



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

جامعة قاصدي مرباح - ورقلة

UNIVERSITÉ KASDI MERBAH – OUARGLA

FACULTÉ DES SCIENCES APPLIQUÉES  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

THÈSE EN VUE DE L'OBTENTION D'UN DIPLÔME DE DOCTORAT ès sciences  
Spécialité : Génie des procédés

Intitulé :

**Étude des propriétés électrocatalytiques des complexes  
manganèse-base de Schiff tétra et penta dentées et élaboration  
d'électrodes modifiées par des films polypyrrole/MnO<sub>2</sub>.**

Soutenue publiquement par : **TABCHOUCHE Ahmed**

Le : 11/04/2021

Devant le jury composé de :

- Mr. BEBBA Ahmed Abdelhafid	Professeur	U.K.M. Ouargla	Président
- Mr. LOUNES Ali	Professeur	U.K.M. Ouargla	Examinateur
Mr KAHOU L Fares	professeur	Univ Msila	examinateur
- Mr. OUAHRANI M.R	Professeur	U. El Ooad	Examinateur
- Mr.ZEGHDI Saad	MCA	U.K.M. Ouargla	Examinateur
- Mr.OURARI Ali	Professeur	U Setif	Rapporteur

2020-2021

## Résumé

**Résumé :** Ce travail s'inscrit dans le cadre de la préparation de nouveaux matériaux catalytiques. Ils s'agit de deux axes principaux à savoir la synthèse d'une série de Bases de Schiff polydentées et de leurs complexes de métal de transition (Mn) et la préparation des électrodes modifiées à base de polypyrrole contenant des microparticules de dioxyde de Manganèse ( $MnO_2$ ).

La synthèse et la caractérisation des complexes de bases de Schiff tétra- et pentadentées de Manganèse ainsi que l'étude de leurs comportements électrochimiques dans les conditions d'électrocatalyse ont été explorés. L'effet électrocatalytique des complexes étudiés a été mis en évidence dans l'oxydation des alcools aliphatiques et aromatiques en l'occurrence l'alcool méthylique, éthylique, propylique et l'alcool benzenique et ses dérivées.

Le procédé de préparation de la matrice polypyrrolique (films) est basé sur l'électropolymérisation de pyrrole sur plaque de Platine suivie de l'incorporation de microparticules de dioxyde de manganèse ( $MnO_2$ ).

L'électrode modifiée obtenue (polypyrrol- $MnO_2$ ) a été utilisée en électrocatalyse pour l'oxydation d'alcools aliphatiques et aromatiques.

**Mots-clés :** Complexes base de Schiff, métaux de transition, comportement électrochimique, électrocatalyse, électrodes modifiées, Poly pyrrole

### المخلص

**المخلص:** يندرج هذا العمل في إطار تحضير المواد التحفيزية الجديدة. يحتوي على محورين رئيسيين هما تخليق سلسلة من قواعد شيف متعددة العناصر ومجمعاتها المعدنية الانتقالية (Mn) وإعداد أقطاب كهربائية معدلة تعتمد على بولي (بيروول) يحتوي على جزيئات دقيقة من ثاني أكسيد المنغنيز ( $MnO_2$ ).

تمت دراسة تخليق وتوصيف معقدات قاعدة شيف المنغنيز رباعي وخماسي الحبيبات وكذلك دراسة سلوكها الكهروكيميائي في ظل ظروف التحفيز الكهربائي.

تم دراسة تأثير التحفيز الكهربائي للمركبات المدروسة في أكسدة الكحولات الأليفاتية والعطرية، مثل كحول الميثيل والإيثيل والبروبيل والبنزين ومشتقاته والعطرية، مثل كحول الميثيل والإيثيل والبروبيل والبنزين ومشتقاته.

تعتمد طريقة تحضير مصفوفة البوليبيرووليك (الأفلام) على البلورة الكهربائية للبيروول على صفيحة البلاتين متبوعاً بدمج الجسيمات الدقيقة لثاني أكسيد المنغنيز ( $MnO_2$ ).

تم استخدام القطب المعدل الذي تم الحصول عليه بوليبيروول ( $MnO_2$ ) في التحفيز الكهربائي كأكسدة الكحولات الأليفاتية والعطرية.

**الكلمات المفتاحية:** مجمعات قاعدة شيف، المعادن الانتقالية، السلوك الكهروكيميائي، التحفيز الكهربائي، الأقطاب الكهربائية المعدلة، بولي بيروول.

