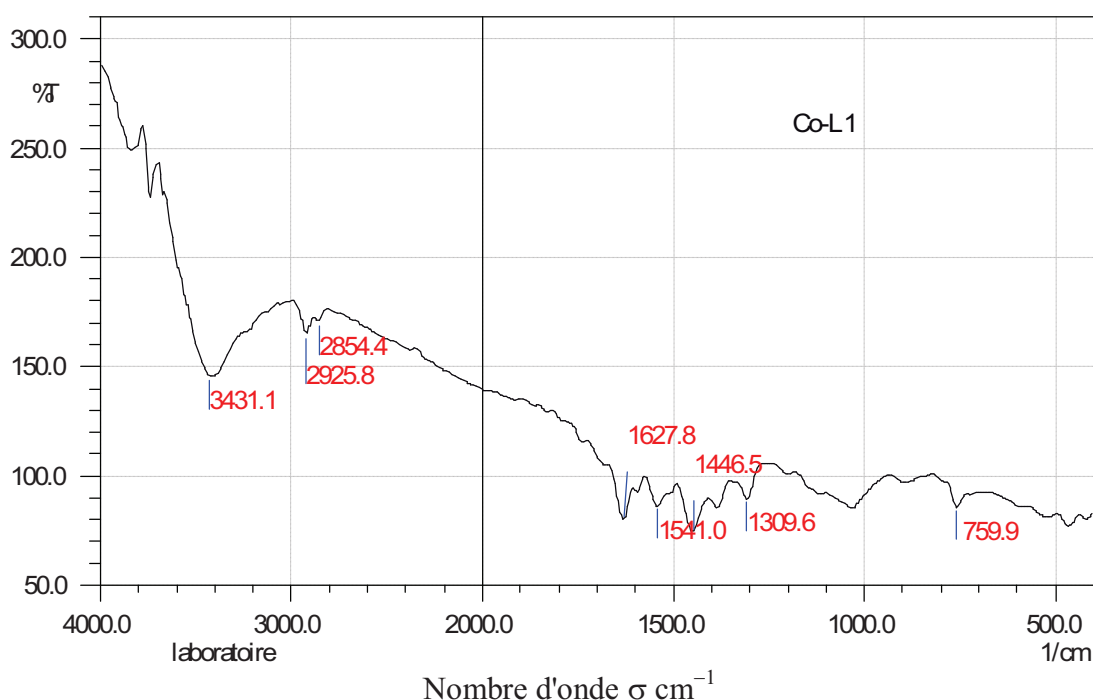


Figure II.28 : spectre infrarouge du complexe de Cobalt Co (II) L₁ dans le KBr.

II.3.4.4. La spectroscopie UV-Visible

La disparition de la bande d'absorption ($\lambda_{\max} = 316\text{nm}$, $A = 1.435$) de la fonction imine (C=N) attribuée au ligand L₁ et l'apparition d'une autre bande d'absorption localisée à ($\lambda_{\max} = 378\text{nm}$, $A = 0.406$), permet de déduire la complexation du L₁ en présence de Cobalt comme cela est élucidé dans la Figure (II.29).[20]

Tableau (II.17) valeurs numériques de (λ_{\max} , Absorbance (A) et ϵ_{\max}) pour le complexe Co (II)-L₁ base des schiff et leur ligand correspond L₁.

	λ_{\max} (nm)	Absorbance	ϵ_{\max} (mole ⁻¹ L cm ⁻¹)
Complexe Co(II)-L ₁	378	406	4060
Ligand L ₁	314	1.070	10700

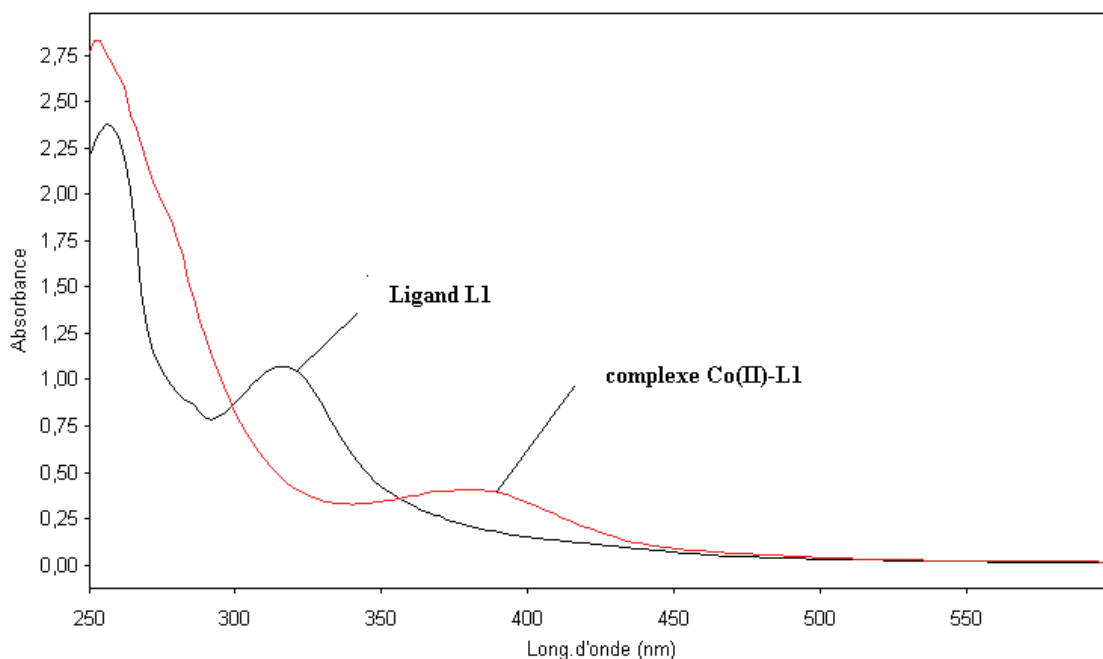


Figure II.29 : Spectre électronique du ligand L_1 et du complexe $Co(II)-L_1$ ($10^{-4}M$) dans le chloroforme ($CHCl_3$)

II.3.3.6. DSC (Calorimétrie Différentiel)

La analyse thermique de DSC du complexe de $Co(II) L_1$ montre qu'il y a deux pics endothermique, l'un à 162.41 du au dégagement des molécules d'eau [21], et l'autre à 369.41 $^{\circ}C$, qui indique la fusion du cobalt présenté dans le complexe de Cobalt comme le montre la figure (II.30)

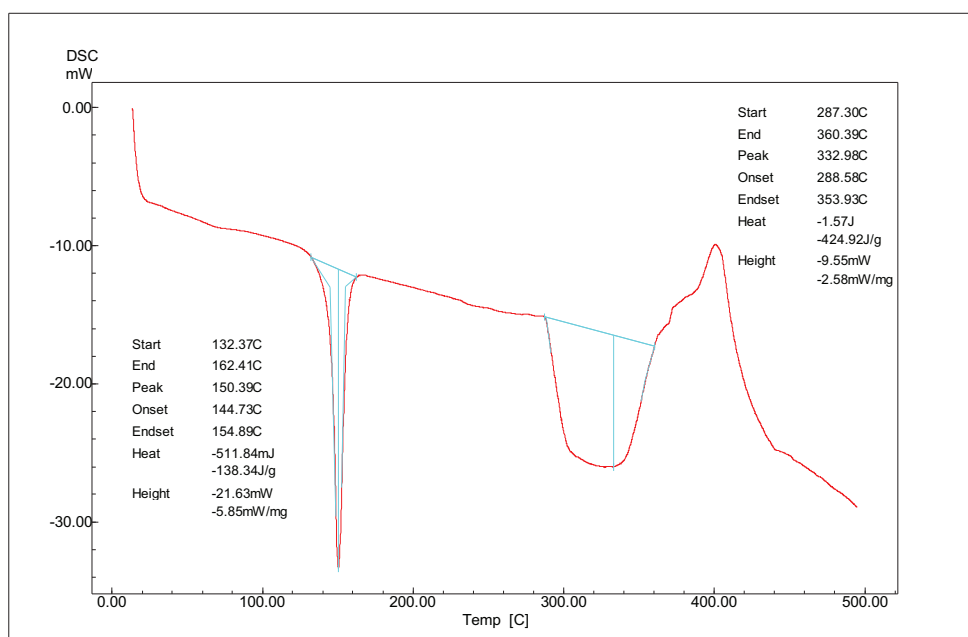


Figure II.30 : courbe de DSC du complexe de Cobalt base de Schiff $Co(II)-L_1$.

II.3.4. COMPLEXE DE Fer BASE DE SCHIFF) OU (Fe (III) Cl- L₁)

M = 393 g/mole

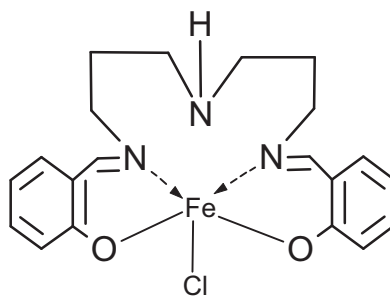


Figure I.31 : structure du complexe de Fer base de Schiff Fe (III) Cl- L₁

II.3.4.1 Synthèse :

On dissout (0.131g) de bis(3-aminopropyl)amine dans 5ml de éthanol absolus, et on met dans un ballon tricolore sous agitation, après on dissout (2mmole, 0.244g) de aldéhyde salicylique dans 10ml de éthanol absolus, avec une pipette pasteur on l'ajoute goûte à goûte au diamine, on met le système au reflux sous atmosphère d'azote, après 1h, on ajoute goûte à goûte un 1mmoles (0.433 g) de Fe (Cl)₃, 6H₂O , il y a coloration violette de solution , on met le système au reflux pendant 3h. Après on filtre le précipite violette, suivi par une lavage avec le méthanol et on le met dans le dessiccateur, le produit obtenu de rendement 93.26 %.

II.3.4.2. La chromatographie sur couche mince

En utilisant le même éluant précédent, La valeur facteur de rétention attribuée au complexe Fe (III)-Cl L₁ est de 0,38

II.3.4.3. la spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe de Fer Fe (III)-Cl L₁ voir figure (II.32), montre un déplacement de la bande de groupement azométhyrique σ (C=N) 1628 cm⁻¹ et vers les nombres d'ondes les plus bas par rapport au ligand L₁ 1636 cm⁻¹. Par contre la fréquence de la liaison C-O est déplacée vers les nombres d'ondes les plus élevées 1304 cm⁻¹, cela vient de la coordination de l'atome d'azote de groupe azométhyrique avec le métal de Fer. [22].

Tableau II.18 : Principales bandes caractéristiques de l'IR attribuées au complexe Fe(III)Cl- L₁.

Fonction	Bande d'absorption ν (cm ⁻¹)	Intensité
NH	3391	M
C-H aromatique	2847	F
C-H aliphatique	2926	M
C=N	1628	F
C=C	1535.	M
C-O	1304	M

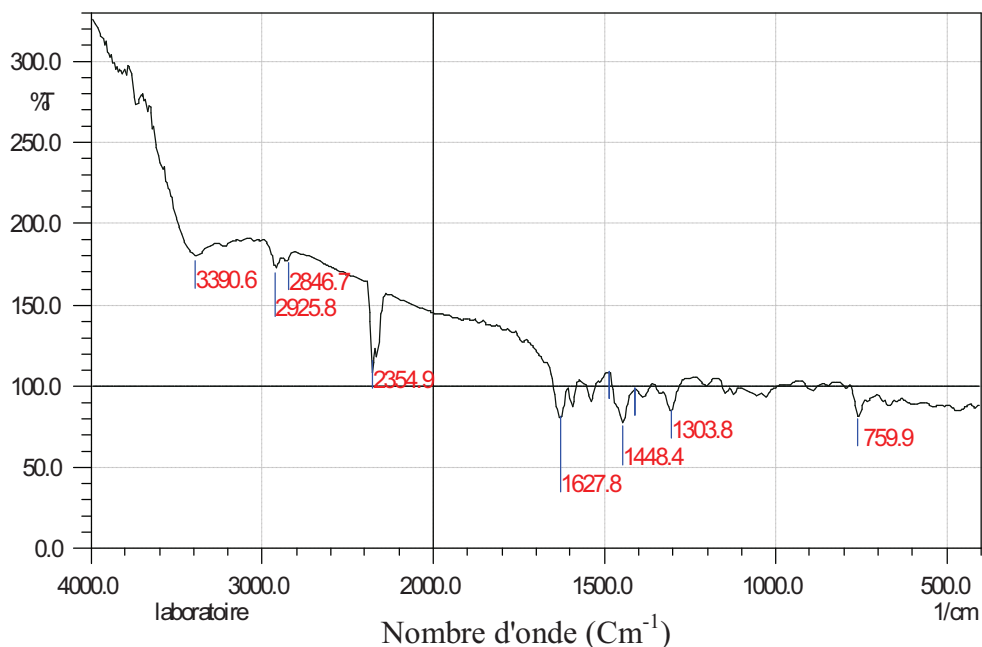


Figure (II.32) : spectre infrarouge du complexe de Fer Fe (III)-Cl L₁ dans le KBr.

II.3.4.4. La spectroscopie UV-Visible

Le spectre électronique montre, la disparition de la bande d'absorption 316 nm ($\epsilon = 1.435$) de la fonction imine (C=N) attribuée au ligand L₁ et l'apparition d'une autre bande d'absorption localisée à ($\lambda_{\max} = 378\text{nm}$, $A=0.406$)[23], permet de déduire la complexation du L₁ en présence de Fer comme cela est élucidé dans la Figure (II.33).

Tableau II.19 : valeurs numériques de (λ_{\max} , Absorbance (A) et ϵ_{\max}) pour le complexe Mn (II)-L₁ base des schiff et leur ligand correspond L₁.

	λ_{\max} (nm)	absorbance	ϵ_{\max} (mole ⁻¹ L cm ⁻¹)
Complexe de Fe(III)Cl-L ₁	328	0.594	5940
Ligand L ₁	316	2.146	21460

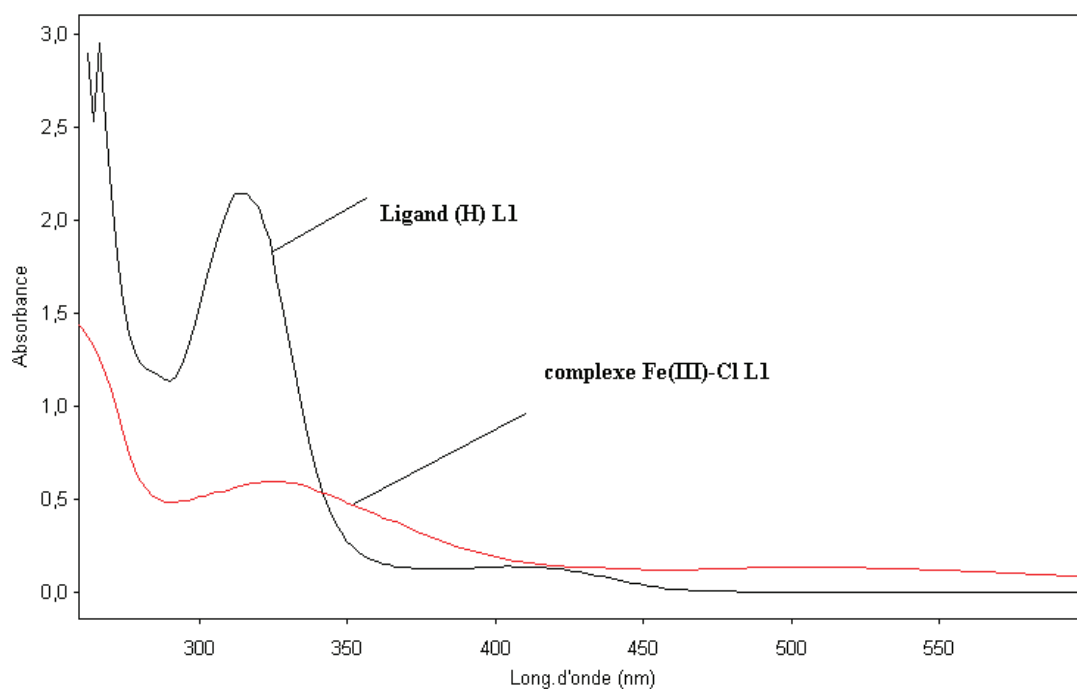


Figure II.33 : Spectre électronique du ligand L_1 et du complexe $Fe(III)-Cl L_1$ ($10^{-4} M$) dans Chloroforme ($CHCl_3$)

II.3.4.6. DSC (Calorimétrie Différentiel)

L'analyse La courbe de DSC du complexe de $Fe(III)-L_1$ présente un pic endothermique à 276.05 C° qui indique la transformation physique (fusion de fer) du complexe.

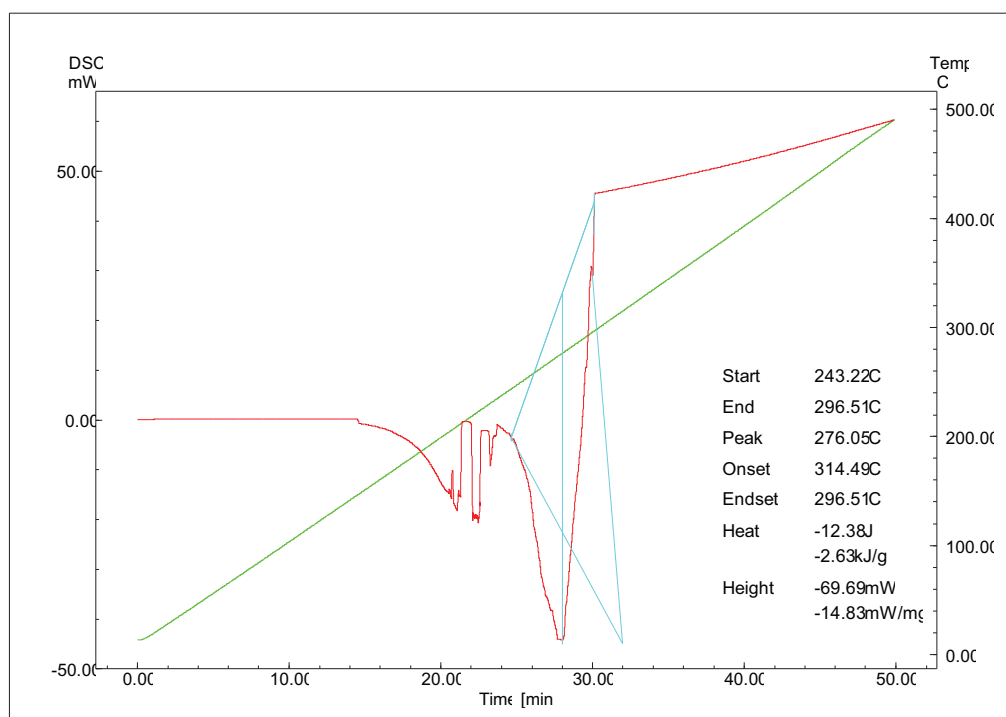


Figure (II.34) courbe de DSC du complexe de Fer base de Schiff $Fe(III) Cl-L_1$

II.3.5. COMPLEXE DE PALLADIUM BASE DE SCHIFF) OU (Pd (II)-L₁)

M = 445 g/mole

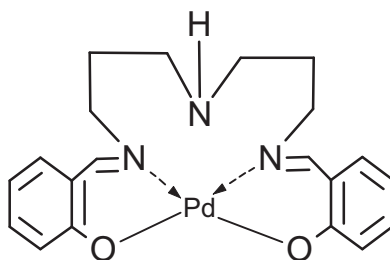


Figure II.35 : structure du complexe de palladium base de Schiff Pd (II)-L₂

II.3.5.1 Synthèse :

On dissout (0.131g) de bis (3-aminopropyl) amine dans 5ml de éthanol absolus, et on met dans un ballon tricolore sous agitation, après on dissout (2mmole, 0.402 g) de aldéhyde salicylique dans 10ml de éthanol absolus, avec une pipette pasteur on l'ajoute goûte à goûte au diamine, on met le système au reflux sous atmosphère d'azote, après 1h, on ajoute goûte à goûte un 1mmoles (0.177 g) de Pd (Cl)₂, il y formation de précipitation jaune, on met le système au température ambiante pendant 1.30 h. Apres on filtre le précipite jaune, puis lavage avec méthanol et on le met dans le dessiccateur, le produit obtenu de rendement 19.41%

II.3.5.2. La chromatographie sur couche mince

En utilisant le même éluant précédent, La valeur facteur de rétention attribuée au complexe Pd (II) L₂ est de 0,50

II.3.5.3. La spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe de Palladium Pd-L₁ montre une bande d'intensité moyenne à 3408. Déplacement de la bande de groupement azométhyne σ (C=N) 1612 cm⁻¹ vers les nombres d'ondes les plus bas par rapport au ligand L₁ 1636 cm⁻¹. Par contre la bande de la liaison C-O est déplacée vers les nombres d'ondes les plus élevés 1300 cm⁻¹, cela vient de la coordination de l'atome d'azote de groupe azométhyne à l'ion de palladium. [24]

Tableau II.20 : Principales bandes caractéristiques de l'IR attribuées au complexe Pd (II)-L₁.

Fonction	Bande d'absorption ν (cm ⁻¹)	Intensité
NH	3408	M
C-H aliphatique	2933	M
C=N	1612	F
C=C	1550	M
C-O	1300	M

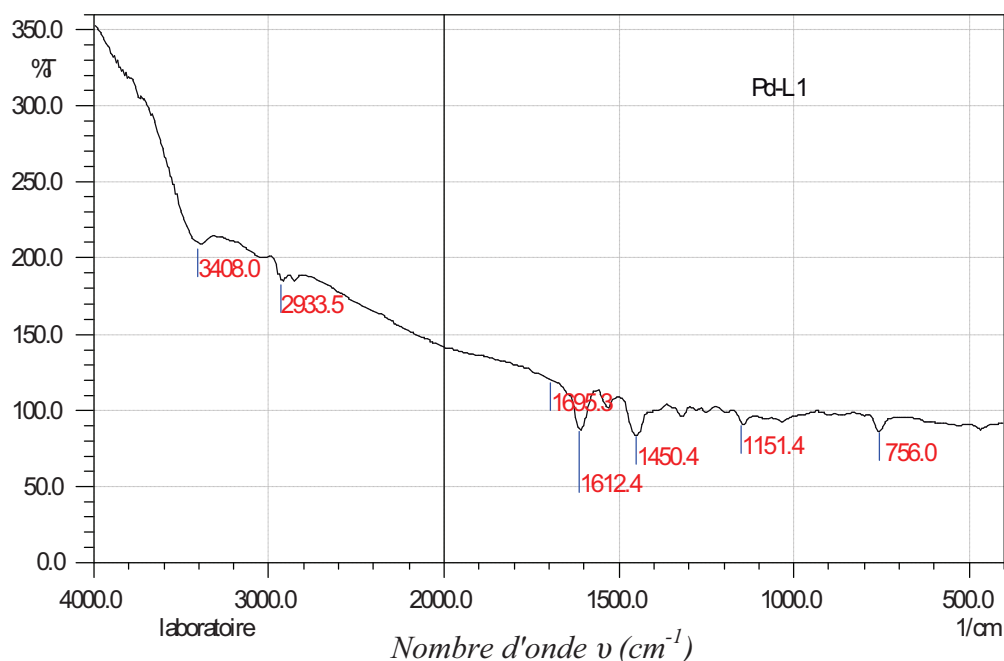


Figure II.36 : spectre infrarouge du complexe de Palladium Pd (II)-L₁ dans le KBr.

II.3.5.4. La spectroscopie UV-Visible

La disparition de la bande d'absorption 316nm ($A = 2.146$) de la fonction imine (C=N) attribuée au ligand L₁ et l'apparition d'une autre bande d'absorption localisée à ($\lambda_{\max} = 378\text{nm}$, $A=0.629$), permet de déduire la complexation du L₁ en présence de Palladium au sein de ligand L₁ comme cela est élucidé dans la Figure (II.37).

Tableau (II.21) valeurs numériques de (λ_{\max} , Absorbance (A) et ϵ_{\max}) pour le complexe Pd (II)-L₁ base des schiff et leur ligand correspond L₁.

	λ_{\max} (nm)	absorbance	ϵ_{\max} (mole ⁻¹ L cm ⁻¹)
Complexe de Pd(II)-L ₁	392	0.653	6530
Ligand L ₁	316	2.146	21460

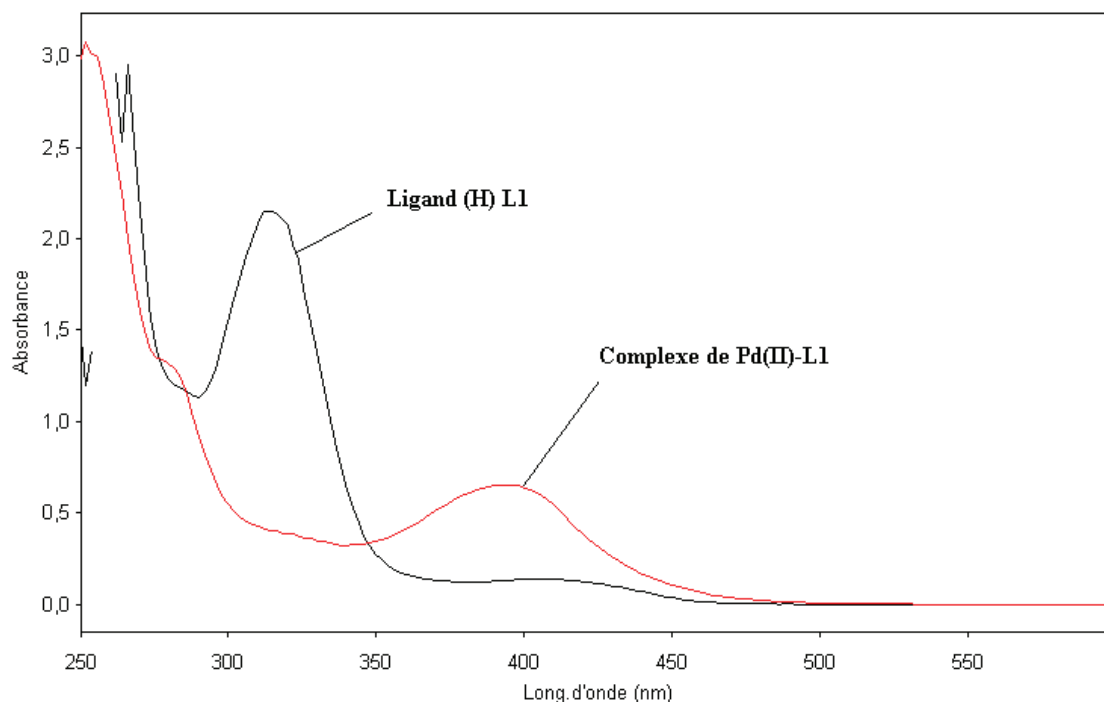


Figure II.37 : Spectre électronique du ligand L_1 et du complexe $Pd(II)-L_1$ ($10^{-4} M$) dans le chloroforme ($CHCl_3$)

II.3.5.5. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN 1H)

Les résultats de la spectroscopie RMN 1H du complexe $Pd(II)-L_1$ étaient indicatifs, ils ont montré que la molécule est symétrique en exhibant sept absorptions différentes illustrées dans le Tableau (II.22).

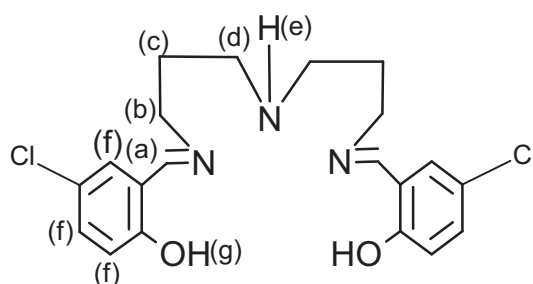


Figure II.38 : L'ordre de numérotation de protons existant au complexe $Pd(II)-L_1$

Le déplacement chimique situé à 8,25ppm (2H, s) et 7,3 ppm (8H, m) désignées respectivement, pour les protons azométhynique et vinyliques ($CH=N$) et ($CH=C$) des deux cycles aromatiques. Alors celui qui localisé à 3,3 ppm (4H, t, $CH_2-C=N$) et 2.4 ppm (4H, q, CH_2-NH) représentent les protons des groupes $CH_2-C=N$ et CH_2-NH , Cependant, celui

observée à 1,1 ppm (4H, m,) est relative aux deux groupements [-CH₂ (d)]. Le groupement (NH) résonne à 1.8 ppm (1H, s).

Pour ce qui des deux singulet qui apparaissent à 9.6 et 10.1 ppm on a discuté dans le RMN ¹H de Ni(II)-L1.

Tableau II.15: Caractéristiques RMN du proton (300 MHz) du ligand L2 dans le CDCl₃.

Déplacement chimique δ (ppm)	Multiplicité	Attribution
8,25	s	H(a)
7,25	m	H(f)
3,3	t	H(b)
2, 4	m	H(d)
1,1	t	H(c)
1.8	s	H(e)

II.3.5.6. DSC (calorimétrie différentiel)

Les résultats d'analyse thermique montre trois pics endothermiques dans la courbe de DSC, le premier à 250.6 C° est probablement le point d'ébullition de ligand, le deuxième est dû à la décomposition du complexe de Palladium Pd (II)-L₁, et la troisième est probablement le dégagement des molécules d'eau cristallisé [25].

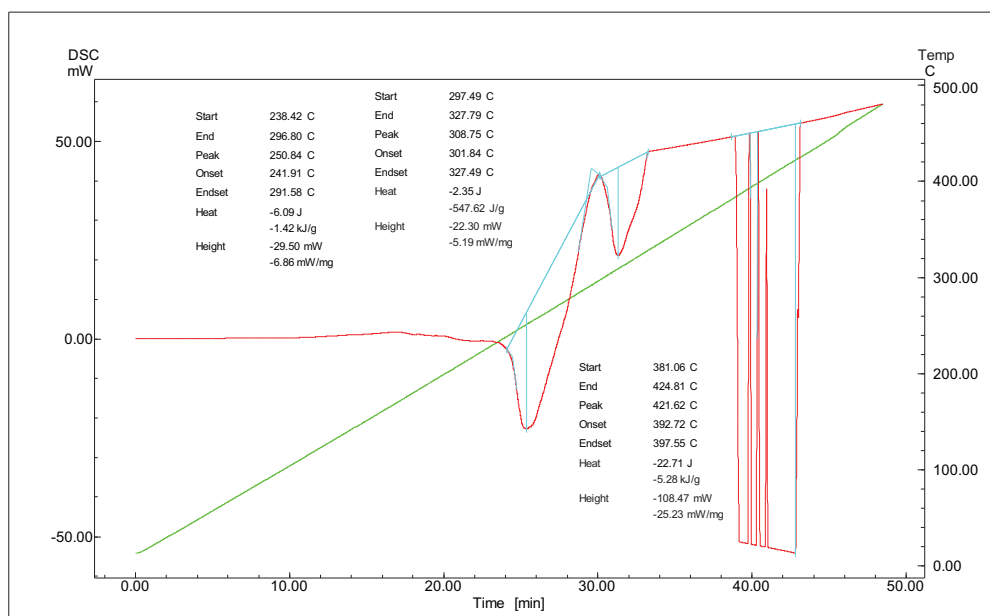


Figure II.39 : courbe de DSC du complexe de Palladium base de Schiff Pd (II)-L1.