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Electrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR), Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université Farhat Abbas, Sétif, Je tiens à exprimer mes remerciements à mon directeur de recherche Pr. Ali. Ourari, pour m'avoir accordée son appui et sa confiance tout au long de ces années et de m'avoir permis ainsi d'accomplir ce travail de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements au Professeur Ahmed Abdelhafid BEBBA, à l'université de Ouargla, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse

Je tiens également à présenter mes vifs remerciements à Mr LOUNES Ali Professeur à l'université de Ouargla, Mr OUAHRANI M.R professeur à l'université de El oued, Mr KAHOUL Fares Professeur à l'université de Msila, Mr ZEGHDI Saad Maître de conférence à l'université de Ouargla d'avoir accepté d'assister à la présentation de ce travail.

# Sommaire

<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	<b>7</b>
<b>LISTE DES TABLEAU</b> .....	<b>11</b>
<b>1 INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>14</b>
<b>2 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION (MN) DERIVES DES BASES DE SCHIFF POLY DENTEE ET DE LEURS APPLICATIONS</b> .....	<b>18</b>
I.1 INTRODUCTION .....	18
I.2 GENERALITES .....	18
I.2.1 <i>Qu'est ce qu'un ligand base de Schiff</i> .....	18
I.2.2 <i>Classification des ligands bases de Schiff</i> .....	20
I.2.3 <i>Exemple des ligands bases de Schiff monodentées</i> :.....	20
I.2.4 <i>Exemple des ligands bases de Schiff bidentée</i> [16] .....	21
I.2.5 <i>. Donneurs de type NS(ou Se)</i> .....	21
I.2.6 <i>Exemple des ligands bases de Schiff tridentées</i> : .....	22
2.1.1 <i>Exemple des ligands bases de Schiff tétradentées</i> :.....	23
2.1.2 <i>Bases de Schiff tétradentées chirales</i> .....	25
2.1.3 <i>Exemple de ligand base de Schiff pentadentée</i> [16]:.....	25
2.1.4 <i>Quelques applications des ligands des bases de Schiff</i> : .....	27
2.2 COMPLEXES DES LIGANDS DES BASES DE SCHIFF AVEC DES METAUX DE TRANSITIONS.....	28
2.2.1 <i>Généralités et historique sur les Complexes des ligands des bases de Schiff avec des métaux de transitions</i> .....	28
2.3 COMPLEXES BASES DE SCHIFF EN ELECTROCATALYSE .....	28
<b>3 SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DES LIGANDS BASE DE SCHIFF ET LEURS COMPLEXES CORRESPONDENT</b> .....	<b>35</b>
3.1 INTRODUCTION .....	35
3.2 PREPARATION DES COMPLEXES DE MANGANESE (III)-SALÉN-BASES DE SCHIFF TETRA DENTEEES ...	38
3.3 CARACTERISATION DES LIGANDS ET LEURS COMPLEXES CORRESPONDANTS .....	40
3.4 PREPARATION DES LIGANDS BASE DE SCHIFF TETRADENTEEES (L1 , L2 ET L3) ET LEURS COMPLEXES DE MANGANESE (III) [Mn(III)L1, Mn(III)L2 ET Mn(III)L3] .....	40
II.1.1 <i>Synthèse de ligand L1 base de Schiff bis (salicydène)-1,2-aminoéthane et leur complexe Mn(III)L1</i> .....	41
II.1.2 <i>Synthèse de ligand L2 base de Schiff 5,5'-bis (chlorosalicydène) -1,2 aminoéthane- M=337g/mol- et leur complexe Mn(III)L2</i> .....	43
II.1.3 <i>Synthèse de ligand L3 base de Schiff 5,5'-bis (bromosalicydene)-1,2-aminoéthane - M=426g/mol- et leur complexe Mn(III)L3</i> .....	44
3.5 CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES DIFFERENTS PRODUITS SYNTHETISES.....	45
3.5.1 <i>Caractérisation des ligands et des complexes par la méthode chromatographie sur couche mince (Rf) et point de fusion (Tf)</i> .....	45
3.5.2 <i>Caractérisation des ligands et des complexes par la méthode spectroscopie infrarouge</i> .....	46
3.5.3 <i>Caractérisation des ligands et des complexes par la méthode spectroscopie UV-visible</i> .....	51
3.5.4 <i>Résumé des Caractéristiques des produits synthétisés tels que les ligands et de leurs complexes avec le métal de transition manganèse (III)</i> .....	53
3.6 ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES DE MANGANESE (III) BASE DE SCHIFF TETRADENTEEES : ...	55
3.6.1 <i>Le complexe Ib étudié dans le DMF puis le DMSO</i> : .....	55
3.6.2 <i>Le Complexe MnL2 étudié dans le DMF puis le DMSO</i> : .....	59
3.6.3 <i>Le complexe MnL3 étudié dans le DMF puis le DMSO</i> : .....	61
3.6.4 <i>Le complexe MnL1 étudié dans le DMF puis le DMSO (en présence de 1-méthylimidazole)</i> : .....	64
3.6.5 <i>Le complexe MnL2 étudié dans le DMF puis le DMSO (en présence de 1-méthylimidazole)</i> : .....	67
3.6.6 <i>Le Complexe MnL3 étudié dans le DMF puis le DMSO (en présence de 1-méthylimidazole)</i> .....	69