II.3.6. COMPLEXE (Mn (II)-L₂ BASE DE SCHIFF) M =550 g/mole

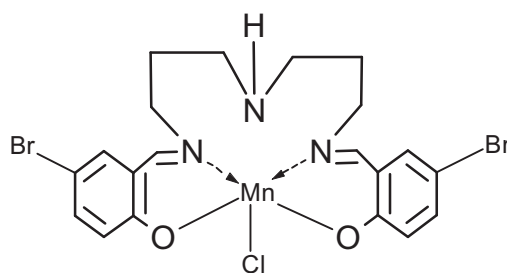


Figure II.40 : structure du complexe de manganèse base de Schiff Mn (II)-L₂.

II.3.6.1. SYNTHÈSE :

On dissout (0.131g) de bis (3-aminopropyl) amine dans 5ml de éthanol absolu, et on met dans un ballon tricolore sous agitation, après on dissout (2mmole, 0.402)de 5-bromo-2-hydroxybenzaldehydel dans éthanol absolu, avec une pipette pasteur on l'ajoute goutte à goutte au solution de diamine, on met le système au reflux sous atmosphère d'azote, après 3 h on ajoute 1mmoles de sel de Manganèse MnCl₂, 4H₂O (0.245 g) dissout dans 5ml de méthanol désoxygène sous atmosphère d'azote pendant 3h.il y a formation du précipiter vert, après le filtration et le lavage avec méthanol désoxygène on sèche dans le dessiccateur sous vide, le complexe est obtenu de rendement 56.7 %.

II.3.6.2. La chromatographie sur couche mince

En utilisant le même éluant précédent, La valeur du rapport frontal attribuée au complexe Mn (II)-L₂ est de 0,45.

II.3.6.3. La spectroscopie infrarouge

L'identification de la structure du complexe Mn(II)-L₂ a été réalisée par la spectroscopie IR (Voir Figure II.40). La fonction azométhyne a subi un déplacement vers le nombre d'ondes les plus bas par rapport au ligand L₂ 1638 cm⁻¹ - ———> 1624 cm⁻¹, [26-30] démontrant ainsi sa participation à la coordination du manganèse au ligand L₁. Le Tableau (II.23) rassemble les principales bandes caractéristiques du complexe Mn(II)-L₂ :

Tableau II.23: Principales bandes caractéristiques de l'IR attribuées au complexe Mn (II)-L2.

Fonction	Bande d'absorption ν (cm^{-1})	Intensité
NH	3375	F
CH aromatique	2926	M
C=N	1624	F
C=C	1529	F
C-O	1180	M
C-Br	652	M

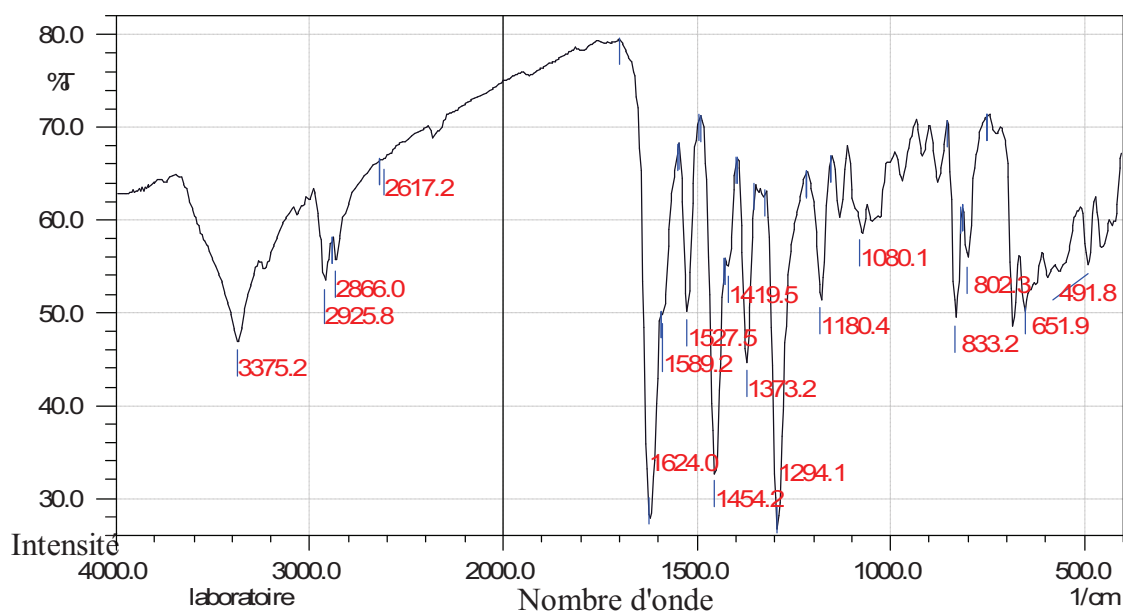


Figure II.41 : Spectre infrarouge du complexe Mn (II)-L2.

II.3.6.4 La spectroscopie UV-Visible

La coordination du manganèse au sein du ligand L2 est confirmée par l'apparition d'une bande d'absorption dans le visible à (398nm, A=0.879) (Voir Figure II.42), les deux épaulements situés à 269 nm dont les valeurs d'absorbance (0.745) sont dus à des transitions de type π - π^* de la fonction iminique et de cycle de benzène du complexe Mn(II)- L2 [31-34].

Tableau (II.24) valeurs numériques de (λ_{max} , Absorbance (A) et ϵ_{max}) pour le complexe Mn (II)-L₂ base des schiff et leur ligand correspond L₂.

	λ_{max}	absorbance	ϵ_{max} ($\text{mole}^{-1} \text{L cm}^{-1}$)
Ligand L ₂	328	1.470	14700
Complexe Mn(II)-L ₂	398	0.879	8790

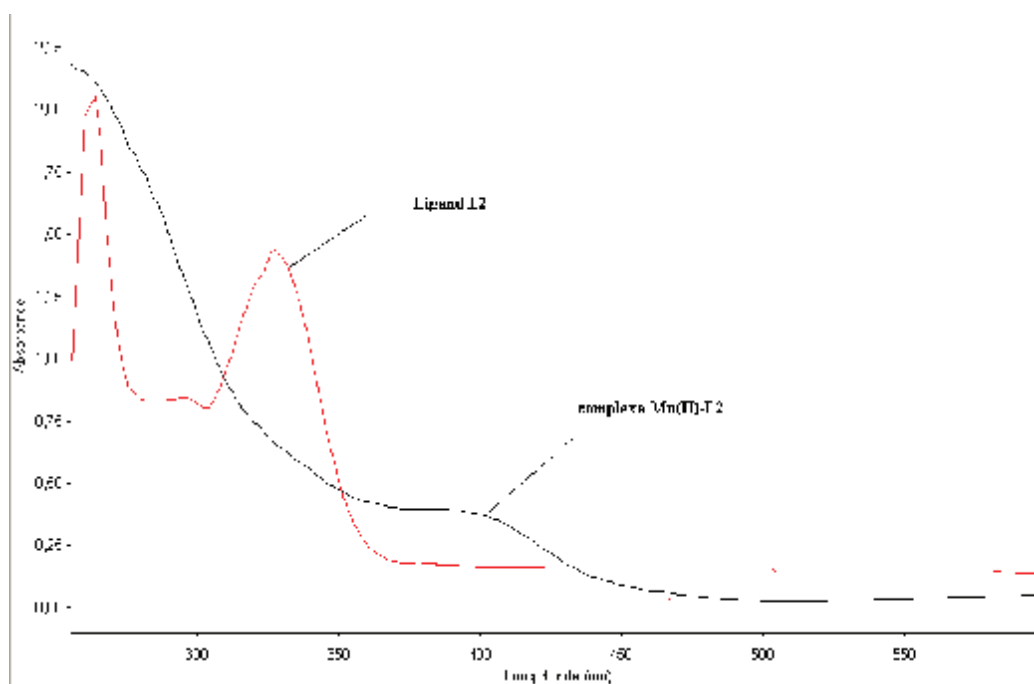


Figure II.42 : Spectre électronique du ligand L_1 base de schiff et son complexe $Mn(II)-L_2$ ($10^{-4} M$) dans le $CHCl_3$

II.3.6.6 DSC (différentiel scanning calorimétrie)

La courbe de DSC pour le complexe $Mn(II)-L_2$ présente un pic endothermique à $214^\circ C$, qui correspond à la déshydratation des molécules d'eau, et l'autre pic exothermique à $397^\circ C$ qui correspond à la décomposition du complexe de manganèse par la perte de molécule Mn_2O_5 [35-37]. Si l'on compare la courbe de la DSC de ce complexe à celle de non substitué $Mn(III) Cl-L_1$, on constate un important effet stabilisant qui est apporté par l'atome d'halogène (Br ou Cl) en tant que substituant en position para par rapport à la fonction phénol dans le dérivé salicylaldehydique. Cette stabilité supplémentaire peut être probablement, attribuée à l'extension de la localisation électronique allant jusqu'à l'atome d'halogène ainsi que la résistance de ce complexe vis-à-vis des réactions d'oxydation par la présence de cet halogène en même position.

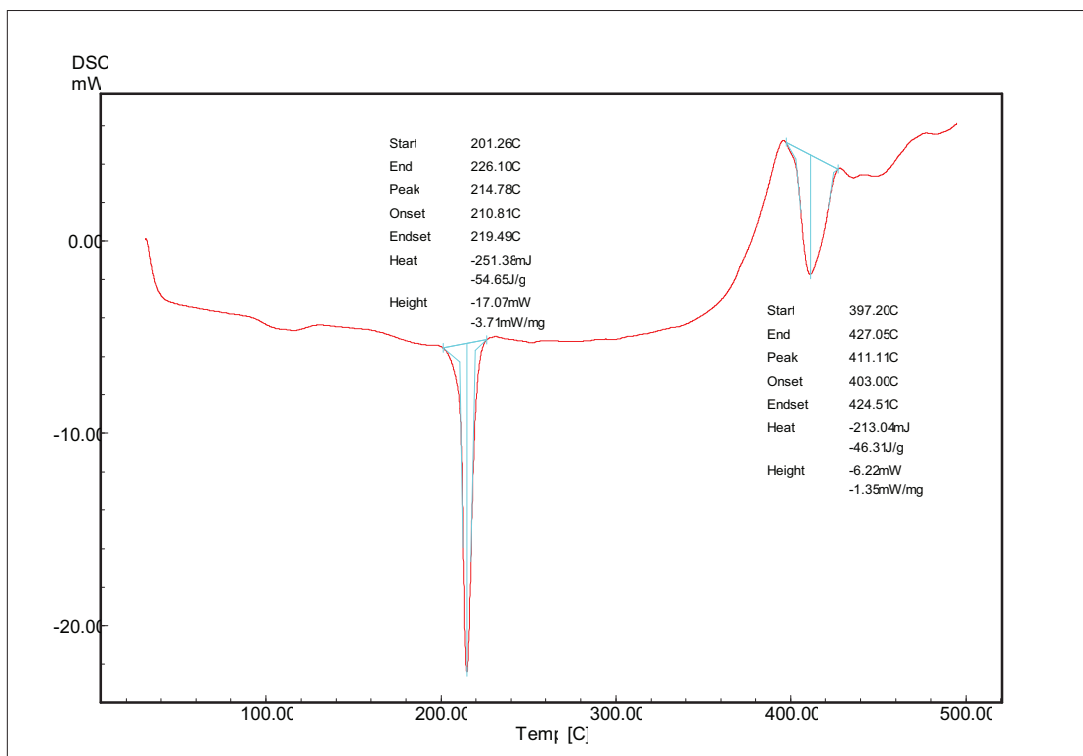


Figure I.43: courbe DSC pour le complexe Mn (II)- L₂ base de schiff.

II.3.7. COMPLEXE DE MANGANESE BASE DE SCHIFF (Mn (II)-L₃)

M = 461 g/mole

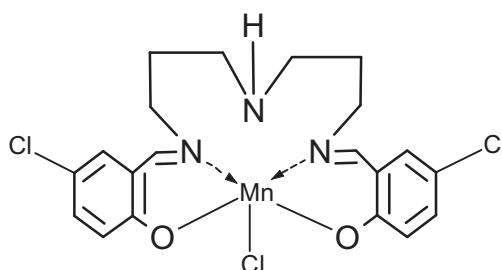


Figure II.44 : structure du complexe de manganèse base de Schiff Mn (II)-L₃.

II.3.7.1. Synthèse :

On dissout (0.131g) de bis (3-aminopropyl) amine dans 5ml de éthanol absolu, et on met dans un ballon tricolore sous agitation, après on dissout (2mmole, 0.313 g) de 5-Chloro-2-hydroxybenzaldehyde dans éthanol absolu, avec une pipette pasteur on l'ajoute goutte à goutte au solution de diamine, on met le système au reflux sous atmosphère d'azote, après 3 h on ajoute 1mmoles de sel de Manganèse MnCl₂, 4H₂O (0.245 g) dissout dans 5ml de méthanol désoxygène sous atmosphère d'azote pendant 3h. il y a formation du précipiter vert, après le filtration et le lavage avec méthanol désoxygène on sèche dans le dessiccateur sous vide, le complexe est obtenu de rendement 70.3%.

II.3.7.2. la chromatographie sur couche mince

En utilisant le même éluant précédent, La valeur du rapport frontal attribuée au complexe Mn (II)-L₃ est de 0,45.

II.3.7.3. La spectroscopie infrarouge

les principales bandes d'infrarouge caractéristiques pour le complexe Mn (II)-L₃ sont redressées dans le tableau (II.25).la bande forte ν (3423.4 cm⁻¹) est caractérisé par la fonction amine secondaire (-NH-) du complexe de Mn (II)-L₃ La fonction azométhynique a subi un déplacement vers les nombres d'ondes les plus bas par rapport au ligand L₃

1638 cm⁻¹ \longrightarrow 1616 cm⁻¹, [38] démontrant ainsi sa participation à la coordination du manganèse. Ainsi la bande moyenne ν (661.5 Cm⁻¹) est caractéristique de la vibration de liaison C-Cl

Tableau II.25: Principales bandes caractéristiques de l'IR attribuées au complexe Mn(II) L₃

Fonction	Bande d'absorption ν (cm ⁻¹)	Intensité
NH	3423	M
CH aromatique	2926	F
C=N	1616	F
C=C	1520	M
C-O	1288	M
C-Cl	661	M

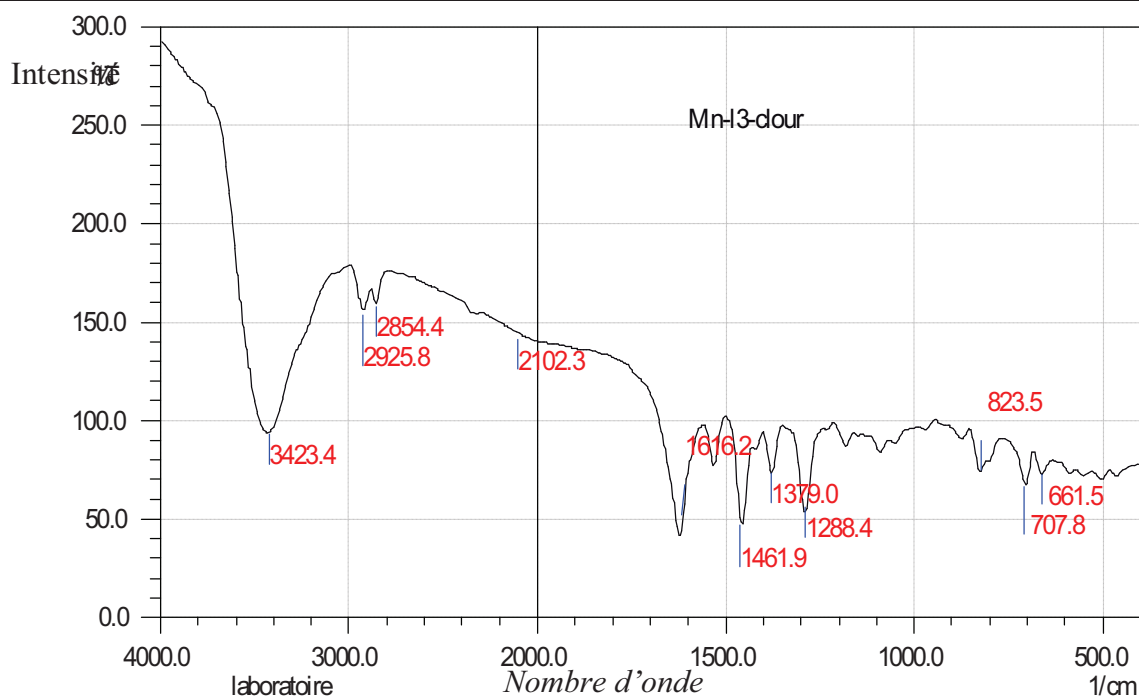


Figure I.70 : Spectre infrarouge du complexe Mn (II)- L₃.

II.3.7.4 La spectroscopie UV-Visible

La coordination du manganèse au sein du ligand L3 est confirmée par l'apparition d'une bande d'absorption dans le visible à (398nm, A=0.879) (Voir FigureIII.4), les deux épaulements situés à 269 nm dont les valeurs d'absorbance (A= 0.745) sont dus à des transitions de type π - π^* de la fonction azométhynique et de cycle de benzène du complexe Mn(II)- L3. [39]:

Tableau (II.26) valeurs numériques de (λ_{max} , Absorbance (A) et ϵ_{max}) pour le complexe Mn (II)-L₃ base des schiff et leur ligand correspond L₃.

	λ_{max} (cm ⁻¹)	absorbance	ϵ_{max} (mole ⁻¹ L cm ⁻¹)
Ligand L3	332	0.356	3560
Complexe Mn(II)-L3	386	0.350	3500

Figure II.45 : Spectre électronique du ligand L3 base de Schiff et son complexe Mn (II)-L3 (10⁻⁴M) dans le CCl3

II.3.7.6 DSC (Différentiel Scanning Calorimétrie)

La courbe de DSC pour le complexe Mn (II)-L3 présente un pic endothermique à 306.20c°, qui correspond au transformation physique (fusion) de Manganèse de l'état solide au l'état liquide [40-41]. Si l'on compare la courbe de la DSC de ce complexe à celle de non substitué Mn(II)-L₁, on constate un important effet stabilisant qui est apporté par l'atome d'halogène (Br ou Cl) en tant que substituant en position para par rapport à la fonction phénol dans le dérivé salicylaldehydique. Cette stabilité supplémentaire peut être probablement, attribuée a l'extension de la localisation électronique allant jusqu'à l'atome d'halogène ainsi que la résistance de ce complexe vis-à-vis des réactions d'oxydation par la présence de cet halogène en même position.

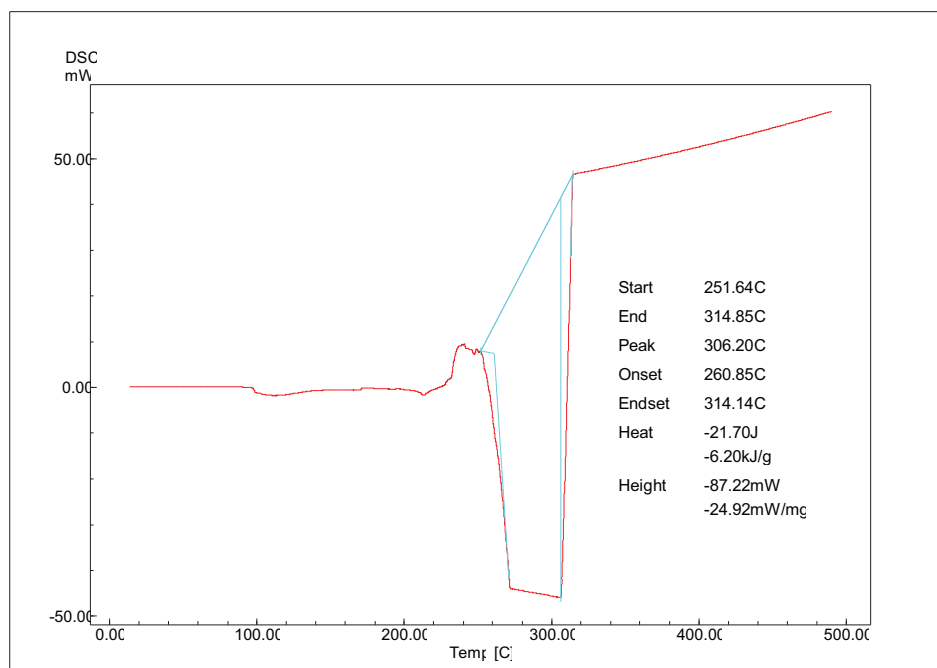


Figure II.46 : courbe DSC pour le complexe Mn (II)-L3 base de Schiff.

II.4. BIBLIOGRAPHIE DE CHAPITRE II

[1] W.M.Coleman, R.K Boggeess, J.W. Hughes, and L. T. Taylor.
Inorg. Chem, 20, **1981**, 700-706.

[2] W.M.Coleman, R.K Boggeess, J.W. Hughes, and L. T. Taylor.
Inorg. Chem, 20, **1981**, 1253-1258.

[3] R. C. Aggarwall, R. A. Rai and T. R. Rao,

- J. Inorg. Nucl. Chem* 43 (1981) 1927.
- [4] R. J. H. Clark and C. S. Williams,
Spectrochim. Acta, 22 (1966) 1081.
- [5] Mehdi Amirnasr, Kurt J. Schenk, Soraia Meghdadi, Mahbod Morshedi.
Inorganic Chemistry Communications 9 (2005) 205–207
- [6] N. Saha and Mukherjee,
Polyhedron, 2 (1983) 47.
- [7] B. Khera, A. K. Sharma and N. K. Kaushik,
Polyhedron, 2 (1983) 1177.
- [8] Ibrahim Yilmaz and Alaaddin C, ukurovali
Spectroscopy Letters, vol. 37, no. 1, pp. 59–72, 2004
- [9] A. M. Donia and H. A. El-Boraey,
Transition Met. Chem, 17 (1992), 307.
- [10] A. M. Donia and H. A. El-Boraey,
Transition Met. Chem., 18 (1993) 315.
- [11] Cukurovali, A. Yilmaz, I. Ozmen, H. Ahmed zade.
Heteroatom Chem. 2001, 12 (1), 42–46.
- [12] Gehad G. Mohamed, M.M. Omar, Ahmed M.M. Hindy
Spectrochimica Acta Part A 62 (2005) 1140–1150
- [13] A. M. Donia, H. A. El-Boraey and M. F. El-Samalehy
Journal of thermal analysis and calorimetry, vol. 73 (2003) 987-1000. Mn₂O₅
- [14] A. M. Donia, S. Abou-El-Enein and M. S. Masoud,
Thermochim. Acta, 161 (1990) 217.
- [15] Bryzaska, W Krol, A.
Thermochim. Acta 1993, 223, 241–249.
- [16] Sumana Sarkar, Amrita Mondal, Mohamed Salah El Fallah, Joan Ribas, Deepak Chopra,
Polyhedron 25 (2006) 25–30
- [17] Leon Dyers Jr., Steven Y. Que , Donald VanDerveer , Xiu R. Bu
Inorganica Chimica Acta 359 (2006) 197–203.
- [18] F.J. Barros-García, F. Luna-Giles, M.A. Maldonado-Rogado, E. Vin˜uelas-Zahı́nos
Polyhedron 24 (2005) 2972–2980
- [19] Davar M. Boghaei, Mehrnaz Gharagozlou
Spectrochimica Acta Part A 63 (2006) 139–148
- [20] Gehad G. Mohamed, M.M. Omar, Ahmed M.M. Hindy

Spectrochimica Acta Part A 62 (2005) 1140–1150.

[21] Hu Qing-Ping, Cui Xue-Gui, Yang Zhao-He
Thermochimica Acta 275 (1996) 313–319

[22] Mohammad Akbar Ali, A.H. Mirza, Mohamed Nazimuddin, Feroza Karim, Paul V. Bernhardt
Inorganica Chimica Acta 358 (2005) 4548–4554

[23] S.M. Ben-saber, A.A. Maihub, S.S. Hudere, M.M. El-ajaily,
Microchemical Journal 81 (2005) 191 – 194

[24] Soma Deoghoria, Sujit K. Bera, Brian Moulton, Michael J. Zaworotko, Jean-Pierre Tuchagues, Golam Mostafa, Tian-Huey Lu, Swapan K. Chandra
Polyhedron 24 (2005) 343–350

[25] Gehad G. Mohamed, M.M. Omar, Ahmed M.M. Hindy
Spectrochimica Acta Part A 62 (2005) 1140–1150

[26] Wei Zeng, Jianzhang Li, Shengying Qin
Inorganic Chemistry Communications 9 (2006) 10–12

[27] Valiollah Mirkhani, Shahram Tangestaninejad, Majid Moghadamb, Iraj Mohammadpoor-Baltork, Hadi Kargar
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 242 (2005) 251–255.

[28] Masayuki Koikawa, Masaaki Ohba, Tadashi Tokii
Polyhedron 24 (2005) 2257–2262.

[29] V.D. Chaube, S. Shylesh, A.P. Singh
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 241 (2005) 79–87

[30] Sulekh Chandra, Lokesh Kumar Gupta
Spectrochimica Acta Part A 62 (2005) 307–312.

[31] Wen-Long Liua, Yang Zoua, Chun-Lin Nia, Yi-Zhi Lia, Qing-Jin Meng
Journal of Molecular Structure 751 (2005) 1–6.

[32] Masoud Salavati-Niasari, Parinaz Salemi, Fatemeh Davar
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 238 (2005) 215–222

[33] Masoud Salavati-Niasari, Ahmad Amiri
Applied Catalysis A: General 290 (2005) 46–53.

[34] Christian Linde, a Magnus F. Anderlundb and Bjorn A. Kermarckb
Tetrahedron Letters 46 (2005) 5597–5600

[35] B. Macias, J. J. Criado, M. V. Vaquero and M. V. Villa,
Thermochim. Acta, 223 (1993) 213.

[36] M. Bader and D. Marinescu,

Thermochim. Acta, 149 (1989), 189.

[37] Ling-Yan Kong , Zhen-Wu Li , Taka-aki Okamura , Guo-Hong Ma , Qian Chu ,Hui-Fang Zhu , Sing-Hai Tang , Wei-Yin Sun , Norikazu Ueyama
Chemical Physics Letters 416 (2005) 176–181.

[38] Alexandre Martinez, Catherine Hemmert, Heinz Gornitzka , Bernard Meunier
Journal of Organometallic Chemistry 690 (2005) 2163–2171

[39] Masoud Salavati-Niasari, Samansa Hydarzadeh, Ahmad Amiri, Shahpour Salavati
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 231 (2005) 191–195.

[40] Dutta, R. L.; Ray, R. K. Manganese (III) Complexes of Salicylidene Amino Acids.
J. Indian Chem. Soc. 1977, LIV, 1096.

[41] Dutta, R. L.; Ray, R. K. Manganese (II) Complexes of Salicylidene Amino Acids. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1977, 39, 1848.

III. CARACTERISTIQUE ELECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES SYNTHETISES

Au cours de présent travail, nous avons procédé à l'étude électrochimique suivant deux approches différentes :

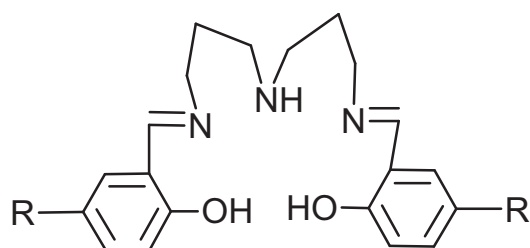
III.1. Etude électrochimique exhaustive des complexes NiL_1 , CoL_1 , FeL_1 et PdL_1 :

Dans ce cas, nous avons limité notre étude à la voltampérométrie cyclique en essayant de montrer l'essentiel des voltamogrammes de ces complexes telles que les différents vagues d'oxydation et de réduction ou éventuellement les complexes rédox.

III.2. Voltampérométrie cyclique des ligands et leurs complexes

III.2.1. Voltampérométrie cyclique des ligands :

Les ligands étudiés sont des homologues structuraux dont la structure de base est schématisée comme suit :



- a) $L_1 = R = H$
- b) $L_2 = R = Br$
- c) $L_3 = R = Cl$

Figure (III.1) : différentes structures des ligands base de schiff utilisées

- a) Ligand L_1 .
- b) Ligand L_2 .
- c) Ligand L_3 .

III.2.1.1. Etude par Voltampérométrie cyclique de ligand L_1 :

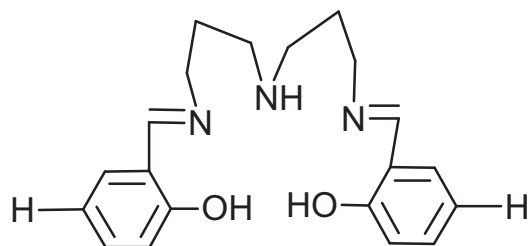


Figure III.2 : structure de ligand L_1 base de schiff.

La structure moléculaire de ce ligand nous permet de noter trois fonctions chimiques essentielles qui sont la fonction phénol (OH), l'imine (C=N) et l'amine (NH). Ainsi, sur l'axe anodique, on observe une vague d'oxydation que l'on peut attribuer à l'oxydation de la fonction amine (NH) et phénol (OH) supérieur à 1V /Ag/Ag⁺ (10⁻² M). Pour ce qui de l'axe cathodique, on observe une vague de réduction à 1458 mV/Ag/Ag⁺ (10⁻² M) qui peut être attribuée à la réduction des espèces oxydées précédemment.

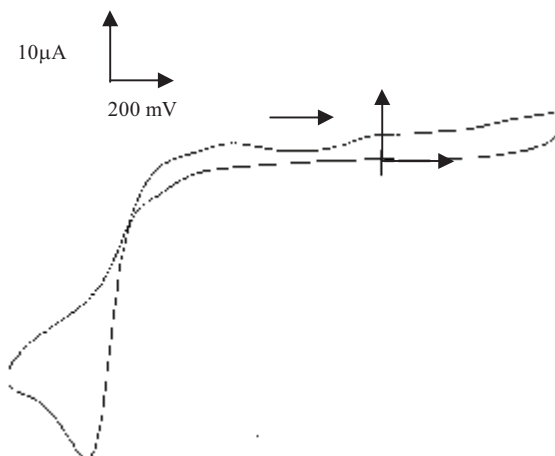


Figure (III.3) : volaméprométrie cyclique de ligand L1 dans, acetonitrile (5ml), TBAP (10⁻¹ M) Ligand L1 (10⁻³ M), T=25C°, sous azote (N₂).

III.2.1.2. Etude par voltampérométrie cyclique de ligand L2 :

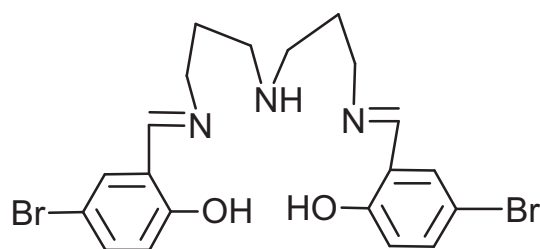


Figure III.4 : structure de ligand L2 base de schiff.

Il est important de noter que la différence fondamentale entre L1 et L2 est le remplacement de l'atome d'hydrogène dans L1 par l'atome de brome dans L2. Ceci peut donc induire un effet attracteur d'électrons sur le noyau aromatique au niveau ligand et sur le centre métallique au stade de complexe. Il est évident que la vague d'oxydation de la fonction phénol subit un déplacement vers les potentiels le plus anodiques comme cela a été démontré dans un travail que nous avons publié très récemment ourari et col. [1] Quant la vague de réduction est observée, dans ce cas, à -1547 mV /Ag/Ag⁺ (10⁻² M).

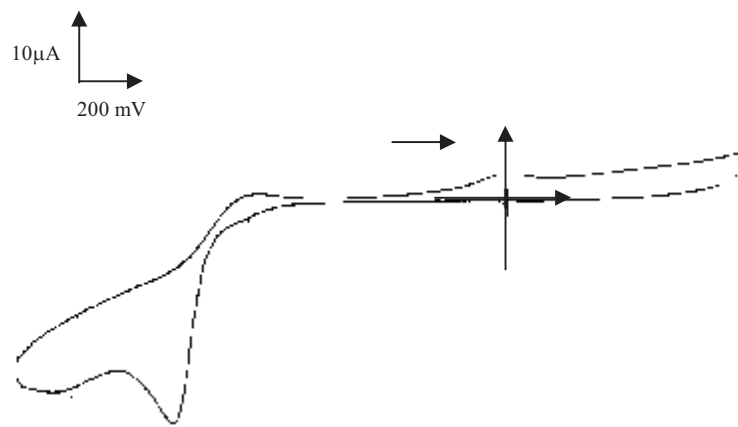


Figure (III.5) : volaméprométrie cyclique de ligand L2 dans, acetonitrile (5ml), TBAP (10^{-1} M) Ligand L2 (10^{-3} M), $T=25^{\circ}\text{C}$, sous azote (N_2).

III.2.1.3. Etude par voltampérométrie cyclique de ligand L3 :

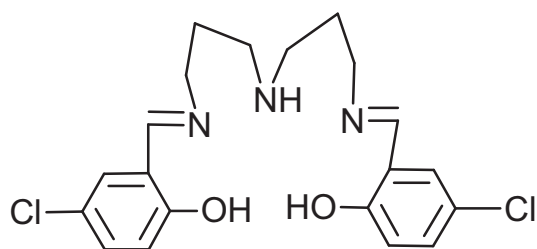


Figure III.6 : structure de ligand L3 base de schiff.

La différence que l'on peut observer est celle qui rend de la différence entre l'atome de brome et celui de chlore. Ainsi, on peut s'attendre, compte tenu de la forte électronégativité du chlore comparée à celle du brome, à enregistrer des vagues d'oxydation des fonctions phénol et amine à des potentiels plus anodique supérieur à $1\text{mV}/\text{Ag}/\text{Ag}^+$ (10^{-2} M). Concernant la réduction des espèces réduites, on observe la vague de réduction se produire à des potentiels plus cathodiques $-1.706 \text{ V}/\text{Ag}/\text{Ag}^+$ (10^{-2} M) .

En conclusion, il apparaît clairement que les espèces "ox" formées en anodique montrent une résistance de plus en plus importante vis-à-vis que la substitution s'opère selon l'ordre de l'électronégativité $E_{L1}(-1280\text{mV}) < E_{L2}(1547\text{mV}) < E_{L3}(1706 \text{ mV})$. / Ag/Ag^+ (10^{-2} M)

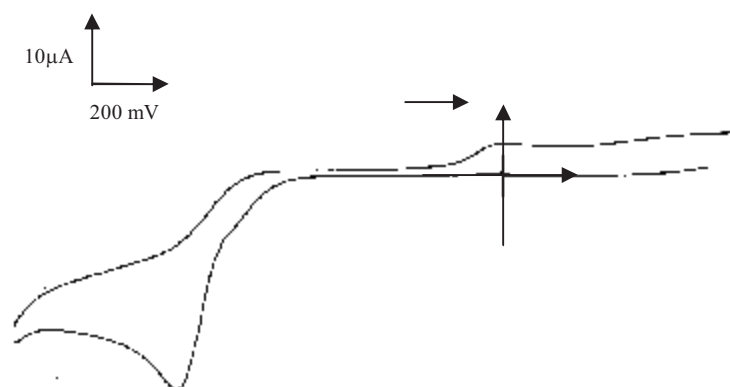
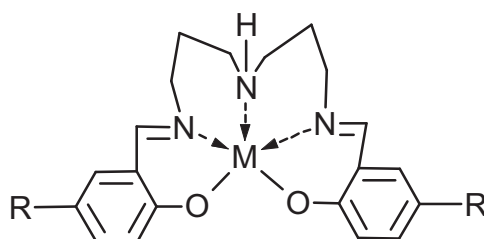


Figure III.5 : voltamétrie cyclique de ligand L3 dans, acetonitrile (5ml), TBAP ($10^{-1} M$) Ligand L3 ($10^{-3} M$), $T=25^{\circ}C$, sous azote (N_2).

III.2.2. Voltampérométrie cyclique des complexes :

Les complexes étudiés par Voltampérométrie cyclique possèdent une formule moléculaire développée comme celle schématisée ci-après :



- a) $R=H$, $M = Mn = L_1Mn$
- b) $R=Br$, $M = Mn = L_2Mn$
- c) $R=Cl$, $M = Mn = L_3Mn$
- d) $R=H$, $M = Fe = L_1Fe$
- e) $R=H$, $M = Co = L_1Co$
- f) $R=H$, $M = Pd = L_1Pd$
- g) $R=H$, $M = Ni = L_1Ni$

Figure III.6 : différentes structures des complexes base de schiff
a) L_1Mn , b) L_2Mn , c) L_3Mn , d) L_1Fe , e) L_1Co , f) L_1Ni , g) L_1Pd .

Où le ligand L_1 est complexé aux différents métaux à savoir :

L_1Mn , L_1Fe , L_1Co , L_1Ni , L_1Pd .

III.2.2.1. Voltampérométrie cyclique de complexe L₁Mn :

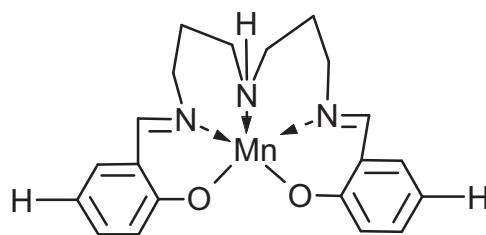


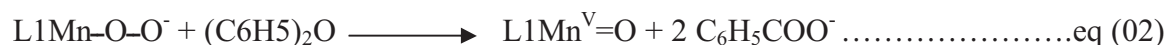
Figure III.7 : structure de complexe L1Mn.

La figure (III.7) montre un voltamogramme qui exhibe une vague d'oxydation à -1200 mV / /Ag/Ag⁺ (10⁻² M) est une autre à 900 mV / /Ag/Ag⁺ (10⁻² M). Aussi deux vagues de réduction sont également observées à +600 mV /Ag/Ag⁺ (10⁻² M) et -1600 mV /Ag/Ag⁺ (10⁻² M) et cela lorsqu'on réalise l'enregistrement entre -2000 mV et +1300 mV/Ag/Ag⁺ (10⁻² M). Il nous paraît important de noter que le couple rédox Mn^{III}/Mn^{II} n'est pas observé dans ces conditions opératoires. Ainsi, notons que lorsqu'on limite l'enregistrement à un interval réduit autour du couple rédox Mn^{III}/Mn^{II} 0 et -1000mV avec une sensibilité en courant de 1µA/cm, on observe de façon claire le couple rédox Mn^{II}/Mn^{III} qui fournit une sorte de deux couples rédox mal résolus car les deux vagues de réduction sont nettes alors que les vague d'oxydation ne sont pas clairement définies.

Il apparaît clairement que lorsque ce complexe est attaqué par l'oxygène moléculaire, on observe la disparition des deux vagues de réduction au profit d'une seule vague ce qui explique, probablement, une unique configuration de l'espèce oxygénée du type métal superoxo. Issue de la réaction suivante :



Cette unicité de la vague de réduction caractérisant l'espèce métal superoxo persiste à un niveau ultérieur de l'évolution de réactions chimiques sur cette espèce. Ainsi, lorsqu'on fait réagir de l'anhydride benzoïque sur cette intermédiaire réactionnel, on observe également une seule vague qui exprime à la fois la réduction de l'espèce métaloxo qui se produit au même potentiel de sa formation (700mV/Ag/Ag⁺ (10⁻² M)). Ainsi, les réactions mises en jeu sont



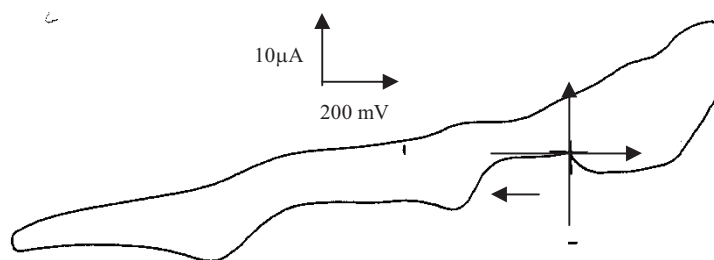


Figure III.8 : voltampérométrie cyclique du complexe L_1Mn dans, acetonitrile (5ml), TBAP ($10^{-1} M$), L_1Mn ($10^{-3} M$), $T=25C^\circ$, sous azote (N_2).

III.2.2.2. Voltampérométrie cyclique de complexe L_2Mn :

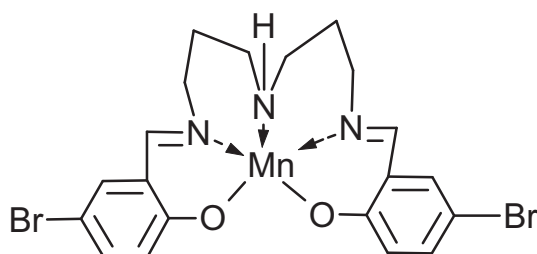


Figure III.9 : structure de complexe L_2Mn .

Dans ce cas, on observe des différences importantes par rapport au complexe L_1Mn car deux couples rédox Mn^{III}/Mn^{II} sont observés à ($E_{1/2} = -361 \text{ mV}/Ag/Ag^+ (10^{-2} M)$ et Mn^{III}/Mn^{II} ($E_{1/2} = 381/Ag/Ag^+ (10^{-2} M)$). En outre, la réduction que nous avons observé au stade ligand semble avoir subi un déplacement de $-1547 \text{ mV}/Ag/Ag^+ (10^{-2} M)$ à $1330 \text{ mV}/Ag/Ag^+ (10^{-2} M)$. D'autres remarques sont à notre également comme, par exemple, le non dédoublement du système rédox Mn^{III}/Mn^{II} qui fournit un unique couple rédox ($E_{1/2} = -320 \text{ mV}/Ag/Ag^+ (10^{-2} M)$) que ce soit lorsqu'il réagit avec l'oxygène moléculaire ou avec le base axiale qui est le 1-méthylimidazole. Enfin, les espèces métal superoxo et métaloxo sont obtenues de la même manière que celles déjà obtenues avec le complexe non substitué en position 5 du salicylaldehyde L_1Mn [2].

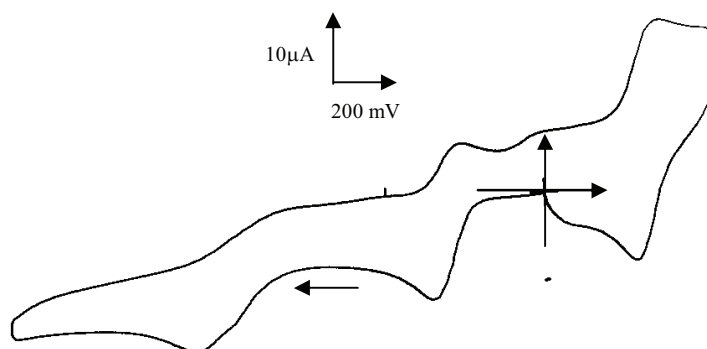


Figure III.10 : voltamétrie cyclique du complexe L_2Mn dans, acetonitrile (5ml), TBAP ($10^{-1}M$), L_2Mn ($10^{-3}M$), $T=25C^\circ$, sous azote (N_2).

III.2.2.2. Voltampérométrie cyclique de complexe L_3Mn :

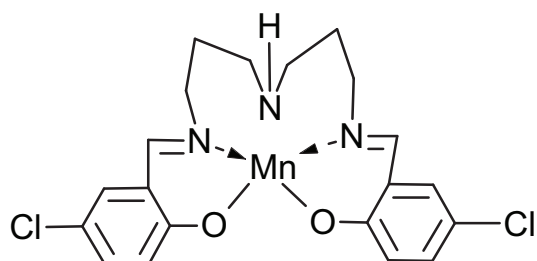


Figure III.11 : structure de complexe L_3Mn .

Il est à noter que les résultats obtenus dans ce cas sont similaires à ceux obtenus par le complexe substitué par le brome à l'exception de quelques déplacements de valeurs essentiellement imputables aux différences d'électronégativité entre l'atome de brome et de chlore à savoir :

Les deux couples rédox de Mn^{III}/Mn^{II} : $E_{1/2} = 394 \text{ mV /Ag/Ag}^+ (10^{-2} \text{ M})$ et Mn^{IV}/Mn^{III} $E_{1/2} = -413 \text{ mV/Ag/Ag}^+ (10^{-2} \text{ M})$.

*Le potentiel de formation de l'espèce métal oxo : $E_{1/2} = -310 \text{ mV /Ag/Ag}^+ (10^{-2} \text{ M})$

*Le potentiel de formation de l'espèce métal superoxo : $E_{1/2} = -293 \text{ mV /Ag/Ag}^+ (10^{-2} \text{ M})$

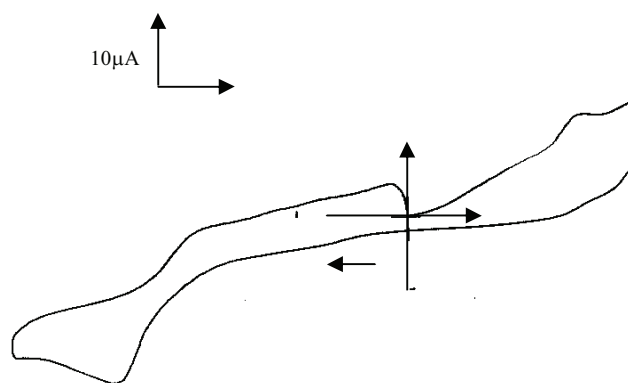


Figure III.12 : volaméprométrie cyclique du complexe L_3Mn dans, acetonitrile (5ml), TBAP ($10^{-1}M$), L_3Mn ($10^{-3}M$), $T=25C^\circ$, sous azote (N_2).

III.2.2.4. Voltampérométrie cyclique de complexe L_1Fe :

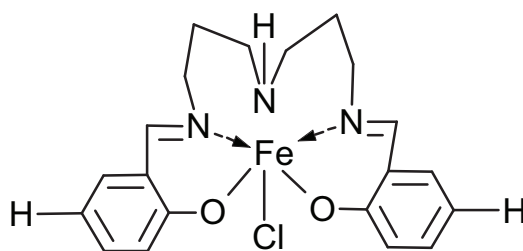


Figure III.13 : structure de complexe L_1Fe

Le complexe montre trois vagues d'oxydation qui se produisent aux potentiel -1520 Ag/Ag^+ ($10^{-2}M$), -993 $mV Ag/Ag^+$ ($10^{-2}M$) et +1330 $mV/Ag/Ag^+$. Quant aux vagues de réductions, on note quatre qui apparaissent à -600,-933,-1333 et 1640 $Ag/Ag^+(10^{-2}M)$ [3]

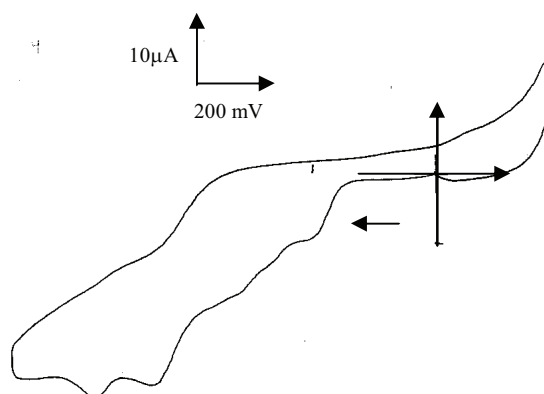


Figure III.14 : volaméprométrie cyclique du complexe L_1Fe dans, acetonitrile (5ml), TBAP ($10^{-1}M$), L_1Fe ($10^{-3}M$), $T=25C^\circ$, sous azote (N_2).

III.2.2.4. Voltampérométrie cyclique de complexe L1Co :

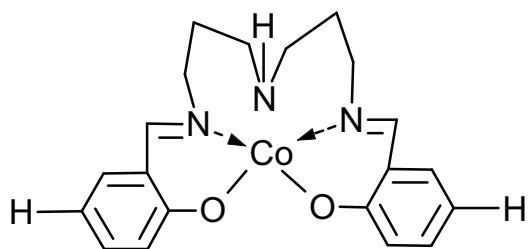


Figure III.15 : structure de complexe L_1Co

Pour le complexe de cobalt, on peut lire les vagues d'oxydation qui se produisent aux potentiels -1032 mV, -106 mV, $+266$ mV et $+516$ Ag/Ag⁺ (10^{-2} M) alors réduction, on observe qu'une seule vague de réduction importante qui apparaît à -1426 mV Ag/Ag⁺ (10^{-2} M) [4-7].

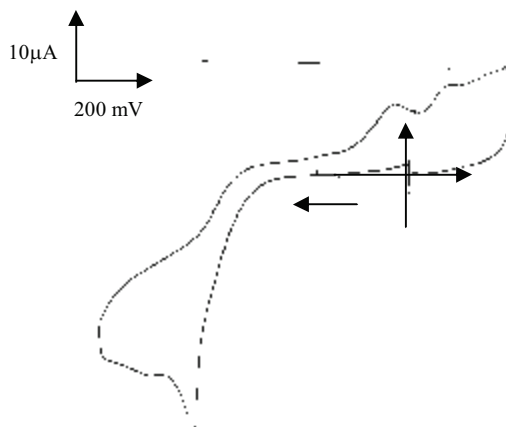


Figure III.16 : voltampérométrie cyclique du complexe L_1Co dans, acetonitrile (5ml), TBAP (10^{-1} M), L_1Co (10^{-3} M), $T=25^\circ\text{C}$, sous azote (N_2). $V= 100$ mV/s

III.2.2.4. Voltampérométrie cyclique de complexe L1Ni :

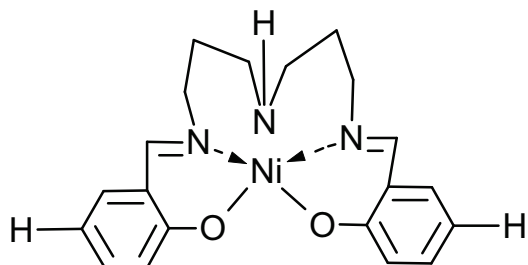


Figure III.17 : structure de complexe L_1Ni .

Ce complexe de nickel exhibe trois vagues d'oxydations à -1493 , -994 , -506 et $+253$ mV/Ag/Ag⁺ (10^{-2} M). En réduction, on observe aussi trois vagues de réduction qui se produisent à

+213,-1213 et -1640 mV/ Ag/Ag⁺ (10⁻² M) [8-11]. Dans ce cas, on voit clairement un couple rédox Ni^{III}/Ni^{II} correspondant à E_{1/2} = 226 mV Ag/Ag⁺ (10⁻² M) et la réduction du nickel (II) en deux étapes (-1213 et -1640 mV) ainsi que la réoxydation des espèces de nickel réduites à

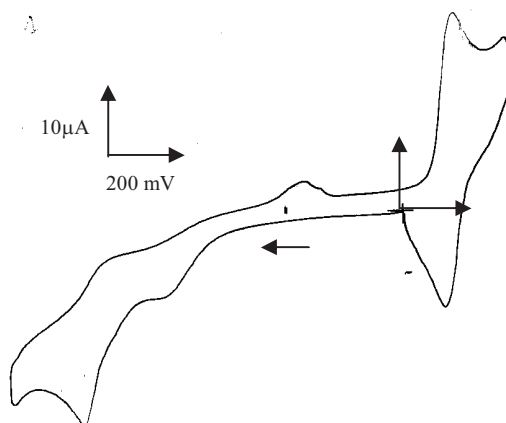
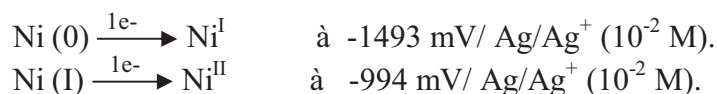


Figure III.18 : voltampérométrie cyclique du complexe L₁Ni dans acetonitrile (5ml), TBAP (10⁻¹ M), L₁Ni (10⁻³ M), T=25C°, sous azote (N₂). V =100mV/s

III.2.2.4. Voltampérométrie cyclique de complexe L₁Pd :

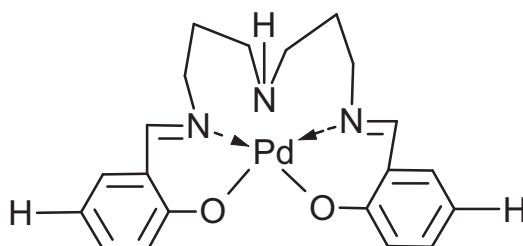
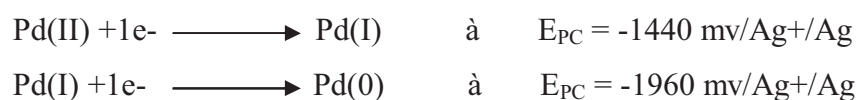


Figure III.19 : structure de complexe L₁Pd.

La figure (III.19) montre une courbe de voltampérométrie cyclique de plusieurs vagues d'oxydation se produisant à -1480,-1020, -620, -300,220 et +700 mV/ Ag/Ag⁺ (10⁻² M). Quant aux vagues de réduction, n'on observe seulement trois qui apparaissent aux potentiels +400, -1440 et -1960 mv/ Ag/Ag⁺ (10⁻² M).Notons que ces vagues de réduction notamment celles que l'on observe sur le coté cathodique sont attribuables aux transfert électronique se produisent sur le centre métallique et dont les réactions électrochimiques peuvent être présentées comme suit :



Quant à l'attribution des vagues d'oxydation on peut seulement noter que la réoxydation des espèces réduites de Pd se produisent à :

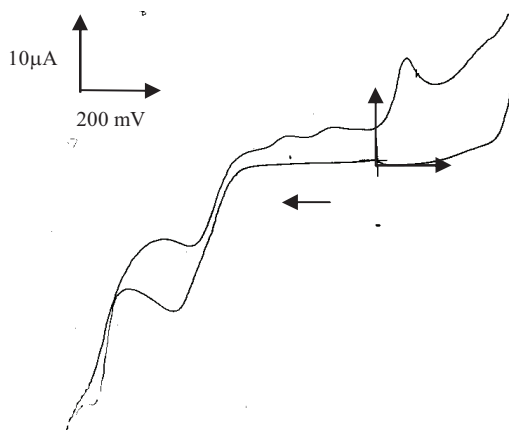
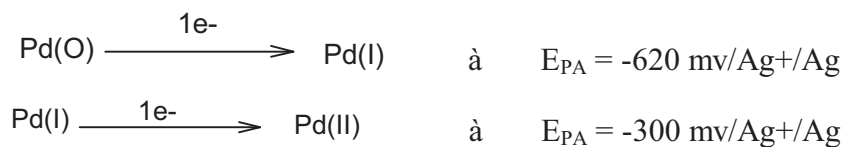


Figure III.20 : volaméprométrie cyclique du complexe L_1Pd dans acetonitrile (5ml), TBAP ($10^{-1}M$), L_1Pd ($10^{-3}M$), $T=25C^\circ$, sous azote (N_2). $V = 100mV/s$

En conclusion, il à noter que cette étude est d'un caractère non exhaustif afin d'éviter d'aller vers des détails qui ne sont pas visés par le présente travail.

III.3. BIBLIOGRAPHIE DE CHAPITRE III.

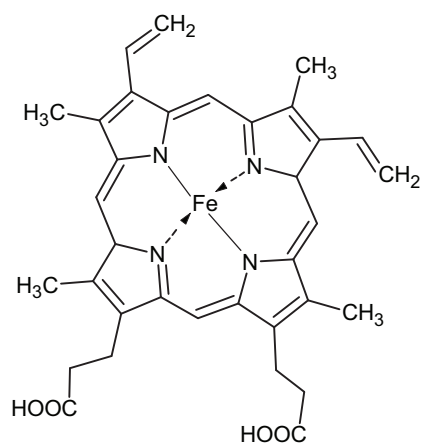
- [1] A.Ouari, K.Ouari, W.Moumni, L.Sibous
Article in press (2005)
- [2] Marcelino Maneiro, Manuel R. Bermejo, Matilde Fondo, Ana M. González, Manuel Rey and Jesús Sanmartín
Transition Metal Chemistry 26: 120-126, 2001.
- [3] J. Reglinski, S. Morris, D.E. Stevenson
Polyhedron 21 (2002) 2175.
- [4] Yasuhide Sasajima, Motoharu Shimizu, Norie Kuroyanagi, Nobuyuki Kishikawa, Kyoko Noda, Sumitaka Itoh, Hideo D.Takagi, Masahiko Inamo
Inorganica Chimica Acta 359 (2006) 346–354
- [5] B. Fischer, R. Eisenberg
J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 7361.
- [6] M. Beley, J.P. Collin, R. Rupert, J.P. Sauvage
J. Am. Chem.Soc. 108 (1986) 7641.
- [7] J.B. Collin, A. Jouaiti, J.P. Sauvage,
Inorg. Chem. 27 (1988)1986.
- [8] J. Losada, I.del Peso, L. Beyer
Journal of Electroanalytical Chemistry 447 (1998) 147–154
- [9] L.M. Can˜edo, J.A. de la Fuente, C. Gesto, M.J. Ferreira, C.Jimenez, R. Riguera,
Tetrahedron Lett. 40 (1999) 6841.
- [10] L. Otero, P. Noblia, D. Gambino, H. Cerecetto, M. Gonzalez, J.A. Ellena, O.E. Piro,
Inorg. Chim. Acta 344 (2003) 85.
- [11] Adel A.A. Emaraa, Azza A.A. Abou-Hussen
Spectrochimica Acta Part A xxx (2005) xxx–xxx.

IV.1 INTRODUCTION :

Parmi les enzymes qui catalysent les réactions biologiques, on peut citer celles impliquant l'activation de l'O₂ telles que les cytochromes P-450. C'est un des enzymes les plus importants dans le domaine d'activation de l'oxygène moléculaire [1,2]. Cela comprend le groupe des enzymes monooxygénases qui sont capables d'oxyder une large variété de substrat de grande importance. Quelques réactions physiologiques catalysées par cytochrome P-450 sont des transformations clés dans le métabolisme de lipides ou la biosynthèse de corticostéroïdes [3]. Compte tenu du mécanisme mis en jeu in vivo, pour le cytochrome P-450 et le cycle catalytique mis en évidence dans ce domaine, des modèles structuraux de ce cytochrome P-450 ont été ainsi proposés et un nouveau domaine de recherche a été donc né et connu sous le nom d'oxydation biomimétique. Ce thème de recherche et mis en route à la fois pour mieux comprendre le comportement des réactions biologiques se produisant dans les organismes vivants [4,5] et établir des théories à partir des données expérimentales, par exemple servir de plate-forme de base dans la perspective de construire de station mini-pilotes pour l'industrie des résines époxy.

IV.2 GÉNÉRALITÉS SUR LE CYTOCHROME P-450 COMME CATALYSEUR DES RÉACTIONS D'OXYDATION

Le cytochrome P-450 considérée comme enzyme monooxygénase est une protéine du fer connue communément par le hème, Ces enzymes sont généralement isolées de tissus d'origine animale ou végétale, qui utilise quatre groupes de protoporphyrine IV pour lier le fer lequel est capable d'oxygéner l'hydrocarbure aisément conduisant, selon un chemin catalytique, aux alcools dans des conditions douces. En dépit des efforts considérables déployés à ce sujet, l'usage de systèmes modèles in vivo produit seulement une réactivité inférieure vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrocarbure saturée. Contourné par l'emploi d'autres oxygènes actifs tels que l'iodobenzène, les hydroperoxydes d'alkyl, et l'hypochlorite de sodium [6,7]



(1)

Figure IV.1 structure de cytochrome p-450 [6]

Le Mécanisme de l'activation de l'oxygène proposé pour le cytochrome P-450 est illustré dans le schéma (IV.1)

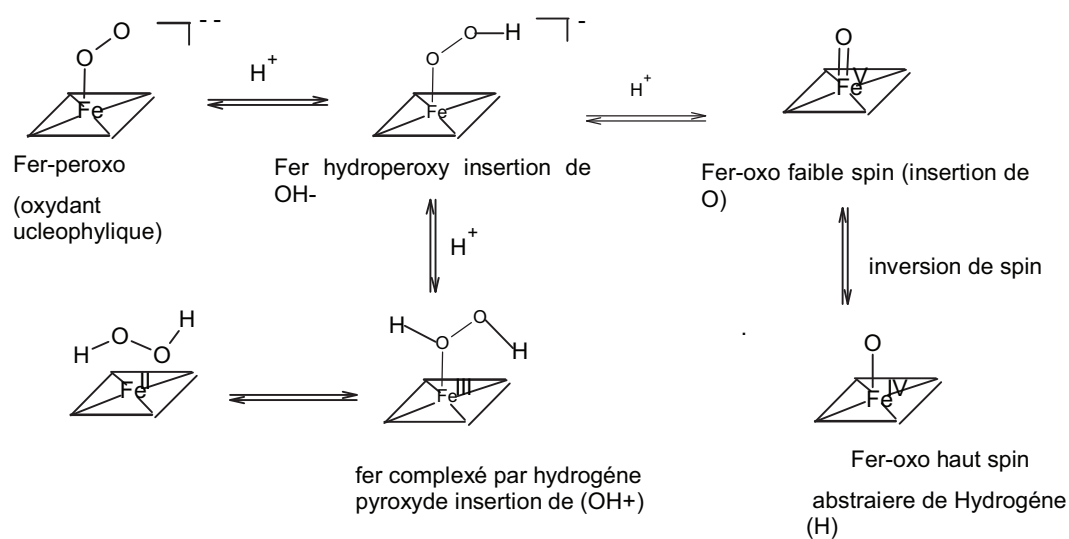


Schéma IV-1 intermédiaire Fer-oxygène dans p450 et leur possible rôle d'oxydation.

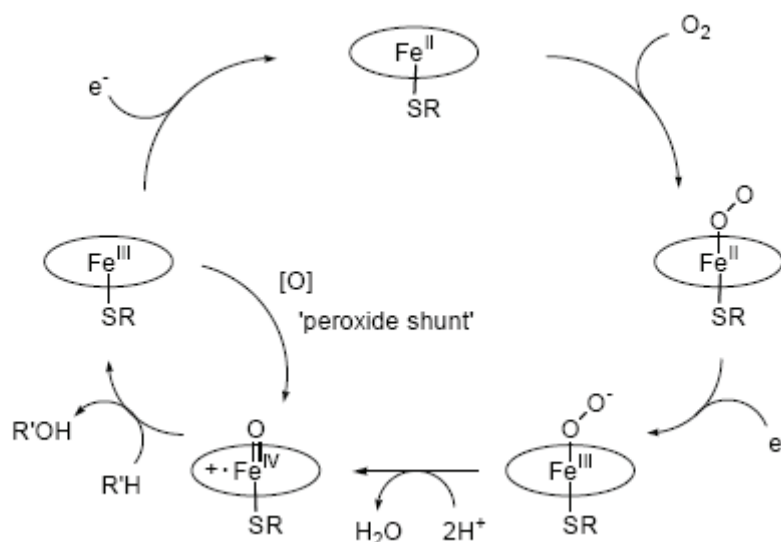


Schéma IV.3 cycle catalytique de cytochrome p-450

Le mécanisme généralement admis pour les réactions d'oxydation par les cytochromes P-450, est représenté dans le schéma (IV.3). Dans ce cycle catalytique, on observe dans un premier temps, le positionnement d'une molécule de substrat (R-H) dans le site hydrophobe de l'enzyme, puis, le centre métallique Fe (III) est réduit en Fe (II), les électrons étant formés par le NADPH (Nicotinamide Adénine Dinucléotide Phosphate réduit) est transféré vers le centre métallique par une flavoprotéine appelée NADPH -P450 réductase.

L'interaction entre le complexe Fe (II) et l'oxygène moléculaire conduit, après transfert d'un deuxième électron, à une espèce Fer-superoxo qui réagit avec deux protons pour donner naissance au complexe à oxygène actif (espèce active) et libérer une molécule d'eau. Ce complexe transfère ensuite son oxygène à une molécule de substrat et le complexe initial est ainsi régénéré pour entrer dans un nouveau cycle catalytique.

En outre, cet intermédiaire a été montré pour être capable de réactions du transfert de l'oxygène semblable à ceux de cytochrome P-450[9]. Des études de mécanismes d'oxydation des alcanes par l'enzyme et les systèmes modèle [10] ont mené à une proposition impliquant deux mécanismes dans lesquels en premier lieu la liaison C-H est cassée pour donner un carbone radical. Cela est suivi par une recombinaison radicalaire rapide avec l'espèce $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{OH}$ pour donner le produit de hydroxylé. Cependant, quelques études indiquent la participation partielle d'intermédiaire de la réaction cationique, dérivé d'une insertion OH^+ dans la liaison C-H du substrat par l'intermédiaire Fer-hydroperoxyde .[11]

IV.3 RAPPEL SUR LA CHIMIE DE L'OXYGÈNE MOLÉCULAIRE

L'utilisation de l'oxygène comme agent d'oxydation dans les procédés industriels s'effectue le plus souvent selon des processus radicalaires en chaîne. Ces derniers n'ont cependant, qu'une sélectivité très limitée pour la synthèse directe et sélective de produits oxygénés tels que les époxydes. De nombreux systèmes enzymatiques appelés oxygénases [12], sont capables de fixer l'oxygène moléculaire et de le transférer sélectivement sur un substrat hydrocarboné dans des conditions douces.

L'oxygène moléculaire est triplet à l'état fondamental (biradical-1,2). A l'état excité singulet 1O_2 , il est très réactif en tant que diénophile et énoophile (cyclo-addition [2+2] et formation de paires d'ions radicalux), il est paramagnétique comme le montre leur configuration électronique dans le schéma (IV.4)

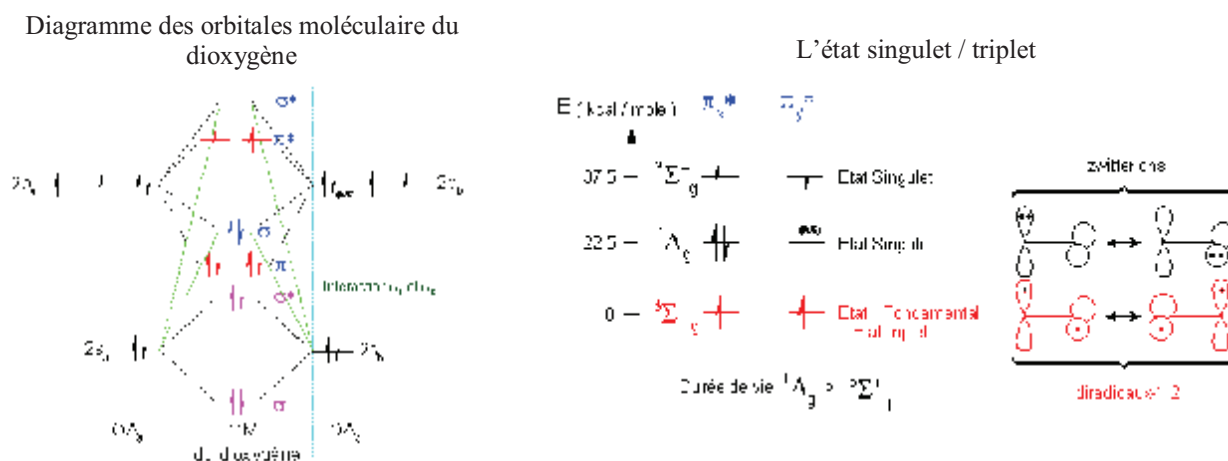


Figure IV.4 : propriétés électronique de l'oxygène

On peut fabriquer l'oxygène singulet de trois façons

- 1-Photochimiquement en présence d'un photostabilisateur (porphyrine)
- 2-Chimiquement ($H_2O_2 + ClO^- \longrightarrow Cl^- + H_2O + O_2$) sur phosphite
- 3-Décharge entre les électrodes

IV.4 CATALYSE

La catalyse chimique est à l'heure actuelle, l'un des domaines où sont impliqués de grands projets de recherche liés à des enjeux économiques d'une très grande importance (raffinage du pétrole, synthèse, pots catalytiques d'échappement pour automobiles,..), elle consiste en la modification, bien souvent l'accélération, d'une réaction chimique en la présence d'une substance, dénommée catalyseur ; qui est un composé dont la présence permet

de modifier la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible, il peut prendre la forme d'une substance soit solide (alumine), soit liquide (complexe moléculaire), soit gazeux (monoxyde d'azote).

Ce produit qui accroît la vitesse de la réaction en diminuant l'énergie d'activation et en modifiant parfois le mécanisme réactionnel, se trouve inchangé à la fin de la réaction [13].

Lorsque l'on passe de la catalyse chimique à la catalyse électrochimique, le paramètre énergie d'activation est remplacé par le potentiel d'oxydation ou de réduction d'un substrat, le phénomène électrocatalytique dans ce cas, se caractérise par un gain en potentiel ou en courant.

IV.4.1. CATALYSE HOMOGENE

Les futures horizons importants pour les métaux de transition utilisés en catalyse de la réaction d'époxydation sont les effets stérique, électroniques du catalyseur et les autres ingrédients (ligand axial, le choix du réducteur et de la source de l'oxygène) entrant dans la composition du système catalytique qui affectent le processus d'époxydation. Aussi, des époxydations asymétriques constituent actuellement un des objectifs de nombreuses équipes de recherche dans le monde opérant dans un développement d'une meilleure induction asymétrique en faisant le bon choix de la position du site asymétrique par rapport au centre métallique et ce, en vue d'obtenir la bonne orientation du substrat vis-à-vis de l'espèce oxydante. Par ailleurs, il nous paraît important de ne pas omettre l'ampleur du turnover en catalyse puisqu'il constitue l'élément principal dans le domaine de la catalyse. D'autres paramètres tel que la température de la réaction, le nombre d'équivalents de la base axiale, la nature de co-catalyseur et celle du donneur d'atomes d'oxygène sont également à prendre en ligne de considération [14-16]. Dans quelques cas même les basses températures sont à considérer dans l'expérimentation [17]

Cependant, des particularités à caractère expérimental ont été proposées [18]. Enfin, comme par exemple l'effet co-ordinant ou non du solvant [19]. Enfin, Une variété d'oxydants efficaces ont été testés avec les Mn (III)-salen dans les réactions d'époxydations catalysées (PhIO, NaOCl, O₂/réducteur, H₂O₂, peroxyacides, KHSO₅). L'effet de ligands axial capable de coordonner le centre métallique dans porphyrines a aussi été observé dans les réactions salen-catalysées.

IV.4.1.1. Choix de l'oxydant

Dans ce contexte nous nous présenterons les principaux travaux réalisés avec les complexes base de Schiff en prenant en considération les travaux liés à l'utilisation de

complexe pophyriniques a cause de leur similitude avec d'autres systèmes de catalyse biomimétique [20-23]. Les facteurs qui influencent le choix de l'oxydant constituant la source d'atome d'oxygène actif sont le prix, la disponibilité, la sélectivité, la nature du déchet. Sur cet oxydants de base tel que O₂/réducteurs et le peroxyde de l'hydrogène ferait un oxydant idéal depuis qu'ils ont le haut oxygène actif satisfait et produit l'eau seulement qui est le résultats comme un sous-produit. Cependant, l'oxygène moléculaire et le peroxyde de l'hydrogène sont rarement utilisés dans époxydation de l'énantioselectivé, indifféremment de l'iodosobenzene PhIO et surtout l'hypochlorite de sodium NaOCl, principalement à cause de la présence de réactions concurrentielles (faible sélectivité). Oxydant effectue dans les réactions, parmi ces composés on peut citer :

- a- Iodobenzene PhIO
- b- L'hypochlorite de Sodium NaOCl
- c- Hydroperoxyde de Butyle TBHP
- d- oxygène moléculaire O₂/réducteurs

Tableau IV-1 : les oxydants typiques utilisés dans les réactions des métaux de transition dans la réaction d générale suivante : $S + PO \longrightarrow SO + P$

oxydant	Taux Oxygène actif libérer (%)	Par produit
O ₂ / réducteur	50.0	H ₂ O
H ₂ O ₂	47.0	H ₂ O
NaOCl	21.6	NaCl
CH ₃ CO ₃ H	21.1	CH ₃ CO ₂ H
<i>t</i> -BuOOH	17.8	<i>t</i> -BuOH
KHSO ₅	10.5	KHSO ₄
MCPBA	9.3	<i>m</i> -Cl-C ₆ H ₄ CO ₂ H
NaIO ₄	7.5	NaIO ₃ (NaI)
PhIO	7.3	PhI

IV4.1.2. OXYGENE MOLECULAIRE COMME SOURCE D'ATOMES D'OXYGENE

L'utilisation de l'oxygène moléculaire dans la catalyse provient de point de vue des propriétés catalytiques d'un tel [57] et de la disponibilité abondant dans la nature (l'atmosphère). Plusieurs études ont été consacrées à l'oxydation aérobie des alcènes en époxydes correspondants qui utilisent les complexes des métaux de la transition. Mukaiyama et coll. [58] parmi les autres qui ont développé une procédure de l'époxydation catalysée par 1,5-disubstitué acétyl/acétonate de nickel et le complexe de l'oxo-vanadium [59] en la présence d'alcools fondamentaux comme co-réactif. En Utilisant des températures élevées (100°C) et des hautes pressions O₂ (3 - 11 barres) pour atteindre jusqu'à 67%. D'alcools aux aldéhydes aliphatique comme réducteurs permis l'usage des conditions plus douces qui fournissent un époxyde [60].

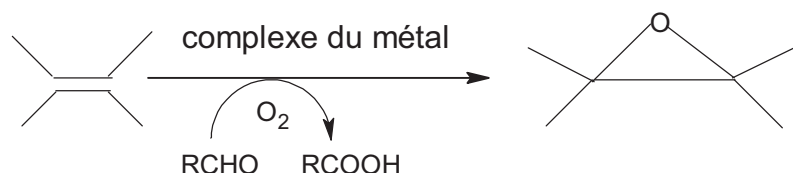
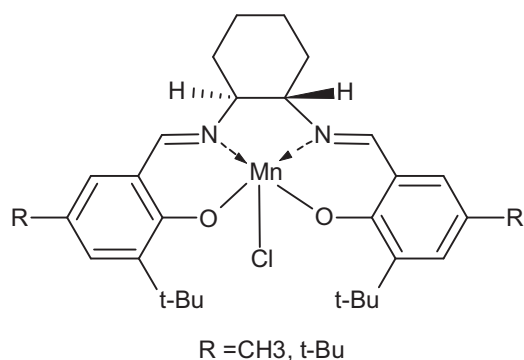


Schéma (II.5) : aérobie oxydation en présence du Co-catalyseur

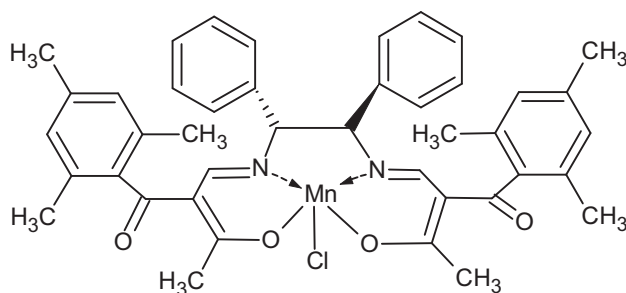
Les complexe de fer [61], cobalt [62], Manganèse [63], étaient aussi utilisé comme catalyseurs efficaces dans les conditions d'époxydation du Mukaiyama. L'usage combiné d pivalaldehyde et de l'oxygène moléculaire O₂ était supplémentaire et exploité avec le complexe de manganèse (III) salen chiral [64] ou le complexe d'aldiminato-manganèse (III) [65] pour l' de l'énantio- sélective oxydation des oléfines



(10)

Figure IV.6 complexe du Manganèse (III) salen Figure IV.7 complexe aldiminatomanganeseIII

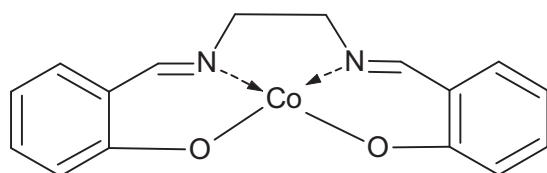
[64]



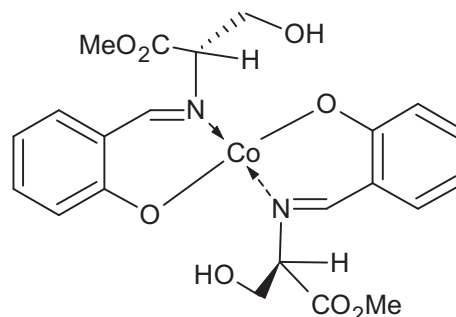
(11)

[65]

Javed Iqbal et al [66] ont démontrés que certain cetoesters et aldéhydes agissent comme ligands qui initient la formation de l'espèce du cobalt (III)-superoxo du complexe cobalt (II) base



(12)



(13)

Figure II.8 Complexe de cobalt (II) salen base de Schiff [66].

Figure II.9 complexe de cobalt Base de Schiff Ln dérivé céto-ester [66].

de Schiff dioxygène. Il est évident que ce composé carbonylé par la suite agit comme réducteur pendant le processus d'oxydation de substrats organiques par le complexe du Cobalt (III)-superoxo. Ces études sont aussi établies que ces différentes espèces de l'oxygène actives sont formées en changeant le ligand autour de cobalt. Cela a été attribué à la nature de ligand autour cobalt qui cause la formation de espèce active de dioxygène suivant le schéma (IV.6)

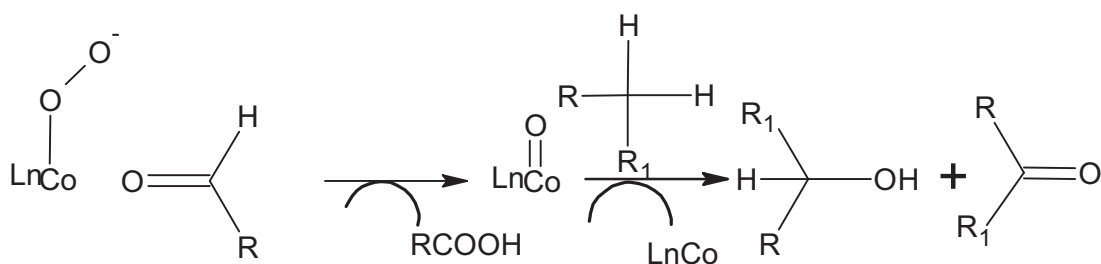


Schéma (IV.6) mécanisme d'oxydation des alcanes par le complexe (13) de cobalt base de Schiff.

Y.nara et al [67] a suggéré que dans l'absence de O₂ l'oxydation allylique a lieu par un itinéraire qui est le métal oxo. Par ailleurs, Meunier et al.[68] a montré que, sous des conditions biomimétiques, la cétone allylique est formée par l'oxydation du alcool allylique parent. Aussi ils ont notés que PhIO lui-même est un bon initiateur pour l'oxydation allylique

de cyclohexène en présence de l'O₂ moléculaire [69] comme cela a été observé en une des réactions ou il y'a l'absence de catalyseur.

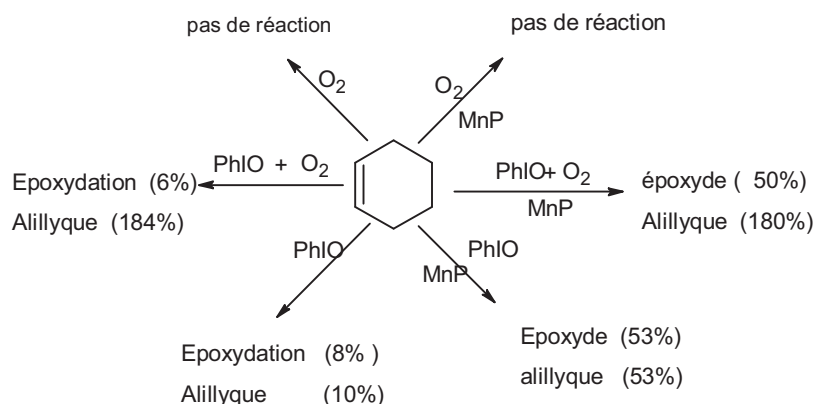


Schéma IV.7 MnP (Mn porphyrine)

Cette oxydation Basée sur PhIO ou et O₂ semble être des processus mutuellement exclusifs et compétitifs dans ce cas, les catalyseurs tel que le PhIO utilisé pour l'époxydation de cyclohexène étaient plus efficace, à céder le espèces du substrat radicalaire pour catalyser l'oxydation allylique, basée sur l'auto oxydation.

L'époxydation catalytique des oléfines avec l'oxygène moléculaire a été étudiée par R.Krishnan et S. Vancheesan [70] en présence d'un aldéhyde sacrificiel qui utilise le complexe du manganèse polynucléaire et sous différentes conditions de la réaction. Les styrène, ont été utilisés comme substrats pour l'époxydation. Le complexe de manganèse (II) de base de Schiff est un catalyseur d'époxydation avec l'environnement d'un azote coordinant, stabilisent efficacement le complexe catalyseur. Le système catalytique a été utilisé sous condition homogène en établissant l'oxygène moléculaire dans différents solvants, il paraît bien que le dichloroéthane et l'acetonitrile sont des solvants de choix pour cette catalyse, comme le montre les résultats exposés dans le tableau (IV.3)

Tableau IV.3 : l'effet de solvant sur l'époxydation de styrène avec l'oxygène moléculaire catalysé par le complexe Mn^{II} PL (Mn^{II} polynucléaire) dans la présence de butyraldéhyde.

	Solvant	conversion	sélectivité
1	CH_2Cl_2	56	85
2	CH_3OH	49	89
3	CH_3CN	52	90
4	$ClCH_2CH_2Cl$	63	91

L'époxydation de styrène en présence de l'oxygène est démontré dans la réaction suivante avec les structures de différents complexes de Manganèse de base de Schiff Mn^{II} PL (14).

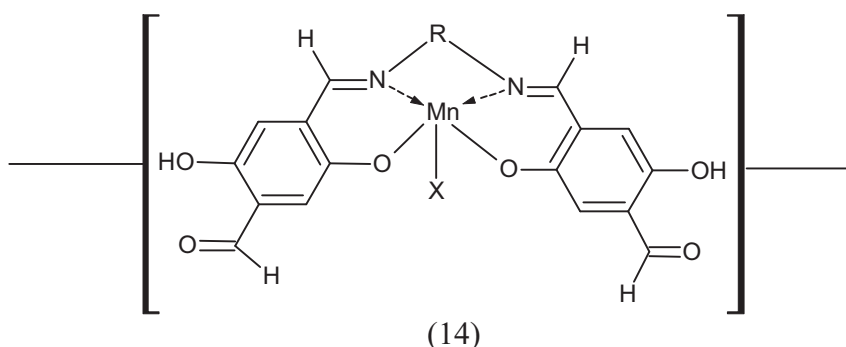
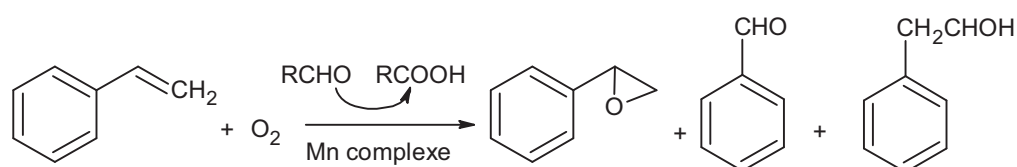


Figure IV.10 complexe de Manganèse de base de Schiff Mn^{II} PL [70].

IV.4.2. CATALYS HETEROGENE

L'efficacité et la sélectivité d'un catalyseur sont les principaux objectifs que les chercheurs s'efforcent d'atteindre en catalyse. La catalyse supportée est l'une des voies susceptibles de conduire à des améliorations de performances catalytiques du catalyseur par rapport à son utilisation en solution homogène. Dans ce contexte nous avons résumés les principaux travaux liés à l'utilisation des réactifs oxydant en présence d'un catalyseur en phase supportée, le support étant soit organique (polymère). Soit minéral (argile, silice zéolite,...). Il nous parait important de noter les motif incident à adopter cette variante de la

dans l'objectif de contenir des difficultés liées essentiellement aux faible rendement que l'on en catalyse homogène.

IV.4.2.1. ELECTRODES MODIFIES

IV.4.2.1.1 Introduction

L'étude du greffage de polymères sur les métaux est un thème de recherche susceptible d'une valorisation industrielle prometteuse. Il est au cœur de la fonctionnalisation chimique des surfaces. En effet, les combinaisons appropriées des métaux et des polymères organiques jouent un rôle de plus en plus important dans les technologies modernes, La modification de surfaces de l'électrode délibérée par films du polymère qui contiennent des complexes de métaux de transitions a pour but de contrôler les propriétés de formes de l'interface (polymère/surface), et lequel vise à développer de nouvelles matières pour l'électrocatalyse.

Les électrodes modifiées sont tout matériau d'électrode ayant subit un dépôt d'une substance à sa surface. Cette substance confère à cette nouvelle électrode toutes propriétés chimiques physiques et optiques donnant ainsi naissance au concept de *l'électrode modifiée*.

En 1973, LANE et HAUBBARD [14] on été les premiers à réaliser des modification des électrodes par immobilisation sur des électrodes de platine des dérivés éthyléniques par un simple procédé d'adsorption

En 1975, R.W.MURRAY et al [15] qui ont permis de réaliser des modifications de surface métallique par la création des liaisons chimique entre un réactif et les atomes de surface d'électrode. L'immobilisation d'une monocouche de réactif a pu être obtenus à l'aide d'un greffage entre des organosilanes et des groupements hydroxyles générés de l'électrode

IV.4.2.2. Les supports minéraux

Les matériaux minéraux tels que les silicates, occupent actuellement, une place très importante dans le domaine de la catalyse, elles se caractérisent par leurs propriétés physico-chimiques : sélectivité, acidité de la surface et propriété d'échange d'ions qui leurs permettent d'incorporer les complexes métalliques possédant des propriétés catalytiques au niveau de l'espace interfoliaire

P.J. Zheng et all [71]faisant greffe un complexe de base de Schiff de Mn(III) sur la surface interne d'un intérieur mesopore MCM-41 mobile patent par l'intermédiaire de la liaison Si-O-Si et ce,dans le but d'oxydé le styrène avec PhIO comme donneur d'atome d'oxygène et imidazole comme base axial dans l'acetonitrile , ils se trouve frequence de cycle

catalytique est de 0.8^{-1} et 0.9 h^{-1} avec rendement de 58.24 %, cela survenue de la copolymérisation entre le styrène et époxystyrène.

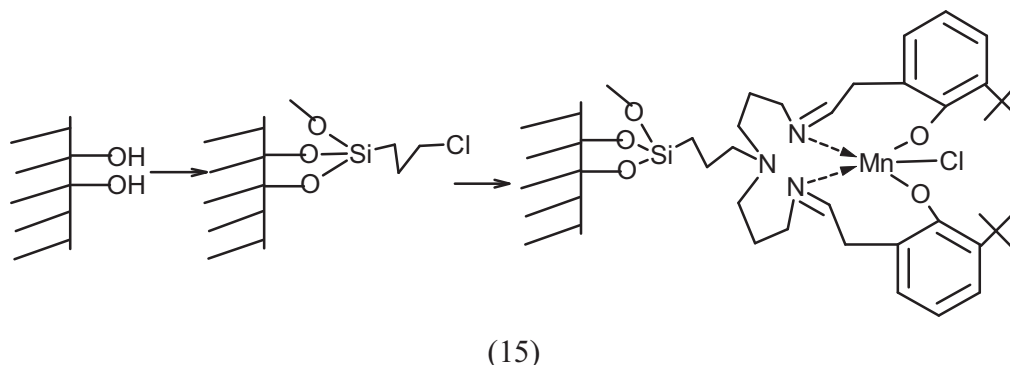


Schéma IV.8 : greffage du complexe de Manganèse base de Schiff sur un support de silice [71]

Niasari et Coll. [72] ont utilisé les alumines comme support minéral pour un complexe base de Schiff tétradentate de manganèse afin de réaliser l'oxydation du cyclohexène (Schéma IV.9).

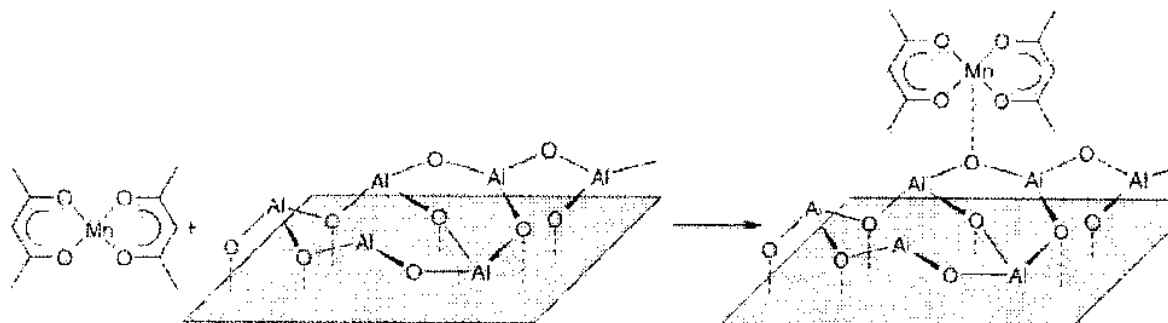


Schéma IV.9 : Utilisation des alumines comme support minéral pour les complexes de Mn. [72]

Les oxydes minéraux, ont également suscité l'intérêt des chercheurs, suite à leurs utilisations comme supports dans l'immobilisation des complexes de métaux de transition. L'adsorption de la porphyrine tétracationique de Mn (III) sur la surface des silicates est réalisée par Battioni et Coll. [73] et la phase résultante présente une efficacité importante pour l'époxydation des oléfines et l'hydroxylation des alcanes.

Les mêmes auteurs ont immobilisé la chloro[méso-tétra (4-N-méthylpyridine) porphyrine] Mn(III) sur la montmorillonite par échange cationique avec les cations logeant au niveau de l'espace interfoliaire [74], (voir Schéma 7(a)) .

Pinnavaia et Coll. [75], Corma et Coll. [76,77], ont utilisé la même méthode pour la préparation des complexes métalliques intercalés entre les couches des hydroxydes doubles lamellaires (LDH). Les phtalocyanines de Cobalt tétrasulfonates **(17)**, et l'oxomolybdène 2, 2-diphényle-2-mercaptoéthanolate **(19)**, sont immobilisés dans les hydroxyles (LDH) et ils ont montré un bon effet catalytique pour l'oxydation des thiols.

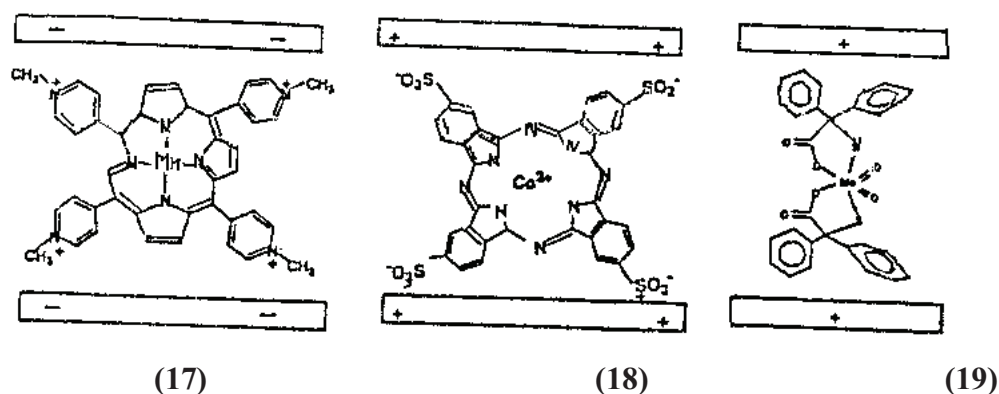


Schéma IV.10 : Complexes de métaux de transition immobilisés sur des silicates :
(17) Porphyrine tétracationique de Mn (III) sur la montmorillonite [74].
(18) phtalocyanines dans les hydroxyles (LDH) [75].
(19) Mercaptoéthanolate dans les hydroxyles (LDH) [76].

Barbara et al. [78] ont synthétisé un complexe de vanadium (V) de base de Schiff qui a deux triméthoxysilyl terminaux et elle a l'utilisé pour obtenir un MCM-41 (mobile patent) comme organosilicate du mesopore qui catalyse efficacement le cyanosilylation des groupes du carbonyle. De plus, ils ont été capables de préparer un complexe chiral O=V-Salen qui est capable de catalyser l'époxydation de cyclohexène avec un rendement 30% en excès énantiomérique (ee).

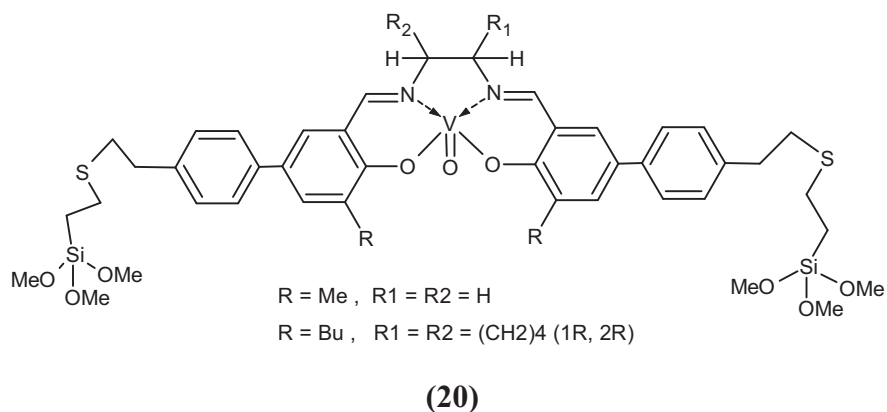


Figure (IV.15) structure du complexe base de Schiff greffe sur un MCM-41 (mobile patent) [78].

Kureshy et col. [79] ont synthétisé complexe de Mn (III) salen Chiral Dicationique (21) préparé par échange de chlorure du complexe dans l'argile de la montmorillonite pour donner des complexes supportés. L'époxydation énantiosélective de styrène, indène, et 2,2-diméthyl-6-nitro chromène ont servi de médiateurs pour les complexes (0.4–2 mol %) comme catalyseurs en présence de la pyridine comme base axiale et NaOCl comme un agent oxydant Ceci a donné des époxydes avec des rendement quantitatifs (> 99%).

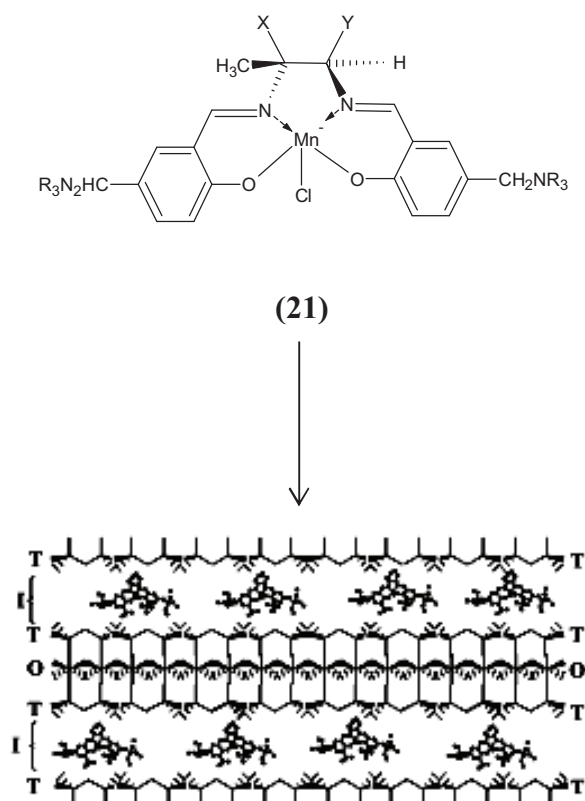


Schéma IV.11 : Intercalation du complexe (21) de manganèse base de Schiff dans l'argile de montmorillonite [79].

IV.4.2.3. LES SUPPORT ORGANIQUE :

L'immobilisation du catalyseur dans le polymère ayant comme conséquence de minimiser sa dégradation par son auto-oxydation et par le non possible formation des espèces dimères p-oxo, catalytiquement inactif. Le catalyseur peut être immobilisé dans un polymère par inclusion ou par greffage covalent à la matrice polymérique.

Une hydroporphyrine de Ni (II) (**22**) a été substitué par deux groupes pyrrole dans un milieu organique (THF et CH₂Cl₂). Ainsi Cosnier et al. [80] on rapportés un travail sur les électrodes modifiées en exposant les mêmes propriétés électrochimiques pour le monomère (22). Les expériences préliminaires ont aussi démontré la possibilité d'étudier électrochimiquement ce film de polymère dans CH₃CN contrairement au Ni (II) chlorite qui est insoluble dans ce milieu.

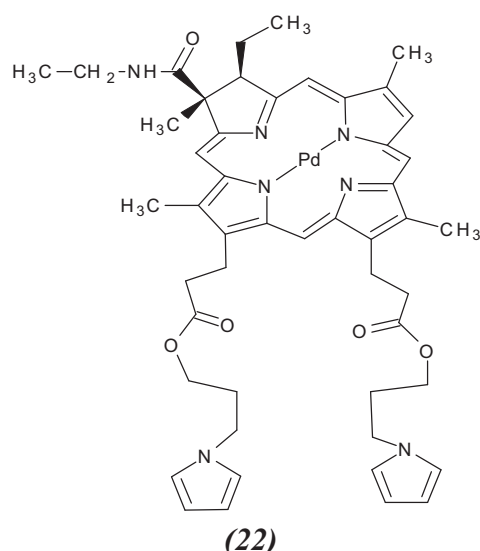


Figure IV.16: Structure du complexe electropolymérisable contient deux groupes de pyrrole [80].

Patel et Coll. [81], ont étudié la réaction d'époxydation du cyclooctène en présence des complexes de Mn (II)-bases de Schiff (**23**) immobilisés au sein du poly (styrène – divinylbenzène) chlorométhyle. Ainsi ils ont étudiés L'influence de plusieurs paramètres de la réaction telle que température, solvants, substrats et la concentration du catalyseur, sur conversion et la sélectivité a été étudiée. (Schéma IV.12)

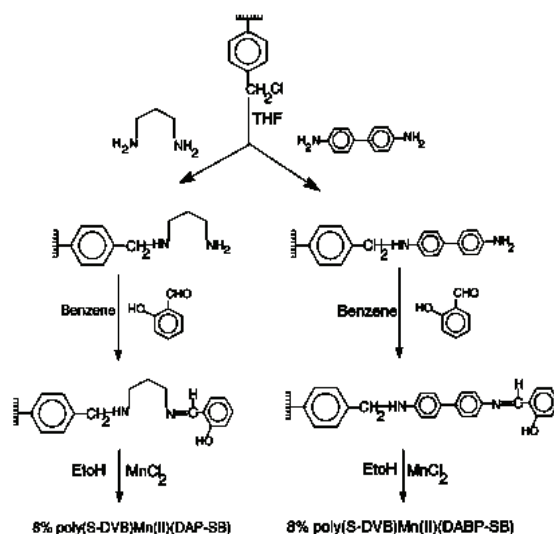


Schéma (IV.12) synthèse du complexe Mn (II) base de Schiff greffé par Poly (styrène -divinylbenzène) [81].

c.gopta et al. [82] ont préparé et caractérisé les complexes de cobalt (II) base de Schiff lié à une matrice polymérique et ce à partir d'une suspension de styrène (48.97 mmol, 5.1g), allylchloride (48.97mmol, 3.746g) et divinylbenzène (1.50mmol, 0.195 g) en présence de l'azobisisobutyronitrile (9.0×10^{-4} mmol, 0.15 g) comme initiateur dans 25°C sous l'atmosphère inerte. Les méthodes d'analyses physico-chimiques suggèrent que le complexe a une géométrie plane carrée dans le cas hétérogène et homogène. Les activités catalytiques du catalyseur ont été évalués supporté ont évalué par la comparaison de la vitesse de décomposition de peroxyde d'hydrogène et de l'énergie d'activation, il se trouve que l'état hétérogène présente un minimum d'énergie d'activation, ainsi quand la densité de catalyseur augmente dans la matrice l'activité catalytique augmente, comme les montres les figures (IV.17) et (IV.18).

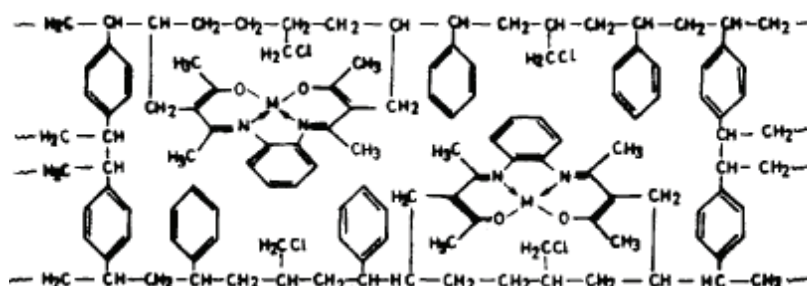


Figure (IV.17) structure de la matrice polymérique de faible concentration élevée du catalyseur [82]

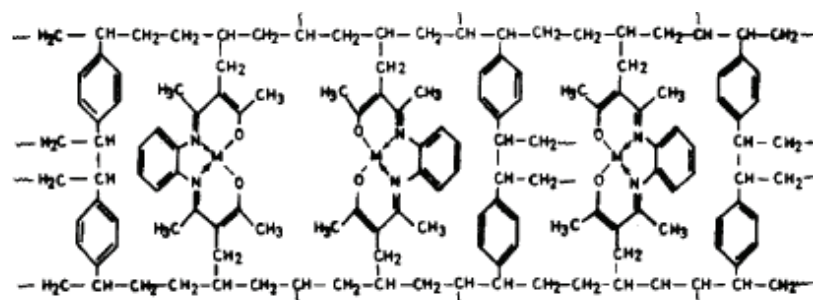


Figure IV.18 : structure d'une matrice polymérique de forte concentration du catalyseur [82]

C. Sherrington et al. [83] Ont traité le problème de dimérisation du catalyseur dans la phase homogène, il paraît que Le co-oxydant *m*-chloroperbenzoïque acide coordonne au Mn(III) non saturé espèce qui émerge d'un premier cycle catalytique et ceci prévient réagir avec l'espèce oxo Mn(V) actif pour produire le dimer μ -oxo-Mn (IV) catalytiquement inactif. Pendant que les dimérisation devraient être réduits considérablement avec le nombre de site isolé des complexes immobilisés, néanmoins maintenir un équilibre entre le co-oxydant et l'oxydant a été jugé nécessaire pour être prudent. Aussi, l'époxydation asymétrique du 1-phenylcyclohex-1-ene dans ce cas a donnée un très bon rendement enantiomérique >92%.

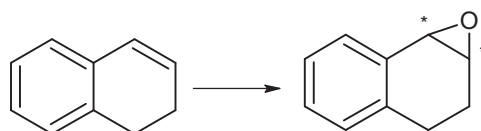
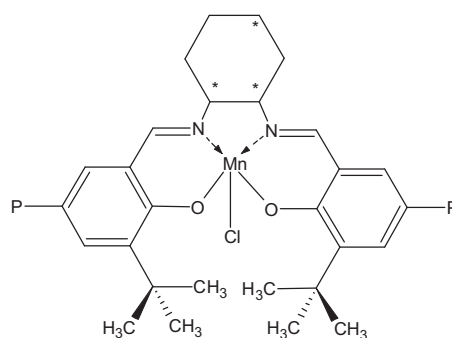


Figure IV.19 : époxydation de phenylcyclohex-1-ene par le complexe (24)



(24)

P : polystyrène

Figure IV.20 : structure de la Mn (III) complexe greffe par la matrice polymérique de polystyrène [83].

IV.4.2. ROLE DE BASE AXIAL

En 1982, Oae et al [84]. Rapporté la capacité d'imidazole (Im) pour accélérer l'oxygénation de thioethers par H_2O_2 catalysé par porphyrinates du fer [82], et dans le mi de 1980s, Mansuy et al. [85] ont découvert que Pour évaluer le rôle mécaniste d'imidazole, pour le complexe (24) qui contiennent un imidazole coordiner au métal, a été utilisé comme un catalyseur dans époxydation [86]. Il est évident que dans la présence de complexe 21 (schéma), aucun époxydation faite par H_2O_2 . Cependant, l'addition de 10 équivalent de imidazole au mélange de la réaction mené à la formation de l'époxyde attendu. Il a été conclu que le rôle d'imidazole comme un Mn-ligand n'est pas seulement suffisant pour que l'époxydation avoir lieu. Quand ils utilisent le semblable porphyrine du manganèse chiral avec une manche du panier qui ne contient pas le moities de l'imidazole, les époxydation ne sont pas produits dans la présence ou absence de l'excès imidazole dans. Les auteurs ont assumé cet imidazole joue deux rôles dans l'oxydations: comme un Mn-ligand (enrichit le centre du métal et favours un hétérolytique décollété de liaison O-O de molécule H_2O_2) et comme un catalyseur basique (facilite l'enlèvement d'un proton de H_2O_2 et le départ de molécule d'eau H_2O et produire l'espèce Mn-oxo Mn (V)=O.

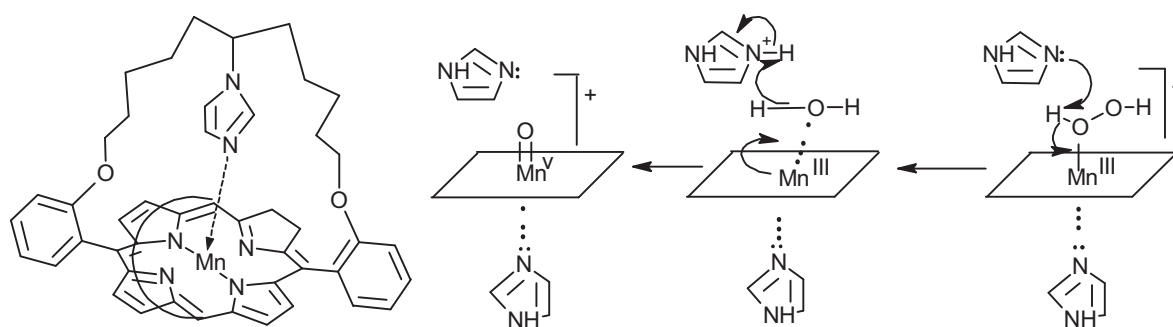


Schéma IV.12 : mécanisme de formation de l'espèce Mn=O sous l'action de base axiale [86].

De plus le DMSO joue un rôle d'un ligand axial provoquant l'ouverture du complexe peroxy ce qui fait augmenter sensiblement le caractère nucléophile de l'espèce métal-superoxy comme est montré sur le schéma suivant

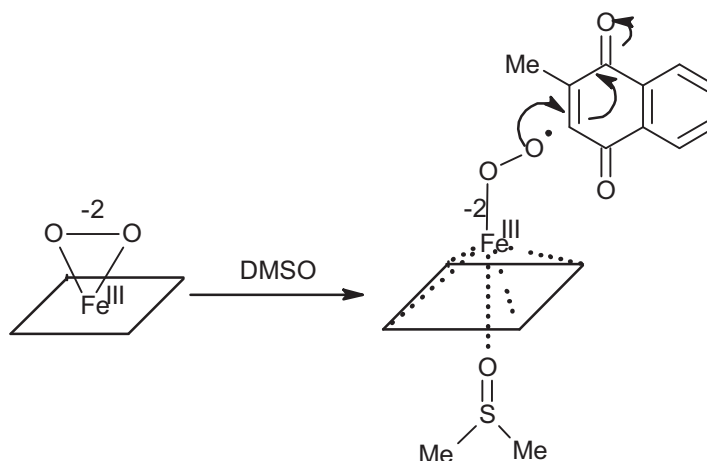


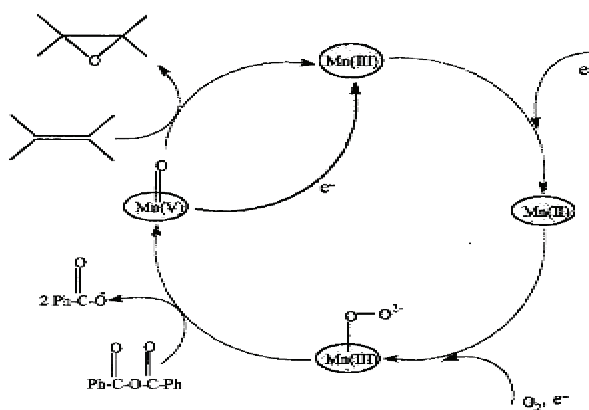
Schéma IV.13 La réactivité rehaussée du complexe [Fe (F20TPP) O₂] dans la présence de DMSO [86].

Conclusion :

Enfin, à l'état actuel des choses, on peut noter que chaque système catalytique est un cas particulier. Ceci rend la recherche plus difficile et moins fructueuse. Pour ce qui concerne, nous pensons à ce sujet que les caractérisations cristallographiques sont nécessaire à la fois pour ces complexes que ce soit dans leur état cristal et éventuellement lorsqu'il sont en solution en tant qu'espèces oxydantes pour espères mieux comprendre les différences des résultats expérimentaux.

IV.5. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES PROPRIETES ELECTROCATALYTIQUE DE L'INTERACTION ENTRE LES COMPLEXES DE MANGANESE ET L'OXYGENE MOLECULAIRE.

L'interaction des complexes de manganèse avec l'oxygène moléculaire en présence ou en l'absence d'une base axiale est une réaction modèle pour des systèmes d'oxydation si performants dans des êtres vivants comme cela a été exposé dans le chapitre de l'oxydation biomimétique. Pour une meilleure interprétation de nos résultats expérimentaux, nous pensons qu'il est nécessaire de commencer par la présentation du cycle catalytique d'une réaction d'epoxydation comme est données dans le schéma (IV.14) :



Mn(III) = Complexe de Mn(III)-Saien

Schéma IV.14 : cycle catalytique d'époxydation d'une oléfine en présence de l'oxygène moléculaire électrocatalysé par un complexes Mn (III)-salen [b].

IV.5.1 sous atmosphère d'azote

Exemple d'interprétation des voltamogrammes obtenus lors de l'étude d'un complexe de manganèse et sous interaction avec l'oxygène moléculaire en présence ou en absence de la base axiale.

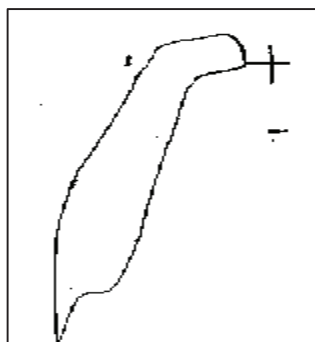


Figure IV.21 : voltammogramme de l'action de l'oxygène moléculaire sur le complexes Mn (II)-L1

Ces interprétations peuvent être présentées selon la séquence suivante.

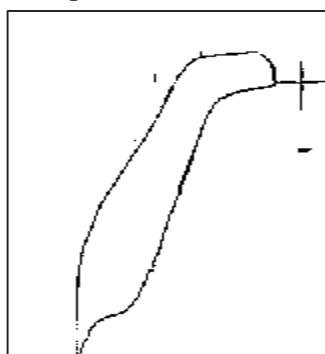
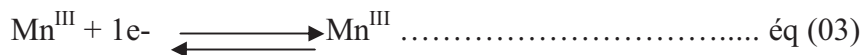


Figure IV.22: voltammogramme de l'action de l'oxygène moléculaire sur le complexes Mn (II)-L1 en présence du base axiale 1-méthylimidazole

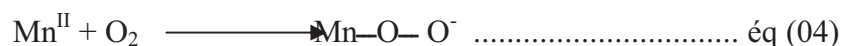
Ce voltammogramme montre un couple rédox Mn^{III}/Mn^{II} dont la réaction électrochimique est donnée ci-après:



Aussi, on observe que I_{PC} = I_{PA} et que le rapport I_{PC}/I_{PA} = 1 ajouté à cela ΔE_p = 60-80 mV attestant que le processus est nernstien.

IV.5.b. sous atmosphère d'oxygène

Dans ce voltammogramme, on remarque que le courant de pic d'oxydation I_{PA} diminue alors que celui du courant de pic de réduction augmente. Ceci explique la formation de l'espèce superoxo au sein de la cellule électrochimique comme suivant:



IV.5.b. base axiale

La rupture de la réversibilité dans le système rédox $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ s'explique par la consommation partielle des espèces Mn^{II} par l'oxygène moléculaire lors de la formation des espèces superoxo. Notons que souvent lorsqu'on ajoute à cette solution une base axiale telle que le 1-méthylimidazole on observe une exaltation de $I_{\text{PC}} / \text{O}_2$ indiquant l'accélération de la réaction entre les espèces Mn^{II} et l'oxygène moléculaire.

IV.5.c. Anhydride benzoïque

Avec le même solution précédant en y ajoutant de l'anhydride benzoïque, on observe le voltamogramme "c" qui montre une rupture total de l'équilibre du système rédox $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$. Cette figure démontre la formation de l'espèce oxydante du type métal-oxo. Cette espèce subit une réduction au même potentiel de sa formation. Les réactions conduisant à la formation de cette substance sont :

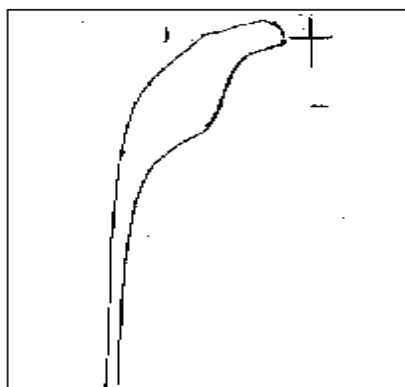
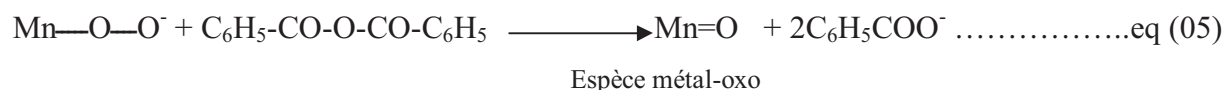


Figure (IV.23) : voltamogramme de l'action de l'oxygène moléculaire sur le complexes Mn (II)-L1 en présence du base axiale 1-méthylimidazole et l'anhydride benzoïque

IV.5. 1. COMPLEXE Mn (II)-L1 :

IV.5.1.b. sous atmosphère d'azote et d'oxygène

Dans ce cas, nous avons incorporé une fonction amine secondaire du type (>NH) au sein de la molécule du complexe de manganèse afin d'augmenter la probabilité d'attaque du centre métallique en vue d'augmenter la vitesse de réaction entre les espèces Mn^{II} et l'oxygène moléculaire. Cette démarche semble être moins fructueuse qu'on le pensait sachant que l'ajout d'une base axiale comme le 1-méthylimidazole (voire figure 2) montre des performances plus élevées pour une telle réaction.

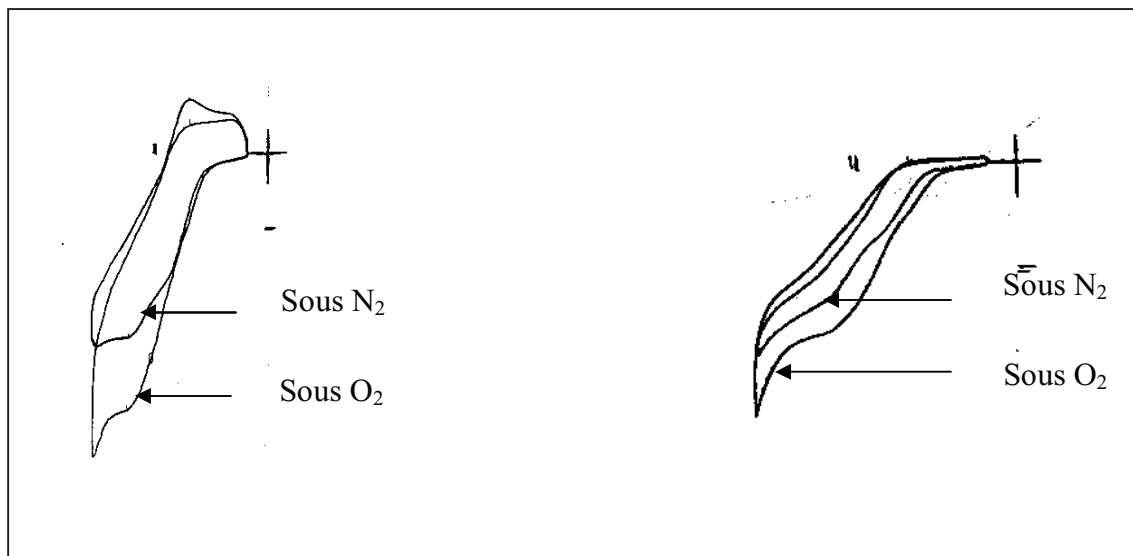


Figure IV.24 : Voltampérométrie cyclique du complexe Mn (II)-L₁ dans acétonitrile 5mL, 10⁻³ M du complexe Mn(II)-L₁, 10⁻¹ M de tertibutyl-amonium perchlorate (TBAP) électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrode de référence Ag/Ag⁺ 10⁻² M, électrode auxiliaire plaque de platine (3mmx1.5mm) sous atmosphère d'azote et d'oxygène.
a) $v = 100\text{mV/s}$ **b)** $v = 5\text{mV/s}$

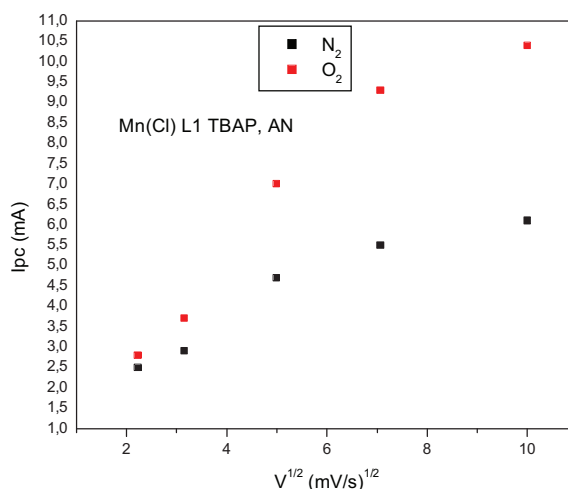


Figure IV.24 : variation de pic cathodique(I_{pc}) en fonction de la racine carré de vitesse de balayage du complexe Mn (II)-L₁, complexe 10⁻³ M dans acétonitrile (AN), 10⁻¹ M en TBAP, 10⁻² de 1-méthylimidazole à différentes vitesses de balayage avec une électrode de travail CV (dia = 3mm)

Tableau IV.4: Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn(II)-L₁ à différentes vitesses de balayage

1*MnL ₁	C.V/AN (E mV/ Ag/Ag ⁺)												
	N ₂						O ₂						
v (mV/s)	-E _{pa}	-E _{pc}	ΔE _p	I _{pa}	-I _{pc}	I _{pa} /I _{pc}	-E _{pa}	-E _{pc}	ΔE _p	I _{pa}	-I _{pc}	I _{pa} /I _{pc}	I _{pc} O ₂ /I _{pc} N ₂
100	420	700	320	1.5	4.2	0.35	420	720	300	1.1	6	0.18	1.4
50	420	700	320	1.2	3	0.4	420	700	280	0.8	4.6	0.17	1.5
25	410	700	310	1.1	2.4	0.45	400	720	320	0.7	3.7	0.18	1.5
10	400	700	300	0.9	2	0.45	400	720	320	0.3	2.6	0.11	1.3
5	360	700	340	1	3.4	0.29	380	720	340	0.3	2.2	0.13	2.2

IV.5.1.b. 1-méthylimidazole:

Ceci également soutenu par les résultats après addition de l'anhydride benzoïque qui permet de former dans le milieu des espèces manganèse oxo on voit que le rapport I_{PC} (O₂)/ I_{PC} (N₂) devient plus important en atteignant la valeur de 2.33. Enfin, en conclusion, il apparaît clairement que l'oxygène moléculaire s'interagit avec les espèces Mn^{II}. Mais, les résultats escomptés semblent être non atteint.

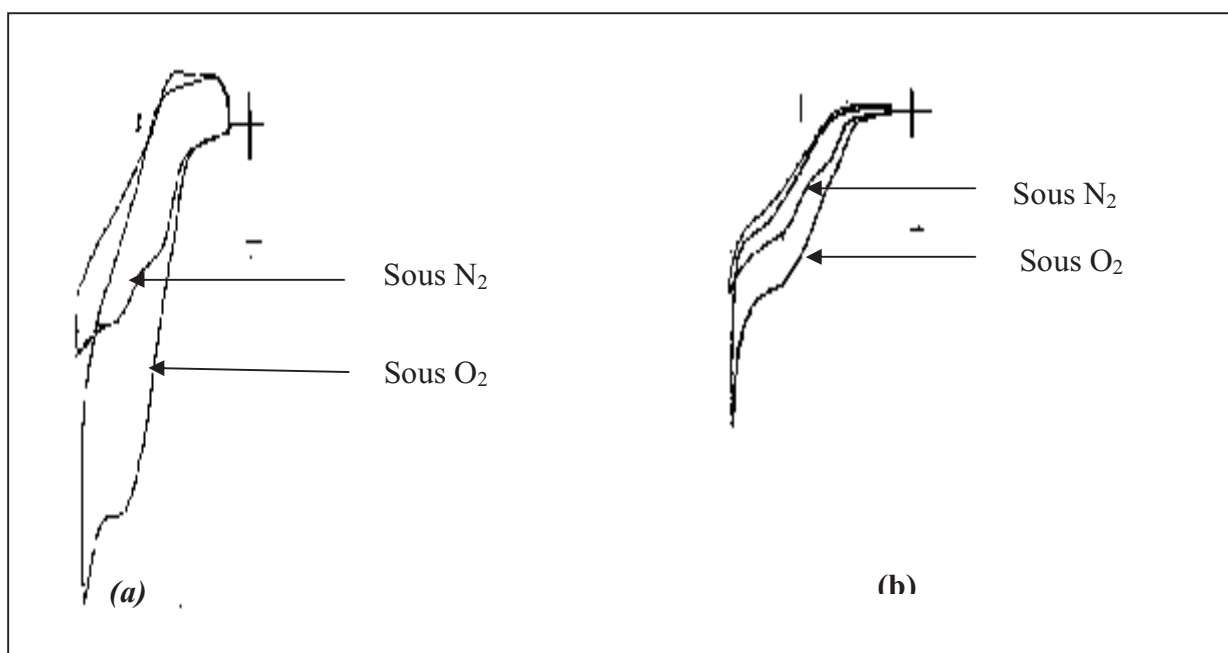


Figure IV.25 : Voltampérométrie cyclique du complexe Mn (II)-L₁ dans acétonitrile 5mL, 10⁻³ M du complexe Mn(II)-L₁, 10⁻¹ M de tertibutyl-amonium perchlorate (TBAP), 10⁻² de 1-méthyl-imidazole, électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrode de référence Ag/Ag⁺ 10⁻² M, électrode auxiliaire plaque de platine (3mmx1.5mm) sous atmosphère d'azote et d'oxygène.
a) v = 100mV/s **b)** v = 5mV/s

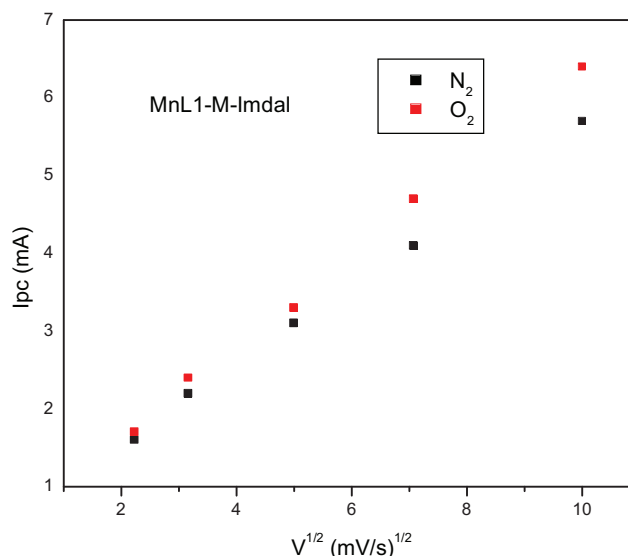


Figure IV.26 : variation de pic cathodique(I_{pc}) en fonction de la racine carré de vitesse de balayage du complexe $Mn(II)-L_1$, complexe $10^{-3}M$ dans acétonitrile (AN), $10^{-1}M$ en TBAP, 10^{-2} de 1-méthylimidazole à différentes vitesses de balayage avec une électrode de travail CV (dia = 3mm)

Tableau IV.5: Caractéristiques du complexe $Mn(II)-L_1 10^{-3}M + 1\text{-méthyleimidazole } 2 \cdot 10^{-2} M$ dans AN $10^{-1}M$ en TBAP à différentes vitesses de balayage

MnL ₁ 1-m-imid	C.V/ AN (E mV/ Ag/Ag ⁺)												
	N ₂						O ₂						I _{pc} O ₂ / I _{pc} N ₂
v (mV/s)	-E _{pa}	-E _{pc}	ΔE _p	I _{pa}	-I _{pc}	I _{pa} / I _{pc}	-E _{pa}	-E _{pc}	ΔE _p	I _{pa}	-I _{pc}	I _{pa} / I _{pc}	
100	400	720	320	1.1	2.5	0.44	420	700	280	0.7	6	8.57	2.4
50	420	700	320	0.7	2	0.35	420	700	280	0.7	4.5	6.42	2.25
25	420	700	320	0.4	1.8	0.22	420	700	280	0.4	3.5	8.75	1.94
10	360	700	360	0.6	1.7	0.35	420	700	280	0.2	2.5	12.5	1.47
5	360	700	340	0.3	1.7	0.17	420	700	280	0.1	2.2	22	1.29

1.2

IV.5.1.c. 1-méthylimidazole+ anhydride benzoïque :

Concernant cette étude électrochimique, elle nous a révélée un -comportement particulier de ces complexes de manganèse au stade de l'ajout de la base axiale le 1-méthylimidazole. Sur la figure (IV.27) on observe l'apparition d'une nouvelle vague à attestant de la formation, dans le milieu, d'une autre forme superoxo à des potentiels plus cathodiques. Celle-ci doit être le résultat de l'attaque du complexe de manganèse par le 1-méthylimidazole.

Ces deux vagues correspondants au deux type d'espèces superoxo se réduisent en une seule vague au profit de l'espèce métal-oxo (voir figure IV.26).

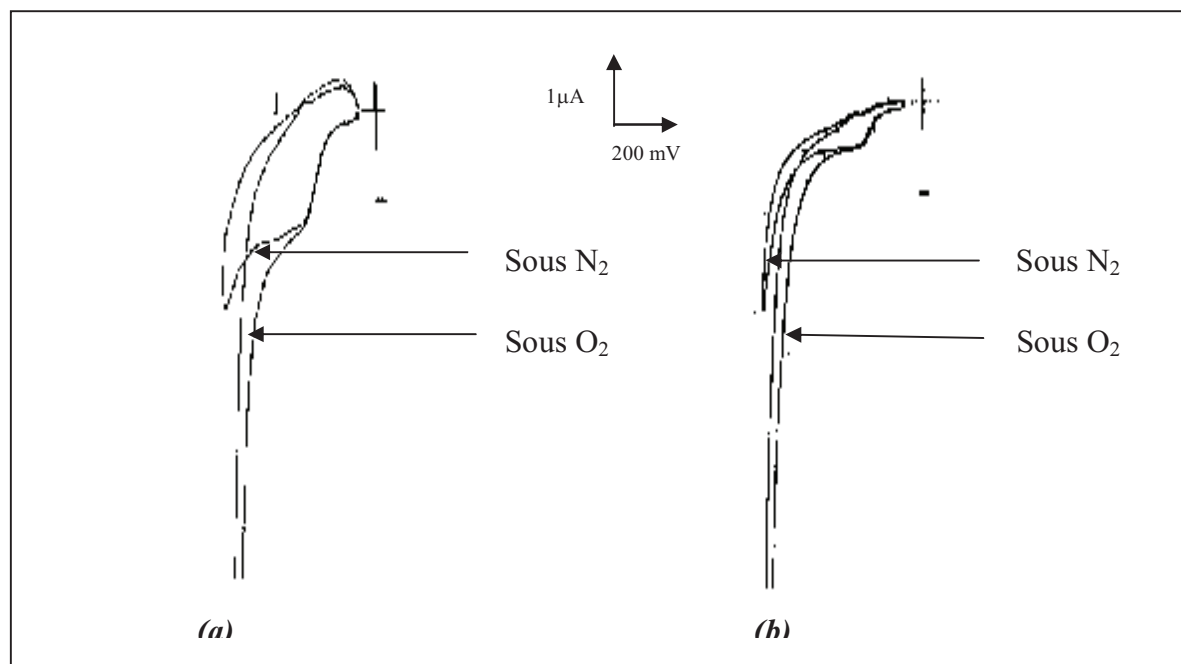


Figure IV.27 : Voltampérométrie cyclique du complexe Mn (II)-L₁ dans acétonitrile 5mL, 10⁻³ M du complexe Mn(II)-L₁, 10⁻¹ M de tertibutyl-amonium perchlorate (TBAP), 10⁻² de 1-méthyl-imidazole 10⁻¹ de l'anhydride benzoïque, électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrode de référence Ag/Ag⁺ 10⁻² M, électrode auxiliaire plaque de platine (3mmx1.5mm) sous atmosphère d'azote et d'oxygène.
a) $v = 100\text{mV/s}$ **b)** $v = 5\text{mV/s}$

Tableau IV.6 : Caractéristiques électrochimique du complexe Mn (II)- L₁ 10⁻³M + 1-méthyleimidazole 2.10⁻² M + anhydride benzoïque.

MnL ₁	C.V/ AN (E mV/ Ag/Ag ⁺)												
	N ₂						O ₂						
Imid+ AB	-E _{pa}	-E _{pc}	ΔE _p	I _{pa}	-I _{pc}	I _{pa} /I _{pc}	-E _{pa}	-E _{pc}	ΔE _p	I _{pa}	-I _{pc}	I _{pa} /I _{pc}	I _{pc} O ₂ /I _{pc} N ₂
100	300	420	120	0.2	1.5	0.13	300	440	140	0.2	1.6	0.25	1.
50	300	400	100	0.2	1.2	0.16	300	440	140	0.1	1.5	0.064	1.25
25	300	400	100	0.1	0.8	0.12	300	440	140	0.09	1	0.00	1.25
10	300	400	100	0.1	0.4	0.25	260	420	160	0.09	0.7	0.00	1.75
5	300	400	100	0.09	0.3	0.3	260	400	140	0.08	0.7	0.00	2.33

IV.5.2. COMPLEXE Mn(II)-L2

IV.5.1.a. sous atmosphère d'azote et d'oxygène :

L'étude de la cinétique électrochimique du complexe Mn (III)-Cl L2, montre que la courbe $I_{PC}=f(v^{1/2})$ est une droite, cela indique que le processus est contrôlé par la diffusion des molécules d'oxygène. D'autre part, on voit clairement que le pic $I_{PC}(O_2)$ est supérieur à sel de $I_{PC}(N_2)$, les données sont redressées dans le tableau (IV.)

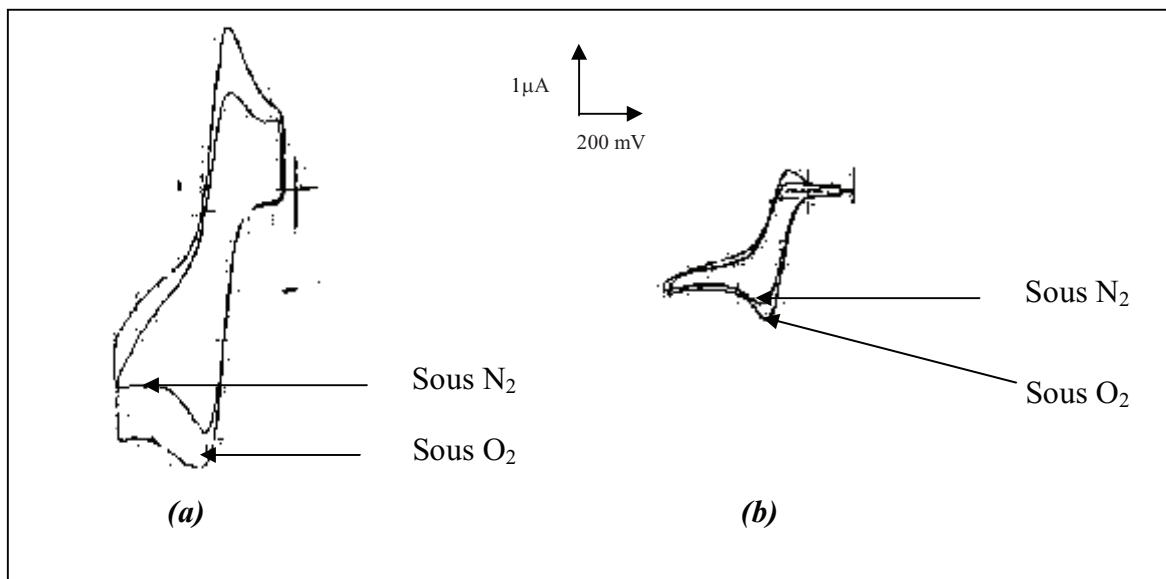


Figure (IV.28) : Voltampérométrie cyclique du complexe Mn (II)-L₂ dans acétonitrile 5mL, 10⁻³ M du complexe Mn(II)-L₁, 10⁻¹ M de tertibutyl-amonium perchlorate (TBAP), électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrode de référence Ag/Ag⁺ 10⁻² M, électrode auxiliaire plaque de platine (3mmx1.5mm), sous atmosphère d'azote et d'oxygène.
a) $v = 100mV/s$ **b)** $v = 5mV/s$

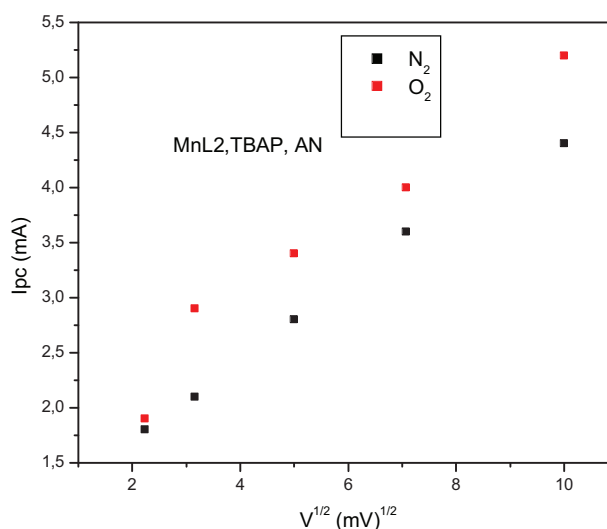


Figure II.29: variation de pic cathodique (p_c) en fonction de la racine carré de vitesse de balayage du complexe Mn (II)-L₂, complexe 10⁻³ M dans acétonitrile (AN), 10⁻¹ M en TBAP à différentes vitesses de balayage avec une électrode de travail CV (dia = 3mm)

Tableau IV.7: Caractéristiques électrochimique du complexe Mn(II)-L₁ 10⁻³ M

MnL ₂	C.V/AN (E mV/ Ag/Ag ⁺ 10 ⁻² M)												
	N ₂						O ₂						
v (mV/s)	-E _{pa}	-E _{pc}	ΔE _p	I _{pa}	-I _{pc}	I _{pa} /I _{pc}	-E _{pa}	-E _{pc}	ΔE _p	I _{pa}	-I _{pc}	I _{pa} /I _{pc}	I _{pc} O ₂ /I _{pc} N ₂
100	290	390	100	5.1	6.1	0.836	260	380	120	1.8	10.4	0.173	1.7
50	300	370	70	3.9	5.5	0.709	260	380	120	1.5	9.3	0.161	1.69
25	280	440	160	3.2	4.7	0.680	260	380	120	0.4	7	0.057	1.48
10	310	440	130	1.9	2.9	0.655	260	380	120	1	3.7	0.270	1.27
5	240	440	200	1.4	2.5	0.560	240	400	160	1.4	2.8	0.500	1.12

IV.5.1.b. : 1-méthyl-imidazole

Le cas où on ajoute le 1-méthyl-imidazole, on observe une diminution du rapport I_{PC} (O₂) / I_{PC} (N₂), lorsqu'il est comparé au cas où cette base est absente (voir figure IV.20). Dans la gamme des vitesses de balayage relativement (5-100 mV/s) par rapport au I_{PC} (N₂), une extinction du signal. Comme est montré dans la figure

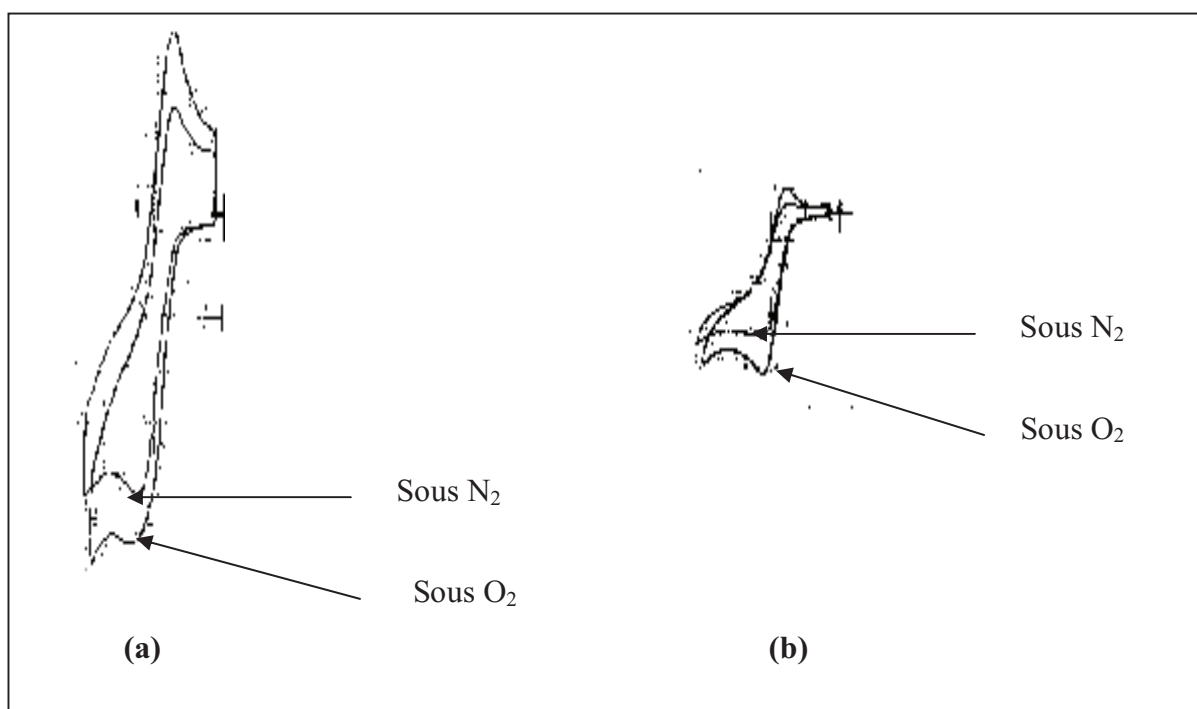


Figure IV.30: Voltampérométrie cyclique du complexe Mn (II)-L₂ dans acétonitrile 5mL, 10⁻³ M du complexe Mn(II)-L₂, 10⁻¹ M de tertibutyl-amonium perchlorate (TBAP), 10⁻² de 1-méthyl-imidazole, électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrode de référence Ag/Ag⁺ 10⁻² M, électrode auxiliaire plaque de platine (3mmx1.5mm) sous atmosphère d'azote et d'oxygène.
 a) v = 100mV/s b) v = 5mV/s

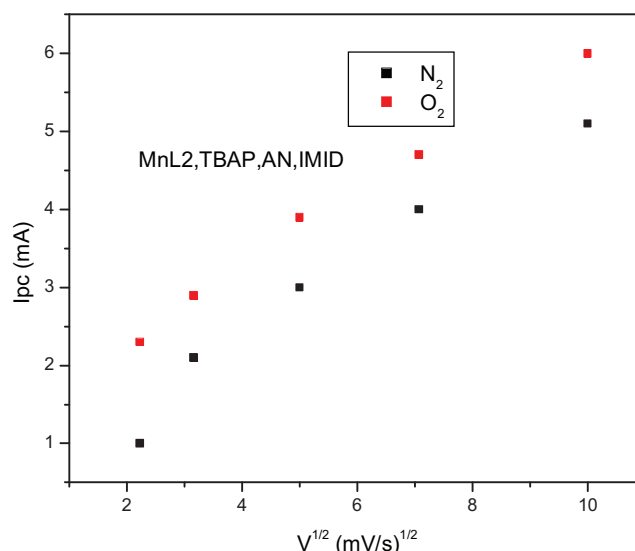


Figure IV.31 variation de pic cathodique (I_{pc}) en fonction de la racine carré de vitesse de balayage du complexe $Mn(II)-L_2$, complexe $10^{-3} M$ dans acétonitrile (AN), $10^{-1} M$ en TBAP, 1-méthylimidazole à différentes vitesses de balayage avec une électrode de travail CV (dia = 3mm), une électrode de référence $Ag / Ag^+ (10^{-2} M)$.

Tableau IV.8: Caractéristiques du complexe $Mn(II)-L_2 10^{-3} M + 1\text{-méthyleimidazole } 2 \cdot 10^{-2} M$ dans AN $10^{-1} M$ en TBAP à différentes vitesses de balayage avec une électrode de travail CV (dia = 3mm) et une électrode de référence $Ag / Ag^+ (10^{-2} M)$

MnL ₂ 1-m-imid	C.V/ AN (E mV/ Ag/Ag ⁺)												
	N ₂						O ₂						I _{pa} / I _{pc}
v (mV/s)	-E _{pa}	-E _{pc}	ΔE _p	I _{pa}	-I _{pc}	I _{pa} / I _{pc}	-E _{pa}	-E _{pc}	ΔE _p	I _{pa}	-I _{pc}	I _{pa} / I _{pc}	
100	220	410	190	2.1	5.7	0.823	180	410	230	1.9	6.4	0.433	1.20
50	220	390	170	1.6	4.1	0.756	180	390	110	0.6	4.7	0.283	1.29
25	220	380	160	1	3.1	0.656	180	390	130	0.4	3.3	0.166	1.5
10	220	380	160	0.7	2.2	0.636	180	380	200	0.2	2.4	0.178	1.27
5	220	380	160	0.5	1.6	0.500	180	360	180	0	1.7	0.085	1.27

IV.5.1.c. Anhydride benzoïque :

L'effet de anhydride benzoïque est contradictoire par rapport aux résultats attendus. Puis que nous obtenons des valeurs de $I_{pc} (O_2)$ inférieurs à de $I_{pc} (N_2)$. Ceci explique les résultats précédents indiquant l'insolubilité des espèces oxygénés formés le milieu réactionnel telles que les espèces dimères μ -oxo. Ce phénomène a été déjà observé par R.W.Murray et col. [88]

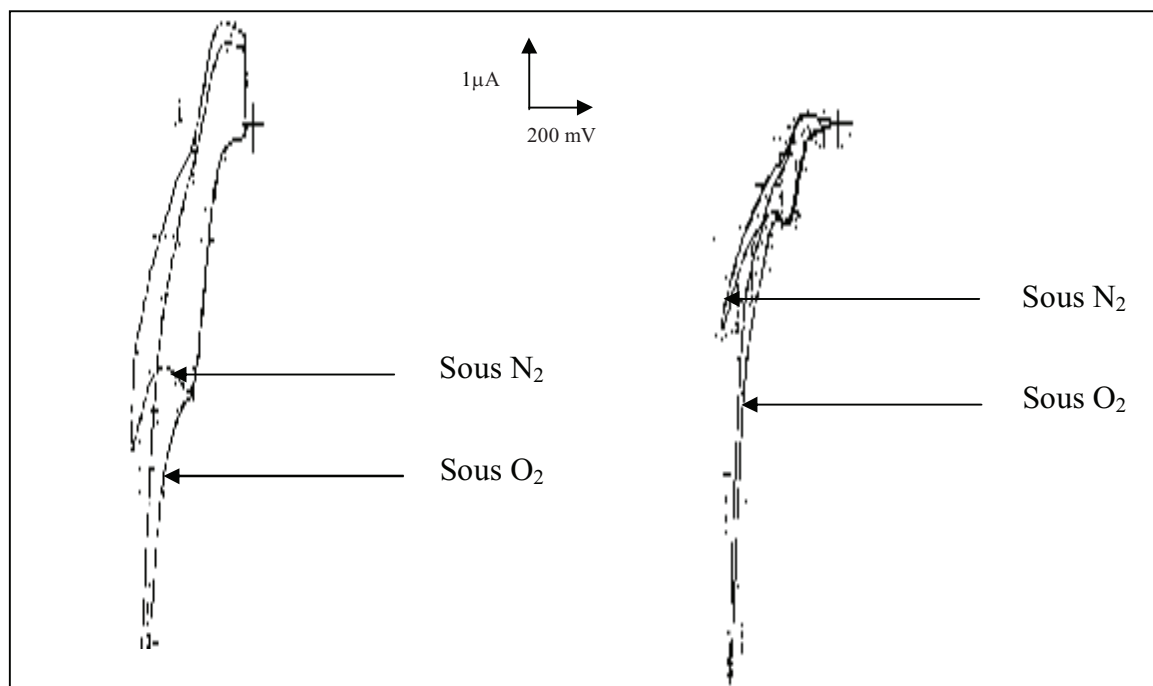


Figure IV.32 : Voltampérométrie cyclique du complexe $Mn(II)-L_2$ dans acétonitrile 5mL, $10^{-3} M$ du complexe $Mn(II)-L_2$, $10^{-1} M$ de tertibutyl-amonium perchlorate (TBAP), 10^{-2} de 1-méthyl-imidazole 10^{-1} de l'anhydride benzoïque, électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrode de référence Ag/Ag^+ $10^{-2} M$, électrode auxiliaire plaque de platine (3mmx1.5mm) sous atmosphère d'azote et d'oxygène.
a) $v = 100mV/s$ **b)** $v = 5mV/s$

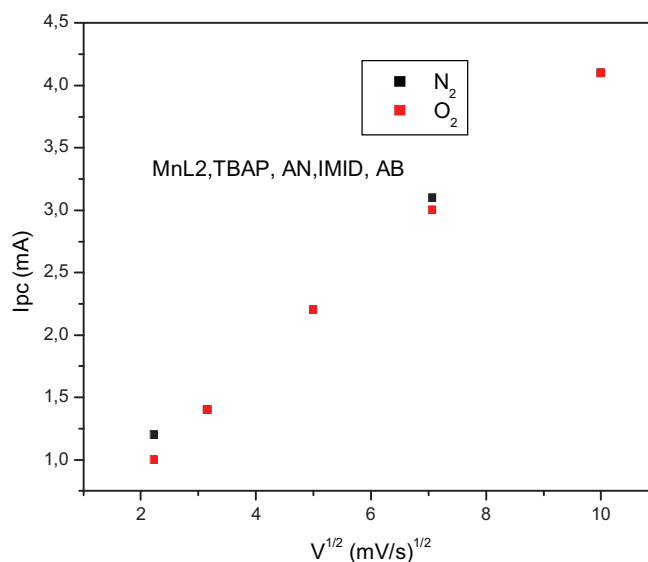


Figure II.33: variation de pic cathodique(I_{pc}) en fonction de la racine carré de vitesse de balayage du complexe $Mn(II)-L_2$, complexe+ 1-méthyleimidazole $2 \cdot 10^{-2} M$ + Anhydride benzoïque $10^{-1} M$ dans AN $10^{-1} M$ en TBAP à différentes vitesses de balayage avec une électrode de travail CV (dia = 3mm) et une électrode de référence Ag / Ag^+ ($10^{-2} M$).

Tableau IV.9: Caractéristiques du complexe Mn (II)-L₂ 10⁻³ M + 1-méthyleimidazole 2.10⁻² M + Anhydride benzoïque 10⁻¹ M dans AN 10⁻¹ M en TBAP à différentes vitesses de balayage)

3*MnL ₂	C.V/ AN (E mV/ Ag/Ag ⁺)												
	N ₂						O ₂						
Imid+ AB													
v (mV/s)	-E _{pa}	-E _{pc}	ΔE _p	I _{pa}	-I _{pc}	I _{pa} /I _{pc}	-E _{pa}	-E _{pc}	ΔE _p	I _{pa}	-I _{pc}	I _{pa} /I _{pc}	I _{pc} O ₂ /I _{pc} N ₂
100	330	440	110	4.4	5.4	0.368	320	480	160	1.7	6.5	0.295	1.12
50	330	430	100	3.1	4.1	0.390	340	440	100	1.5	5.3	0.127	1.14
25	340	430	90	2.1	3.2	0.322	340	430	90	0.7	4.2	0.121	1.06
10	340	430	90	1.4	2.2	0.318	320	420	100	0.5	2.8	0.083	1.09
5	340	430	90	0.9	1.8	0.312	300	420	120	0.2	2.3	0	1.06

IV.5.3.Le complexe Mn(II)-L3

IV.5.3.a. Sous atmosphère d'azote et d'oxygène :

Le comportement électrocatalytique du complexe Mn (II)-L3 montre que pic I_{PC} (O₂) est plus faible par rapport au I_{PC} (N₂) dans les domaines de faibles vitesses 5mv/s jusqu'à 25 mV/s. ceci est incompatible avec la mécanisme de la réaction obéissant à un processus ECE dont l'étape limitante est la réaction avec l'oxygène voir l'eq (1). Mais, à partir de 25mV/s jusqu'au 100mV/s le I_{PC} (O₂) devient plus grande que celui obtenu sous atmosphère d'azote. Ceci peut observé sur la figure (IV.34).

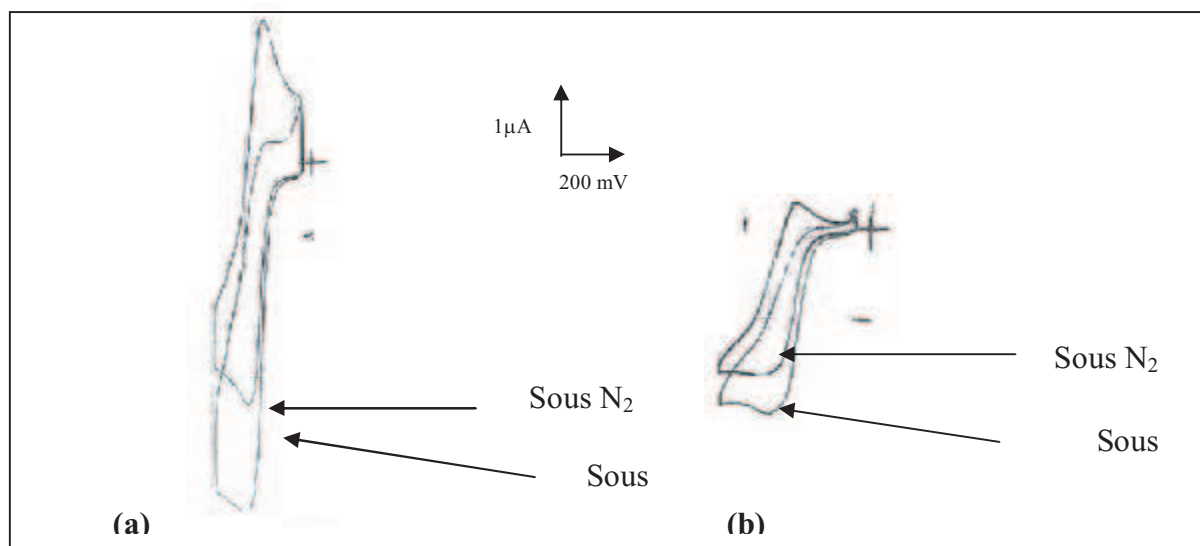


Figure IV.34 : Voltampérométrie cyclique du complexe Mn (II)-L₂ dans acétonitrile 5mL, 10⁻³ M du complexe Mn(II)-L₂, 10⁻¹ M de tertibutyl-amonium perchlorate (TBAP), 10⁻² de 1-méthyl-imidazole, électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrode de référence Ag/Ag⁺ 10⁻² M, électrode auxiliaire plaque de platine (3mmx1.5mm) sous atmosphère d'azote et d'oxygène.
a) v = 100mV/s **b)** v = 5mV/s

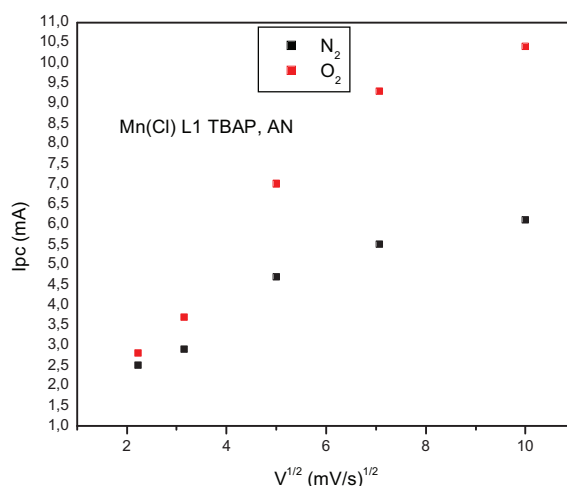


Figure IV.35: variation de pic cathodique (I_{pc}) en fonction de la racine carré de vitesse de balayage du complexe $Mn(II)-L_3$ dans AN, $10^{-1} M$ en TBAP à différentes vitesses de balayage avec une électrode de travail CV ($dia = 3mm$) et une électrode de référence Ag / Ag^+ ($10^{-2} M$).

Tableau IV.10 : Caractéristiques du complexe $Mn(II)-L_3 10^{-3} M +$ dans AN $10^{-1} M$ en TBAP à différentes vitesses de balayage)

MnL ₃	C.V / AN (E mV/ Ag/Ag ⁺)												
	N ₂						O ₂						I _{pc} O ₂ / I _{pc} N ₂
v (mV/s)	-E _{pa}	-E _{pc}	ΔE _p	I _{pa}	-I _{pc}	I _{pa} / I _{pc}	-E _{pa}	-E _{pc}	ΔE _p	I _{pa}	-I _{pc}	I _{pa} / I _{pc}	
100	280	380	100	4	4.4	0.909	270	430	160	2.5	5.2	0.480	1.18
50	300	380	80	2.9	3.6	0.805	290	390	100	2.1	4.	0.477	1.22
25	290	370	80	2.1	2.8	0.750	290	390	100	1.6	3.4	0.470	1.21
10	290	390	100	1.5	2.1	0.714	290	390	100	1.1	2.9	0.379	1.38
5	290	390	100	1	1.8	0.555	290	370	80	0.8	1.9	0.421	1.05

IV.5.3.b. 1-méthylimidazole :

L'ajout de 1-methyl-imidazole fait diminuer le I_{PC} (O₂) par rapport au I_{PC} (N₂) allons dans la gamme des vitesses de balayage relativement faible (5,10 à 25 mV/s).jusqu'à (50 à 100 mV/s), on observe les valeurs du rapport I_{PC} (O₂)/ I_{PC} (N₂) inférieur à celles des résultats obtenues sans la base axiale Figure (IV.16). Cela probablement dû à la basicité de 1-methylimidazole inférieure à celle de la base axial intérieur l'amine secondaire (-NH-) du complexe ce qui exprime l'extinction du signal. Comme est montré dans la figure ()

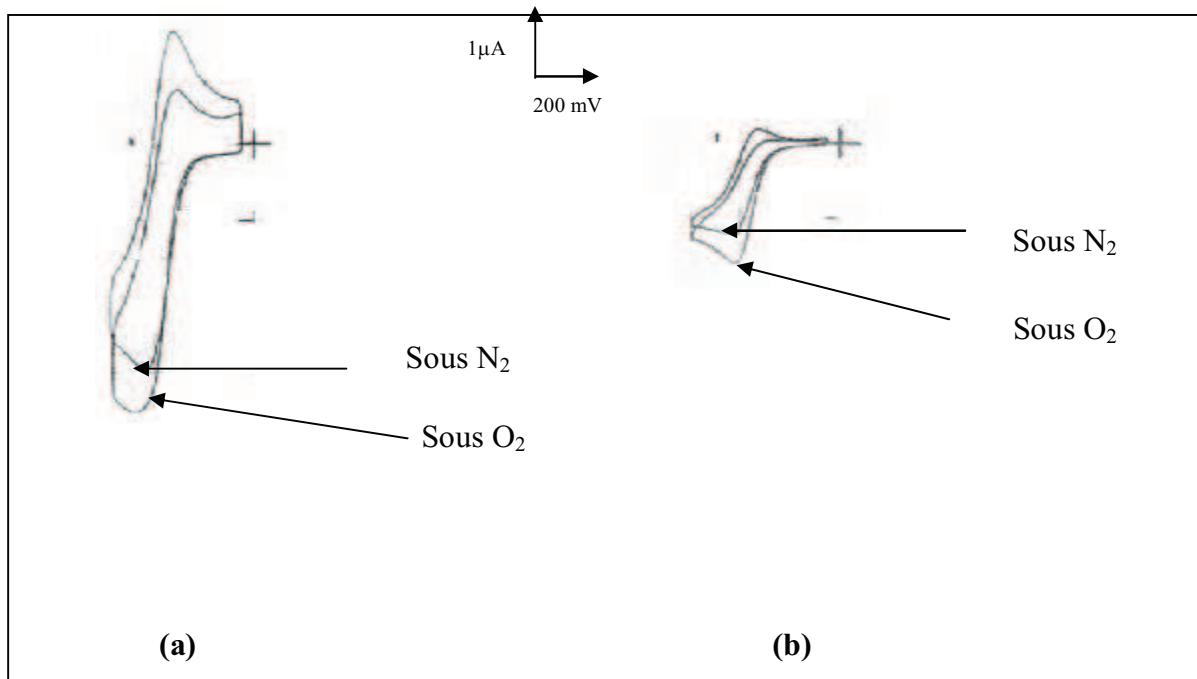


Figure IV.36 : Voltampérométrie cyclique du complexe Mn (II)-L₃ dans acétonitrile 5mL, 10⁻³ M du complexe Mn(II)-L₂, 10⁻¹ M de tertibutyl-amonium perchlorate (TBAP), 10⁻² de 1-méthyl-imidazole, électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrode de référence Ag/Ag⁺ 10⁻² M, électrode auxiliaire plaque de platine (3mmx1.5mm) sous atmosphère d'azote et d'oxygène.
a) $v = 100\text{mV/s}$ **b)** $v = 5\text{mV/s}$

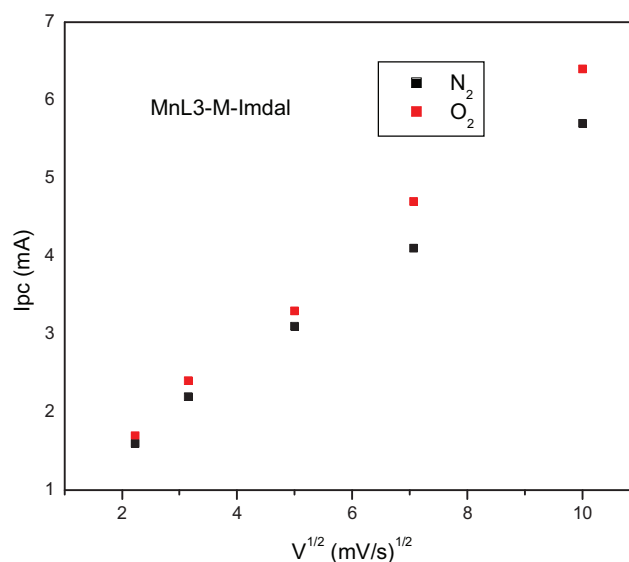


Figure IV.37: variation de pic cathodique(I_{pc}) en fonction de la racine carré de vitesse de balayage du complexe Mn (II)-L₃, complexe 10⁻³ M dans acétonitrile (AN), 10⁻¹ M en TBAP, 1-méthylimidazole à différentes vitesses de balayage avec une électrode de travail CV (dia = 3mm) , une électrode de référence Ag / Ag⁺ (10⁻² M).

Tableau IV.11: Caractéristiques du complexe Mn (II)-L₃ 10⁻³ M + 1-méthyleimidazole 2.10⁻² M dans AN 10⁻¹ M en TBAP à différentes vitesses de balayage .

MnL ₃ Imid	C.V / AN (E mV/ Ag/Ag ⁺)												
	N ₂						O ₂						
v (mV/s)	-E _{pa}	-E _{pc}	ΔE _p	I _{pa}	-I _{pc}	I _{pa} / I _{pc}	-E _{pa}	-E _{pc}	ΔE _p	I _{pa}	-I _{pc}	I _{pa} / I _{pc}	I _{pc} O ₂ / I _{pc} N ₂
100	320	450	130	4.2	5.1	0.814	310	430	120	2.6	6	0.261	1.17
50	330	430	100	3.3	4	0.825	300	400	100	1.9	4.7	0.404	1.17
25	330	430	100	2.4	3	0.800	310	450	140	1.5	3.9	0.384	1.3
10	320	430	110	1.8	2.1	0.857	300	440	140	1.1	2.9	0.379	1.38
5	320	430	110	1.4	1	0.777	300	430	130	1.3	2.3	0.565	1.27

IV.5.3.c. 1-méthylimidazole+ anhydride benzoïque :

L'effet de anhydride benzoïque est observe par une nette augmentation du courant catalytique I_{pc}(O₂) par apport au I_{pc}(N₂), en particulier dans le cas des vitesses de balayages relativement élevées 50 et 100 mV/s. Ce résultat est inversé par rapport au processus ECE repositoive représentant l'étape limitante qui est la réaction des espèces Mn(II) avec l'oxygène moléculaire (voir l'équation éq (4)).

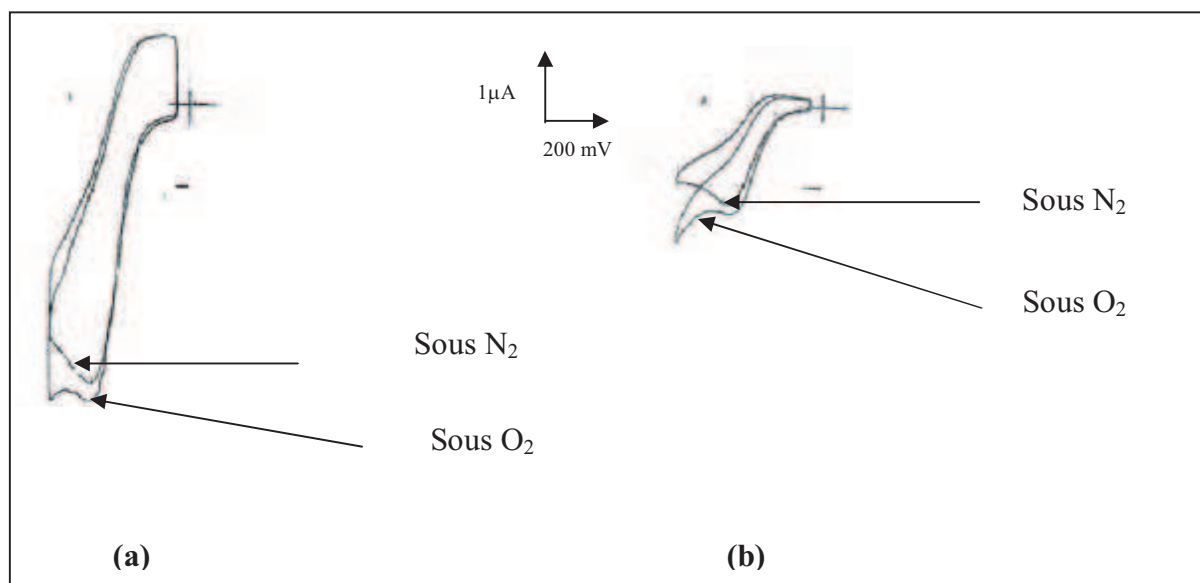


Figure IV.38 : Voltampérométrie cyclique du complexe Mn (II)-L₂ dans acétonitrile 5mL, 10⁻³ M du complexe Mn(II)-L₂, 10⁻¹ M de tertibutyl-amonium perchlorate (TBAP), 10⁻² de 1-méthyl-imidazole, électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrode de référence Ag/Ag⁺ 10⁻² M, électrode auxiliaire plaque de platine (3mmx1.5mm) sous atmosphère d'azote et d'oxygène.
a) v = 100mV/s **b)** v = 5mV/

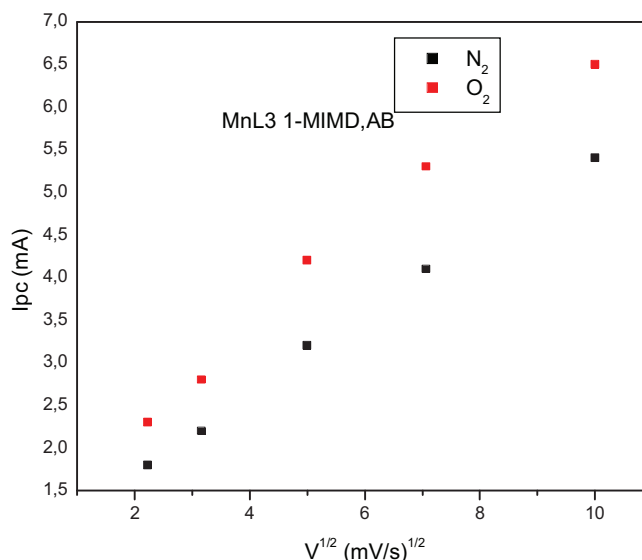


Figure IV.39: variation de pic cathodique (I_{pc}) en fonction de la racine carré de vitesse de balayage du complexe Mn (II)-L₃, complexe + 1-méthyleimidazole $2 \cdot 10^{-2}$ M + Anhydride benzoïque 10^{-1} M dans AN 10^{-1} M en TBAP à différentes vitesses de balayage avec une électrode de travail CV (dia = 3mm) et une électrode de référence Ag / Ag⁺ (10^{-2} M).

Tableau IV.12: Caractéristiques du complexe Mn (II)-L₂ 10^{-3} M + 1-méthyleimidazole $2 \cdot 10^{-2}$ M + Anhydride benzoïque 10^{-1} M dans AN 10^{-1} M en TBAP à différentes vitesses de balayage avec une électrode de travail CV (dia = 3mm) et une électrode de référence Ag / Ag⁺ (10^{-2} M).

MnL ₃ 1-m- imid+AN	C.V / AN (E mV/ Ag/Ag ⁺)												
	N ₂						O ₂						
v (mV/s)	- E _{pa}	-E _{pc}	ΔE _p	I _{pa}	-I _{pc}	I _{pa} / I _{pc}	- E _{pa}	-E _{pc}	ΔE _p	I _{pa}	-I _{pc}	I _{pa} / I _{pc}	I _{pc} O ₂ / I _{pc} N ₂
100	220	410	190	2	4.1	0.487	200	420	220	0.3	4.1	0.07	1
50	220	390	170	0.9	3.1	0.290	200	400	200	0.1	3	0.033	0.96
25	250	380	130	0.7	2.2	0.318	200	390	190	0	2.2	0	1
10	240	370	130	0.5	1.4	0.357	200	370	170	0	1.4	0	1
5	220	380	160	0.1	1.2	0.083	200	370	170	0	1	0	0.83

Dans le cas de ce complexe Mn(II)-L₃, des résultats similaires à ceux du complexe Mn(II)-L₁ ont été obtenus. A ce stade, notons que lorsqu'on ajoute la base axiale le 1-méthylimidazole nous observons par les deux vagues de réduction successives, caractéristiques de deux espèces superoxo issus de l'attaque de l'oxygène moléculaire sur le centre métallique (Mn^{II}), associé au deux types de base axiale la fonction (NH) et le 1-méthylimidazole.

Concernant les potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ des systèmes rédox des complexes Mn(II)-L1 et Mn(II)-L2, on observe un déplacement des $E_{1/2}$ vers les potentiels les plus anodiques et ce à cause de l'effet d'électronégativité de l'atome de chlore sur le centre métallique qui est le manganèse dans ce cas .

Quant à l'importance des courants électrocatalytique, ils sont dans le cas du Mn(II)-L3 moins élevés que ce enregistrés pour le Mn(II)-L1. Il est probable que l'extension de la délocalisation électronique jusqu'à l'atome de chlore a, comme conséquence d'induire une polarités plus élevée (système SP^2) qui contribue à minimiser ou à réguler la concentration des espèces métal-oxo qui sont caractérisées par la vague de réduction sous atmosphère d'oxygène après l'ajout de l'anhydride benzoïque.

Les résultats de l'étude électrochimique du complexe Mn(II)-L3 par voltampérométrie cyclique nous ont révélés un certains nombre de renseignements que l'on peut annoncer comme suit.

- 1- l'examen des couples rédox notamment au niveau des valeurs de ΔE_p ce qui les rend moins Nernstiens mais plutôt quasi-réversible dans le cas ou l'étude a été réalisé sous atmosphère d'azote ou oxygène.
- 2- Ces résultats montrent aussi que l'ajout d'autres substance telles 1-méthylimidazole ou l'anhydride benzoïque n'altèrent pas les valeurs de $E_{1/2}$.
- 3- Les expériences ont démontré que les valeurs de $E_{1/2}$ sont presque invariables en fonction de la vitesse de balayage.

IV.4. BIBLIOGRAPHIE DE CHAPITRE IV

- [1] Mansuy, D. Battioni, P. In *Bioinorganic Catalysis*, Reedijk, J, Bouwman, E., Eds; Marcel Dekker, Inc.: New York, U.S.A., **1999**; pp 323-354.
- [2] Sono, M.; Roach, M.P. Coulter, E.D. Dawson, J.H
Chem. Rev. **1996**, *96*, 2841-2887.
- [3] Valentine, J.S. In *Bioinorganic Chemistry*, Bertini, I, Gray, H.B., Lippard, S.J., Valentine, J.S
Eds. University Science Books: Mill Valley, California, U.S.A., 1994; pp 253-314.
- [4] Groves, J.T.; McClusky, G.A.; White, R.E.; Coon, M.J
Biochem, Biophys. Res. Comm. **1978**, *81*, 154-160.
- [5] Newcomb, M. Aebisher, D. Shen, R. Chandrasena, R. E. P. Hollenberg, P. F. Coon, M. J.
J. Am. Chem. Soc. **2003**, *125*, 6064-6065.
- [6] Cupp-Vickery, J.R. Poulos, T.L
Nature Struct. Biol. **1995**, *2*, 144-153.
- [7] **Traylor, T.G.; Traylor, P.S.** In *Active Oxygen in Biochemistry*, Valentine, J. S., Foote, C. S., Greenberg, A. and Liebman, J.F., Ed.; Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall: Glasgow, U.K., **1995**; pp 276-312.
- [8] **Coon MJ, Strobel HW, and Boyer RF (1973)** on the mechanism of hydroxylation reactions catalyzed by cytochrome P-450.
Drug Metab Dispos **1**:92–97.
- [9] Groves, J.T.; Nemo, T.E.
J. Am. Chem. Soc. **1983**,
- [10] Meunier, B.
Chem. Rev. **1992**, *92*, 1411-1456.
- [11] Newcomb, M. Shen, R. Choi, S.-Y; Toy, P.H. Hollenberg, P.F. Vaz, A.D.N.; Coon, M.J.
J. Am. Chem. Soc. **2000**, *122*, 2677-2686.
- [12] Zhang, W. Loebach, J.L.; Wilson, S.R.; Jacobsen, E.N.
J.Am.Chem.Soc. **1990**, *112*, 2801.
- [14] Jacobsen, E.G. *Catalytic asymmetric synthesis*, Ojima,
Ed, VCH, New York, 1993, Chapter 4.2.
- [15] Jacobsen, E.N. In *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Abel, E.W; tone, F.G.A, Wilkinson, Eds, Pergamon: New York, **1995**; Vol 12, Chapter 11.1
- [16] Katsuki, T.
Coord. Chem. Rev. **1995**, *140*, 189.

- [17] Katsuki, T.
J. Mol. Cat. A: Chem. **1996**, 113, 87.
- [18] Hamada, T.; Fukuda, T.; Imanishi, H.; Katsuki, T. [51]
Tetrahedron **1996**, 52, 515
- [19]. Chang, S.; Heid, R.M.; Jacobsen, E.N.
Tetrahedron Lett, **1 994**, 35, 669.
- [20] C. Jayabalakrishnan, R. Karvembu, and K. Natarajan
Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry, vol. 33, no. 9, pp. 1535–1553, **2003**.
- [21] Minu G. Bhowon, H. Li Kam Wah, A. Dosieah, M. Ridana, O. Ramalingum, and D. Lacour
Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry, vol. 34, no. 1, pp. 1–16, **2004**.
- [22] Takao Osako, Kenneth D. Karlin, and Shinobu Itoh
Inorganic Chemistry, Vol. 44, No. 2, **2005**.
- [23] Joe Obirai, Tebello Nyokong
Journal of Electroanalytical Chemistry 573 (**2004**) 77–85.
- [24] Groves, J.T.; Nemo, T.E.; Myers, R.S.
J.Am.Chem.Soc. **1979**, 101, 1032.
- [25] Groves, J.T.; Kruper, W.J.
J.Am.Chem.Soc. **1979**, 101, 7613.
- [26] Groves, J.T.; Meyers, R.S.
J.Am .Chem.Soc. **1983**, 105, 5786.
- [27] Jorgensen, K.A
Chem. Rev. **1989**, 89, 431.
- [28] Meunier, B.
*Chem. Rev.***1992**, 92, 1411.
- [29] Samsel, E.G.; Srinivasan, K.; Kochi, J.K.
J.Am.Chem.Soc. **1985**, 107, 7606
- [30] Srinivasan, K.; Michaud, P.; Kochi, J.K.
J.Am.Chem.Soc. **1986**, 108, 2309.
- [31] Agarwal, D.D.; Bhatnagar, R.P.; Jain, R.; Srivastava, S.
J. Mol. Cat. A: Chem. **1990**, 59, 385.
- [32] Agarwal, D.D.; Bhatnagar, R.P.; Jain, R.; Srivastava, S.
J.Chem. Soc., Trans-2, **1990**, 989.

- [33] Review: Skarzewski, J.; Siedlecka, R.
Org. Pre. Proced.Int, **1992**, *24*, 623.
- [34] Meunier, B.
*Chem. Rev.***1992**, *92*, 1411.
- [35] Tabushi, I.; Koga, N.
Tetrahedron Lett, **1979**, *20*, 368
- [36] Halterman, R.L.; Jan, S.T
J. Org. Chem., **1991**, *56*, 5253
- [37] Sheng-Chuan Cheng, Cheng-Wei Chang), Ho-Hsiang Wei, Gene-Hsiang Lee, Yu Wang
Journal of the Chinese Chemical Society, **2003**, *50*, 41-46.
- [38] Meunier, B.; Guilmet, E.; De Carvalho, M.E.; Poilblanc, R
J.Am.Chem.Soc, **1984**, *106*, 6668.
- [39] Yoon, H.; Wagler, T.R.; O'Connor, K.J.; Burrows, C.J.
J. Am.Chem.Soc, **1990**, *112*, 4568.
- [40] Jacobsen, E.N.; Zhang, W.; Muci, A.R.; Ecker, J.R.; Deng, L.
J.Am.Chem.Soc, **1991**, *113*, 7063
- [41] Jacobsen, E.N. GAO, Y. Hong, Y. Nie, X. Zepp
J. Org. Chem, **1994**, *59*, 1939.
- [42] Mikame, D.Hamada, T.; Irie, R. Katsuki
Synlett **1995**, 827
- [43]
- [44] Srinivasan, K. Perrier, S. Kochi, J.K.
J. Mol. Catal. **1986**, *36*, 297
- [45] Palucki, M.; McCormick, G.J.; Jacobsen. E. N.
Tetrahedron Lett, **1995**, *36*, 5457
- [46] Sasaki, C.; Nakajima, K.; Kojima, M.; Fujita
J.Bull. Chem. Soc. Jpn, **1991**, 1318.
- [47c] Sasaki, H. Irie, R. Hamada, T.Suzuki, K.Katsuki.T.
Tetrahedron **1994**, *50*, 11827, 4311
- [48] Yamada, T. Imagawa, K. Nagata, T. Mukaiyama, T.
Bull, Chem, Soc, Jap, **1994**, *67*, 2248
- [49]. Palucki, M.; McCormick, G.J.; Jacobsen, E.N.
Tetrahedron Lett, **1995**, *36*, 5457

- [50] Jacobsen, E.N.; Zhang, W.; Muci, A.R.; Ecker, J.R.; Deng, L.
J. Am. Chem. Soc., **1991**, *113*, 7063.
- [51] Gurjar, M.K.; Sarma, B.V.N.B.S.; Rama Rao, A.V.
Ind J. Chem., Sect. B **1997**, *36B*, 213.
- [52] Irie, R. Hosoya, N. Katsuki, T.
Synlett **1994**, 255.
- [53] Adam, W. Jeko, J. Nemes, C. Patonay, T. Sebok, P.
Tetrahedron Lett, **1995**, *36*, 3669.
- [54] Lee, N.H.; Jacobsen, E.N
Tetrahedron Lett, **1991**, *32*, 653.
- [55]. Chang, S.; Heid, R.M.; Jacobsen, E.N.
Tetrahedron Lett, **1994**, *35*, 669.
- [56] Chang, S. Lee, N. H. Jacobsen, E. N.
J. Org. Chem. **1993**, *58*, 6939.
- [57] László I. Simándi, Tatiana M. Simándi, Zoltán May, Gábor Besenyei
Coordination Chemistry Reviews **245** (2003) 85–93.
- [58] Mukaiyama, T. Takai, T. Yamada, T. Rhode. O.
Chem. Lett. **1990**, 1661 - 1664.
- [59] Takai, T.; Yamada, T.; Mukaiyama, T.
Chem. Lett. **1990**, 1657 - 1660.
- [60] Yamada, T.; Takai, T.; Rhode, O.; Mukaiyama, T.
Chem. Lett. **1991**, 1 - 4.
- [66] T. Punniyamurthy, M. Madhava Reddy, Swinder Jeet Singh Kalra and Javed Iqbal'
Pure & Appl. Chem, Vol. 68, No. 3, pp. 619-622, **1996**.
- [67] Eliane do Nascimento, Gilson de F. Silva, Fabiana A. Caetano, Marcela A.M. Fernandez, Dayse C. da Silva, Maria Eliza M.D. de Carvalho, Jean Michel Pernaut, 1, Julio S. Rebouças, Ynara M. Idemori,
Journal of Inorganic Biochemistry xxx (2005) xxx–xxx.
- [68] V. Maraval, J.-E. Ancel, B. Meunier,
J. Catal. **206** (2002) 349–357.
- [69] A.N. de Souza, M.E.M.D. de Carvalho, Y.M. Idemori.
J. Mol. Catal. A: Chem. **169** (2001) 1–10.
- [70] R. Krishnan, S. Vancheesan
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **185** (2002) 87–95.

- [71] X.S. Tan, W.X. Tang, J. Chen, P.J. Zheng, *Polyhedron* 15 (1996) 2087.
- [72] M. S. Niasari, F. Farzaneh, M. Ghandi; *J. Mol. Catalys.,* 186, 101, 2002.
- [73] P. Battioni, J.P. Lallier, L. Barloy, D. Mansuy. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1149 1989.
- [74] L. Barloy, P. Battioni, D. Mansuy *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1365, 1990.
- [75] M. E. Perez-Bernal, R. R. Casero, T. J. Pinnavaia *Catal. Lett*, 11, 55, 1991.
- [76] A. Cervilla, A. Corma, V. Fornes, E. Liopis, P. Palanca, F. Rey, A. Ribera *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 1595, 1994.
- [77] A. Corma, V. Fornes, F. Rey, A. Cervilla, E. Liopis, A. Ribera; *J. Catal.*, 152, 237, 1995.
- [78] Carlos Baleizão, Barbara Gigante, Debasish Das, Mercedes Álvaro, Hermenegildo Garcia and Avelino Corma *Journal of Catalysis* 223 (2004) 106–113.
- [79] Rukhsana I. Kureshy, Noor-ul H. Khan, Sayed H.R. Abdi, Irshad Ahmad, Surendra Singh, and Raksh V. Jasra *Journal of Catalysis* 221 (2004) 234–240.
- [80] Serge Cosnier, Chantal Gondran, Karine Gorgy, Rudolf Wessel, Franz-Peter Montforts, Michael Wedel *Electrochemistry Communications* 4 (2002) 426–430
- [81] S.A. Patel, S. Sinha, A.N. Mishra, B.V. Kamath, R.N. Ram *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 192 (2003) 53–61.
- [82] K. C. Gupta, H. K. Abdulkadir, and S. Chand *Journal of macromolecular science, Part A—Pure and Applied Chemistry*, Vol. A40, No. 5, pp. 475–500, 2003
- [83] Laetitia Canali, Elaine Cowan, Hervé Deleuze, Colin L. Gibson and David C. Sherrington *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2000, 2055–2066.
- [84] Georgiy B. Shul'pin *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 189 (2002) 39–66.
- [85] S. Oae, Y. Watanabe, K. Fujimori, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1189.

[86] D. Mansuy, P. Battioni, J.-P. Renaud,
J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1984) 1255.

[87] P. Battioni, J.-P. Renaud, J.-F. Bartoli, M. Momenteau, D. Mansuy,
Recueil Trav. Chim. Pays-Bas 106–107 (1987) 332.

[88] C. P. Horwitz, S. E. Greager, R. W. M. Murry;
Inorg. Chem., 29, 1006, 1990.

[89] Colin P. Horwitz, Yangzhen Ciring, Cuixia Liu and Samantha Park.
Inorg. Chem., 1993, 32, 5951-5956.

IV.1.METHODES D'ETUDES

IV.1.1.Spectroscopie d'absorption ultraviolette –visible (UV-vis)

La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Les radiations électromagnétiques peuvent être variées, dans notre cas, nous nous intéresserons ici qu'à celles qui font intervenir le phénomène d'absorption. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. Ces changements dans la structure électronique se produisant à l'échelle moléculaire de la matière sont fidèlement décrits par la relation suivante :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (1)$$

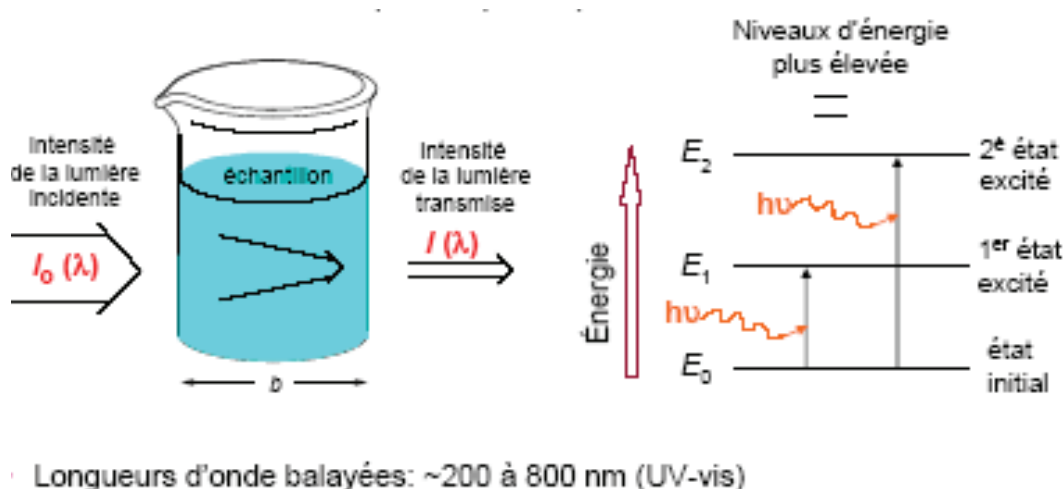


Figure (IV.1) spectroscopie d'absorption ultraviolette –visible (UV-vis)

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu (une solution), une partie de son énergie peut être absorbée par ce milieu. A cet effet on trouve la loi de BEER LAMBERT qui s'exprime par la relation suivante :

$$I = I_0 e^{-2.3\epsilon lc} \quad (2)$$

L'absorbance: $A = \log(I/I_0) = \epsilon lc$

Où :

ϵ : Coefficient d'extinction molaire.

L : Longueur de la cuve en cm.

C : Concentration du milieu mol/l.

I et I_0 : Intensité du rayonnement respectivement avant et après le passage dans le milieu absorbant respectivement.

IV.1.2. Spectroscopie d'absorption infra rouge (IR)

Le phénomène d'absorption dans l'infra rouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire. Cette vibration implique une variation du moment dipolaire. Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'ondes sont supérieures à celles du visible et inférieures à celles des ondes radio-ultracourtes. En fait, le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est très limité et s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . Les radiations infrarouge dont les longueurs d'onde dépassent $100 \mu\text{m}$, sont absorbées par les molécules en modifiant leur énergie de rotation. Cette absorption est quantifiée. En revanche, les longueurs d'ondes comprises entre 1 et $100 \mu\text{m}$ correspondent à des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires. Ces transitions sont aussi quantifiées mais le spectre de vibration présentera des bandes plus larges du fait qu'à chaque transition d'énergie de vibration peuvent s'associer divers transits d'énergie de rotation [1].

Ce spectrophotomètre comporte cinq parties principales, comme est montré au niveau de ce Schéma.

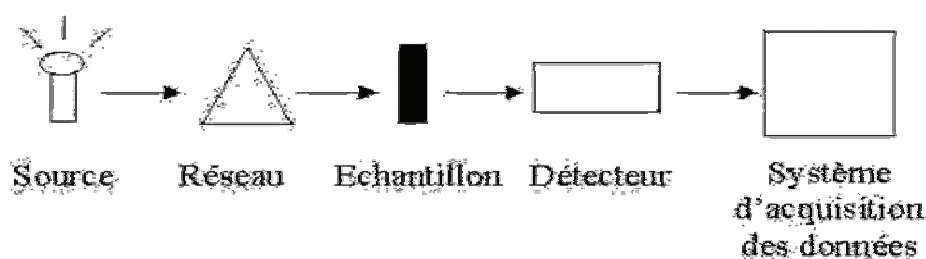


Schéma 1 : Dispositif de l'infrarouge.

IV.1.3. La chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince est une méthode d'analyse qui est basée sur le phénomène d'adsorption où la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants (éluant) et une phase stationnaire fixée sur une plaque de verre en gel de silice ou une feuille semi-rigide d'aluminium. Les substances à analyser déposées sur la phase stationnaire migrent à

une vitesse qui dépend de leur nature et celle du solvant avec un rapport frontal (Rf) qui est défini par le rapport suivant :

$$Rf = d_{\text{substance}} / d_{\text{solvant}} \quad (3)$$

dans la quelle :

d_{sub} : Distance parcourue par le composé (mesurée au centre de la tache)

d_{sol} : Distance parcourue par le front du solvant.

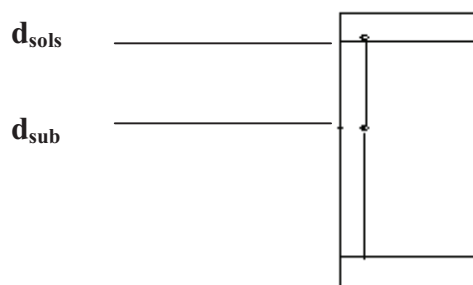


Figure.3. plaque de CCM (chromatographie couche mince).

IV.1.4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Pour analyser l'évolution d'un échantillon en fonction de la température, il faut bien évidemment placer cet échantillon dans un four.

Avec l'analyse calorimétrique différentielle, on cherche à mesurer le flux de chaleur entre l'échantillon et le four. Pour se faire un ensemble de thermocouples montés en série on tapisse la paroi externe de la cellule contenant l'échantillon. Le signal électrique fourni par cet ensemble de thermocouples est alors proportionnel aux flux de chaleur total échangé entre l'échantillon et le four. Concrètement, on obtient ici la courbe de la puissance échangée en fonction de la température. Cette courbe comportera des pics, à chaque pic correspond une réaction. De plus, de l'aire du pic on peut déduire directement la chaleur consommée ou dégagée par la transformation.

L'analyse calorimétrique différentielle nous donne une bonne approche de l'évolution de l'échantillon en fonction de la température. En effet, grâce à cette analyse, on peut savoir si l'échantillon subit une transformation (ceci se traduisant par une perte de masse) et quelle est la chaleur dégagée ou consommée lors de cette transformation.

IV.1.5. Voltampérométrie cyclique (VC)

La voltampérométrie cyclique se définit comme une méthode transitoire sur électrode stationnaire dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps selon la relation :

$$E = E_i + v \cdot t \quad (4)$$

E: Potentiel de l'électrode indicatrice (volt)

E_i: Potentiel initial appliqué à l'électrode

v : Vitesse de balayage, $v = dE/dt$ (V/s)

t : Temps (s)

Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant un balayage de potentiel.

Dans cette méthode, la diffusion est le seul mode de transport mise en jeu pour les substances électroactives, la migration est toujours assurée par un électrolyte support.

La voltampérométrie cyclique permet d'apprécier le degré de réversibilité du processus électrochimique en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée. L'allure générale de la courbe voltampérométrique (voltampérogramme) ainsi que ces principales grandeurs ont représenté par la figure (1).

Les Principales grandeurs d'un voltampérogramme cyclique sont :

I_{pa}, I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique

E_{pa}, E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique

E_{pa}/2, E_{pc}/2 : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}

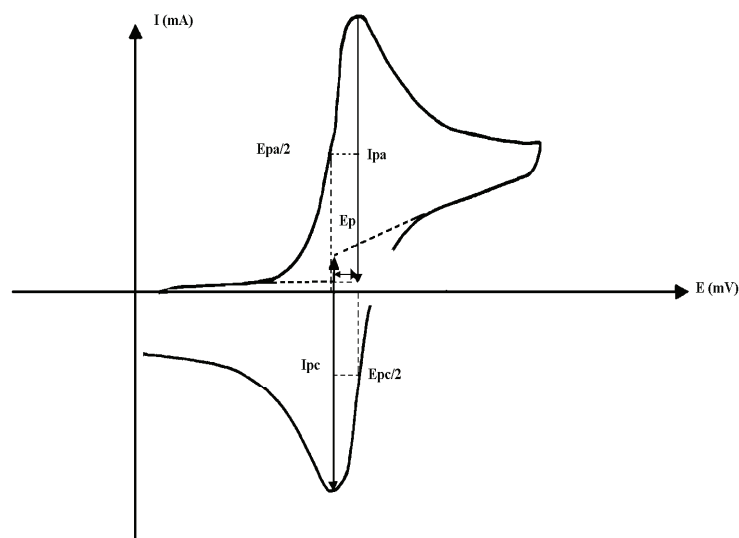
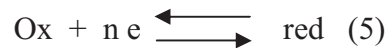


Figure 4: L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs Caractéristiques

IV.1.5.2. expression mathématique du courant et du potentiel de pic.

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage aller par Randels et Sevcik [2,3] pour des systèmes rapides et par Delahay pour des systèmes lents. Cette théorie est étendue par Matsuda et Ayabe [38] aux systèmes semi-rapides. Les travaux de Nicholson et Shain ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques [3].

1-Dans le cas d'un transfert de charge rapide (système réversible)



Le courant du pic est donné par l'expression:

$$I_p = 0,269 A \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot v^{1/2} \quad (6)$$

et le potentiel du pic par:

$$E_p = E_p/2 + 0.029/n \quad (7)$$

La différence de potentiel des pics d'oxydation et de réduction s'exprime par:

$$E_{pa} - E_{pc} = 0.059/n \quad (\text{V}) \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (8)$$

et le rapport des courants de pics :

$$I_{pa}/I_{pc} = 1 \quad (9)$$

2- Si le transfert de charge est semi rapide (quasiréversible), le courant du pic est donné par :

$$I_p = 0,269.A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C_R \cdot K_S \cdot v^{1/2} \quad (10)$$

3 - Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible), l'expression du courant devient :

$$I_p = 0,299. A \cdot n (\alpha n)^{1/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C_R \quad (11)$$

K_S : Constante de vitesse

α : Coefficient de transfert

D_{ox} : Coefficient de diffusion en cm^2/s

C : Concentration de l'espèce réagissante au sein de l'électrolyte en mole/cm^3

v : Vitesse de balayage mV/s

A : Surface d'électrode en cm^2

n : Nombre total d'électrons transférés

II.1.5.2. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes

électrochimiques

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ($I_p=f(v^{1/2})$ et $E_p=f(\log(v))$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode :

- Si $I_p=f(v^{1/2})$ est une droite, la réaction est régie uniquement par diffusion.
- Si $I_p=f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption.

Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.

- Si $E_p=f(\log(v))$ est une droite :

a / de pente nulle, la réaction à l'électrode est rapide.

b / de pente différente de zéro et égale à $30/nF$, il s'agit d'un transfert de charge lent.

- Si $E_p=f(\log(v))$ est une courbe et $I_p=f(v^{1/2})$ est une droite, on a affaire à un processus semi-rapide.

On note que pour un processus qui est régi par la diffusion, le courant du pic est proportionnel à la concentration analytique des espèces électroactives.

II.1.6.Spectrographie de masse

II.1.6.1. Principe de la méthode.

Le spectrographe de masse consiste à ioniser par des électrons une molécule A. Celle-ci va donc donner une entité A^+ ayant perdu un électron. A^+ va pouvoir se scinder en plusieurs groupements (chargé + ou non) plus petits, ou bien se réarranger. On accélère alors ces particules par un champ électrique, puis elles sont déviées par un champ magnétique. On montre que la déviation est proportionnelle à (ici à). Un spectrographe de masse dans lequel on ne modifie aucun paramètre va pouvoir être étalonné. Il sera étalonné en masses molaires, puisque e est constant. Le nombre de molécules aura une incidence sur la plaque sensible du détecteur : plus nombreux sont les ions d'un type donné, plus intense sera la tache obtenue. Actuellement, les détecteurs informatisés permettent d'obtenir directement un spectre étalé. Voici un schéma simplifié d'un spectrographe de masse :

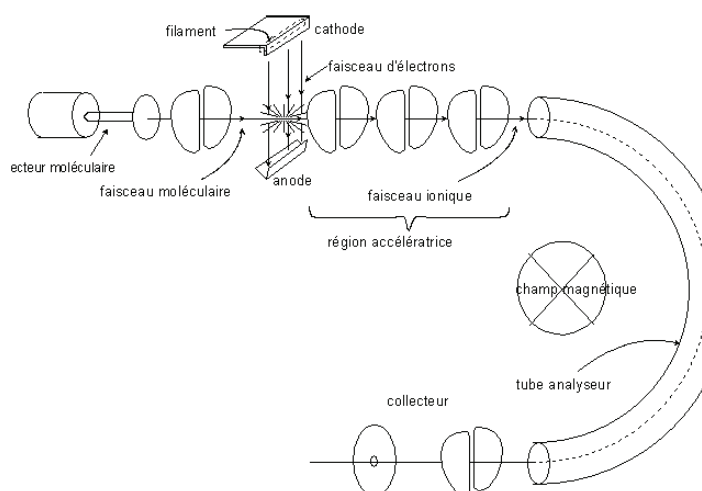


Schéma (IV) : schéma simplifié d'un spectrographe de masse

II.1.6 Résonance magnétique nucléaire RMN

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est fondée sur la mesure de l'absorption de la radiation de radiofréquence (RF) par un noyau atomique dans un champ magnétique fort.

L'absorption de la radiation pousse le spin nucléaire à se réaligner ou à retourner dans la direction de la plus haute énergie. Après avoir absorbé l'énergie, les noyaux atomiques réémettent une radiation RF et retourneront à leur état initial de moindre niveau d'énergie.

Le principe de la RMN est le suivant : les noyaux atomiques dotés d'un nombre impair de protons, de neutrons ou des deux, auront un spin nucléaire intrinsèque. Lorsqu'un noyau atomique avec un spin non nul est placé dans un champ magnétique, le spin nucléaire peut s'aligner soit dans la même direction soit dans la direction opposée au champ. Ces deux types d'alignement de spin nucléaire sont caractérisés par des énergies différentes, et l'application d'un champ magnétique facilite la levée de dégénérescence des spins nucléaires. Un noyau atomique dont le spin est aligné avec le champ aura une moindre énergie que lorsque son spin est aligné dans la direction opposée du champ.

L'énergie d'une transition de RMN dépend de la force de champ magnétique ainsi que d'un facteur de proportionnalité s'appliquant à chaque noyau appelé rapport gyromagnétique. L'environnement local autour d'un noyau donné dans une molécule a tendance à légèrement perturber le champ magnétique local exercé sur ce noyau et à affecter son énergie de transition exacte. Cette dépendance de l'énergie de transition vis-à-vis de la position d'un atome particulier dans une molécule rend la RMN extrêmement utile pour la détermination de

la structure des molécules. La spectroscopie par RMN constitue l'un des plus puissants instruments de détermination de la structure des espèces organiques aussi bien qu'inorganiques. Cette technique s'est également montrée utile dans la détermination quantitative des espèces absorbantes.

IV.2.APPAREILLAGE

IV.2.1. Spectroscopie ultra violet UV-VIS

Les spectres UV-visible ont été enregistrés dans le chloroforme (CHCl_3) à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV –300 UNICOM relié à un micro ordinateur version vision 32. La concentration des produits $C = 10^{-4}$ mol/l prise une cellule en quartz de 1cm d'épaisseur.

IV.2.2. Spectroscopie infrarouge IR

Les spectres IR du ligand et leurs complexes correspondant ont été réalisés avec un appareil de type PERKIN-ELMER série (1000) FTIR à partir d'une pastille de KBr, dans laquelle est dispersé notre produit (concentration 1% dans 100mg de KBr) sous une pression de 80 tonnes / cm^{-1} .

IV.2.3. Chromatographie sur couche mince CCM

La pureté du ligand et ses complexes synthétisés ont été contrôlé par CCM en utilisant des plaques en gel de silice, avec une révélation des produits utilisant l'iode sublimé

IV.2.5. Analyse calorimétrique différentielle DSC

Les thermogrammes sont enregistrés sur un appareil ERIT – M 0104 dans la gamme de température allant de 40 à 500°C, à une vitesse de chauffage de 10°C min^{-1} sous balayage d'azote .

IV.2.7. Voltampérométrie cyclique

L'étude des propriétés électrochimiques du ligand et de ses complexes a été effectuée par voltampérométrie cyclique dans une cellule en verre à double paroi figure (2) thermostatée à 25°C sous atmosphère inerte assuré par l'azote qui sert à chasser l'oxygène gazeux qui pourrait être électroactif. Cette cellule est munie d'un couvercle permettant l'introduction de trois électrodes : E_t , E_{au} et E_{ref}

Les mesures électrochimiques ont été effectuées au moyen d'un ensemble de mesure Tacussel comprenant :

- Un potentiostat-galvanostat (Tacussel, type PJT 120-06)
- Un pilote type (pilovite num.)
- Une table traçante SEFRAM type TGM.

Une cellule électrochimique de 5 ml, dans laquelle est plongée les trois électrodes :

- L'électrode de travail est un disque de carbone vitreux de 3 mm de diamètre.
- La contre électrode est un plaque de platine de surface 3 mm².
- Les électrodes de référence utilisées sont l'électrode d'argent ($\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{M}$).

Le Schéma du montage utilisé est représenté ci-dessous

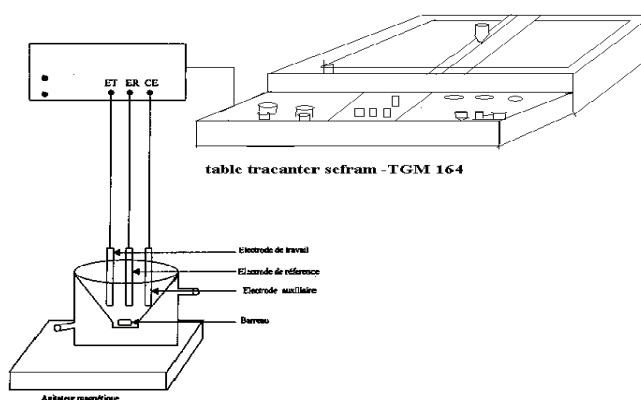


Figure 2 : Représentation schématique du montage voltampérométrique

L'électrode de travail est nettoyée par polissage à l'aide d'un papier émeri de faible granulométrie. Elle est ensuite rincée avec de l'eau distillée puis avec l'acétone et enfin séchée avec de papier Josef, avant chaque manipulation

IV.3. REACTIFS ET SOLVANTS

IV.3.1. Réactifs

Les produits utilisés au cours de ce travail sont récapitulés dans le tableau () :

Tableau (IV.1) : les différents produits utilisés pour la synthèse avec leurs fiches techniques

Produits	Masse Molaire g/mole	Pureté %	Origine
Bis(3-aminopropyl)amine	131	98	Aldrich
Aldéhyde salicylique	122	98	Aldrich
5-bromo-salicylaldehyde	201	98	Aldrich
5-chloro-salicylaldehyde	156.5	98	
$\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	245		
$\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	248	98	
$\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		98	

$\text{Pd}(\text{Cl})_2$	181		
$\text{Fe}(\text{Cl})_3, 6\text{H}_2\text{O}$			
KOH	56		

IV.3.2. solvants

Les solvants utilisés pour réaliser ce travail sont cités dans le tableau ()

Tableau (IV.2) quelques propriétés physique des solvants utilisés

Solvant	Température d'ébullition	Pureté	origine
Ethanol absolu			Prolabo
Méthanol			Prolabo
Acétnitrile			
chloroforme			
Ether de pétrole			
Acétone			
dichlorométhane			

L'éthanol absolu, le méthanol et le diméthylformamide (DMF) sont des solvants d'origine Prolabo.

L'eau est bidistillée dans un appareil en quartz.

Le perchlorate de tétra-n-butylammonium (TBAP) est un produit Fluka recristallisé et conservé à l'abri de l'humidité.

- L'hydroxyle de Potassium (KOH) est une base forte commerciale.
- Le bis-(3-aminopropylamine) et le 5-bromosalicylaldéhyde sont des produits commerciaux > 98% d'origine Janssen.
- Le chlorure du manganèse tétrahydraté ($\text{MnCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$) (Fluka).

IV.3.3 Produits organiques pour la catalyse

Produits	Masse molaire g/mole	Pureté %	Origine
TBAP ($\text{TBu}_4\text{NClO}_4$) (Tetrabutyl-amoniumperchlorate)	170		Fluka
1-méthyl-imidazole			Janssen
Anhydride benzoïque	117	98	Merk

Le 1- méthylimidazole, d'origine Janssen, est utilisé tel quel. L'anhydride benzoïque (d'origine Merk, 98%), est recristallisé comme suit :

On dissout 20g d'anhydride benzoïque dans 100ml d'éther, cette solution est lavée par une solution de bicarbonate de sodium (10%) trois fois puis lavée à l'eau plusieurs fois et séchée sur sulfate de sodium. Après élimination sous vide de l'éther, on obtient de l'anhydride benzoïque pur que l'on recristallise dans du toluène.

A 10g d'anhydride benzoïque solubilisé dans 5ml de toluène, on ajoute goutte à goutte de l'éther de pétrole jusqu'à l'apparition d'un trouble dans la solution, le produit est alors placé dans un réfrigérateur pendant une nuit. Après filtration et séchage, l'anhydride benzoïque pur est obtenu avec un rendement de 90 %.

Les propriétés physico-chimiques de ces solvants sont regroupées dans le tableau (2)

II.3.4 Solvant utilisé pour l'étude électrochimique

Nos expériences nécessitent que le milieu formé par le solvant et le sel support présent un domaine d'électroactivité le plus large possible [8] soit une bonne conductivité. Dans le domaine requis pour l'étude, le solvant doit être électroinactif, doit avoir une stabilité thermique et solubiliser les espèces électroactives et le sel support. On a utilisé comme solvants organiques l'acétonitrile CH_3CN , le Diméthylformamide DMF et le Diméthyl sulfoxyde (DMSO) qui sont conservé sur tamis moléculaires.

II.3.5 Electrolyte-Support

Pour mettre en œuvre une méthode classique d'électrolyse, il est nécessaire de disposer d'un milieu conducteur; pour cela, on utilise le tétrabutylammonium perchlorate ($\text{TBu}_4\text{NClO}_4$).

Le comportement électrochimique de notre produit a été étudié par voltampérométrie cyclique en milieu organique sur électrode de platine (Pt). Le domaine de stabilité se situe entre +1800 et -1800 mV/ (Ag/Ag^+) pour le système (CH_3CN -TBAP 0.1 M) avec $v = 100$ mV/s.

Le choix de l'électrolyte support est fondé sur les propriétés suivantes :

- Il doit être assez soluble, se dissocie dans le solvant d'étude et ajouté à une concentration de 10 à 100 fois plus grande que celle de l'espèce électroactive. Il permet de maintenir pratiquement constants les coefficients d'activité des espèces participantes à la réaction de l'espèce électroactive au courant de migration est négligeable. Son domaine d'électroactivité doit être le plus large possible [9].

IV.4 REFERENCE

- [1] D. R. BROWNING.
Methodes Spectroscopiques. Masson. Paris. (1974).
- [2] BERNARD TREMILLON.
Electrochimie Analytique et réaction en solution. Masson, 2(1993) 99.
- [3] JEAN BESSON et JACUES GUTTAN
Manipulation d'Electrochimie. Masson. (1975).
- [4] Y. SHARMA, H. PANDEY et PAVAN MATHUR.
Polyhedron. 13 (1994) 3111-3117.
- [5] P. GILI, M .G. MARTIN REYES, P. MARTIN ZARZA, I.L.F.MACHADO.
M.F.C.GUEDES, DA SILVAMA.N, D.A. LEMOS et A.J.L.POMBEIRO.
Inorganique Chimica Acta. 244 (1996) 25-36.
- [6] M.GULLOTTI et A. PAZINI.
Chem. Ital. 102 (1972) 855.
- [7] EULÀLIA PERÉIRA, LIGIA GOMES et BALTAZAR DECASTRO
Inorganica Chimica Acta. 271 (1998) 83-92.
- [8] VELIT. KASUMOV.
Spectrochimic Acta Part. 157 (2001) 451-460.
- [9] R. NICHOLSON et I. SCHAIN.
Anal. Chem. 36 (1964) 706.

CONCLUSION GENERAL

La réalisation de présent travail de recherche nous permet de résumer ses principaux apports en les points suivants

- 1- nous nous sommes familiarisés avec les méthodes à la fois en chimie organique et également en chimie de coordination lors de la synthèse de ligands de bases de schiff et leurs complexes de métaux de transition tels que le Mn, Fe, Co, Ni, et le Pd.
- 2- Nous nous sommes offerts l'opportunité d'apprendre et de maîtriser les méthodes physicochimiques d'analyse telles que L'Infrarouge Ir, l'UV-visible, la résonance magnétique nucléaire du proton et de carbone treiz. et les techniques électrochimiques comme la voltampérométri cyclique.
- 3- Nous avons également développé notre expérience dans la manipulation des techniques d'analyses et de séparations chromatographiques comme la suivi des réactions chimiques et le contrôle de pureté des produits par CCM ainsi que la séparation des produits sur colonne.
- 4- La mise en œuvre des techniques d'analyses électrochimique nous a permis de développer nos connaissances en cette matière notamment en voltampérométrier cyclique.
- 5- Le choix de nos complexes est soutenu par le fait que ce sont des molécules hydrosolubles essentiellement pour des raisons des coûts d'utilisations de solvants et de la protection de l'environnement en même temps.
- 6- Enfin, comme perspectives à ce travail, on peut envisager leur emploi comme électrodes modifiées (notées EM) & à base de films de polypyrrole ou autres auxquels ces complexes hydrosolubles seront suspendus en utilisant des bras espaceurs du type [polypyrrole—(CH₂)_n—complexe]. Ces EM peuvent ainsi être exploitées dans divers domaines tels que la catalyse, l'électrocatalyse, l'analyse etc.....

Résumé :

Dans ce travail, nous avons réalisé la synthèse et la caractérisation de ligands et complexes de base de schiff pentadentates du type bis(salicylaldehydeimino-1,3-propylidène)amine. Ces ligands ainsi que les complexes correspondants ont été obtenus par la mise en contact des dérivés salicylaldehyde avec une diamine bis(3-aminopropyl)amine dans un milieu éthanol absolu et en chauffant au reflux. Egalement, les complexes sont obtenus en opérant dans les mêmes conditions opératoires que celles des ligands et en utilisant essentiellement des sels acétates de métaux tels le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel et dans le cas palladium, un sel chloré a été utilisé.

La caractérisation des ligands et complexes a été réalisée au moyen des méthodes d'analyse spectroscopiques telles que l'UV-visible, l'infrarouge, la RMN et la spectrométrie de masse. Ces ligands et complexes ont été aussi étudiés par voltampérométrie cyclique en vue de déterminer leurs caractéristiques électrochimiques. Les complexes de manganèse ont été étudiés également par voltampérométrie cyclique en présence de l'oxygène moléculaire afin d'évaluer leurs performances vis-à-vis de la réaction d'oxydation des hydrocarbures suivant le modèle cytochrome P-450.

Mots clés : base de schiff, complexes, cytochrome P-450, électrocatalyse, voltampérométrie cyclique, l'oxygène moléculaire

Summary:

In this work, we have carried out the synthesis and characterization of the ligands and pentadentate Schiff base complexes as bis(salicylaldehydeimino-1,3-propylidène)amine. These ligands and the corresponding complexes were obtained by mixing the salicylaldehyde derivatives with the diamino compound as bis(3-aminopropyl)amine in a solution of absolute ethanol heated at reflux. As well, the complexes were obtained operating in the same practical conditions of the ligands using essentially the salts of acetates such as manganese, iron, cobalt and nickel excepted the complex of palladium which obtained from palladium chloride.

Characterization of these ligands and complexes was carried out by the spectroscopic methods such as UV-visible, IR, RMN and mass spectrometry. Also, electrochemical studies were achieved using the cyclic voltamperometry in order to determine their electrochemical characteristics. Especially, the complexes of manganese were studied by cyclic voltamperometry in the presence of dioxygen to evaluate their performances towards the oxidation reaction of hydrocarbon compounds following the cytochrome P-450 model.

Keys words: Schiff base, complexes, cytochrome P-450, electrocatalysis, cyclic voltamperometry, dioxygen.

المخلص :

في هذا العمل، قمنا بتحضير و تشخيص سند و معقدات قواعد شيف خماسية المخالب من النوع ثنائي (ساليسيلالدهيد ايمينو-1,3-بروبيليدين)امين. هذه المساند و معقداتها يتحصل عليه بمزج الدهيد ساليسيليك و مشتقاتها مع مركب ثنائي (3-امينو بروبييل) امين في محلول من الإيثانول النقي و يسخن حتى كذلك ، تحصلنا على المعقدات في نفس الظروف العملية بالنسبة للساندات مستعملين بذلك أملاح اللأستات مثل ، المنغنيزيوم، الحديد، الكوبالت و النيكل ما عدا معقد البالاديوم الذي استعملنا فيه أملاح الكلوريد.

تشخيص هذه الساندات و معقداتها تمت بواسطة الطرق الطيفية مثل طيف فوق بنفسجية و المرئية UV-visible ، طيف تحت الحمراء IR ، الرنين النووي المغناطيسي RMN و مطيافية الكتلة MS . هذه المركبات شخصت كذلك عن طريق فولتمترية الدائرية voltampérométrie cyclique لتعيين الخصائص الكهروكيميائية . خصوصا معقدات المنغنيز التي درست بواسطة طريق فولتمترية الدائرية voltampérométrie cyclique في وجود أكسجين الهواء وذلك من أجل تحسين شروط أكسدة المركبات الهيدروكربونية تبعا لنموذج السيتوكروم P-450 .

الكلمات المفتاح : المساند ، المعقدات، السيتوكروم P-450 ، التحفيز الكهربائي، فولتمترية الدائرية ، أكسجين الهواء.