3.6.7	<i>Le complexe 1b étudié dans le DMF puis le DMSO (en présence de 1-méthylimidazole et l'anhydride benzoïque) :</i>	71
3.6.8	<i>Le complexe 2b étudié dans le DMF puis le DMSO (en présence de 1-méthylimidazole et l'anhydride benzoïque) :</i>	74
3.6.9	<i>Le complexe 3b étudié dans le DMF puis le DMSO (en présence de 1-méthylimidazole et l'anhydride benzoïque) :</i>	76
3.7	<b>SYNTHESE DES LIGANDS BASE DE SCHIFF ET LEURS COMPLEXES METAL –BASE DE SCHIFF METAL = MN.</b>	80
3.7.1	<i>Introduction</i>	80
3.8	<b>SYNTHESE DES LIGANDS :</b>	81
3.8.1	<i>Le ligand (L1) base de Schiff N, N'- bis-(salicylidéne) bis- (3-aminopropylamine) M=339g/mol.</i>	81
3.8.2	<i>Le ligand (L2) base de Schiff 5,5'-dibromoN, N'- bis-(salicylidéne)bis- (3-aminopropylamine) . M=497g/mol</i>	83
3.8.3	<i>le ligand (L3) base de schiff 5,5'-dichloro n, n'- bis-(salicylidene) bis- (3-aminopropylamine) m= 497 g/mole.</i>	86
3.8.4	<i>Préparation des complexes</i>	88
3.8.5	<i>Conclusion</i>	94
3.8.6	<i>Étude électrochimique des propriétés électrocatalytique de l'interaction entre les complexes de manganèse et l'oxygène moléculaire.</i>	96
3.8.7	<b>ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES PROPRIETES ELECTROCATALYTIQUE DE L'INTERACTION ENTRE LES COMPLEXES DE MANGANESE ET L'OXYGENE MOLECULAIRE DANS DIFFERENTS SOLVANTS (DMF, DMSO) ET ELECTRODES (Au, Pt, CV).</b>	112
3.8.8	<b>L'ETUDE DES COMPLEXES DANS LES CONDITIONS DE LA CATALYSE HOMOGENE</b>	134
<b>4</b>	<b>ÉLECTRODES MODIFIEES PAR DES FILMS POLYPYRROLE ET POLYPYRROLE FONCTIONNALISER INCORPOREES PAR DES MICROPARTICULES DES DIOXYDES DE MANGANESE (MNO<sub>2</sub>)</b>	<b>148</b>
4.1	GENERALITES SUR LES ELECTRODES MODIFIEES ET LES POLYMERES CONDUCTEURS	148
4.2	MODIFICATION DES ELECTRODES PAR UN FILM DE POLYMERE	148
4.2.1	<i>Formation d'un film de polymère par électropolymerisation</i>	149
4.3	LES POLYMERES CONDUCTEURS	149
4.3.1	<i>Mécanisme de l'électropolymerisation</i>	149
4.4	ELECTRODES MODIFIEES PAR DES FILMS DE POLYPYRROLE ET SES DERIVEES :	150
4.5	ÉLECTRODES MODIFIEES PAR INCORPORATION DES ESPECES ELECTROACTIVES DANS DES FILMS DE POLYPYRROLES	151
4.6	ACTUALITE DES ELECTRODES MODIFIEES PAR DES FILMS DE POLYPYRROLE ET LEURS APPLICATION.	152
4.7	ELECTROSYNTHESE	154
4.7.1	<i>électrosynthèse stéréospécifique</i>	154
4.7.2	<i>électrocatalyse</i>	154
4.8	PROPRIETES DE BIOXYDE DE MANGANESE	155
4.9	PROPRIETES CHIMIQUES	155
4.9.1	<i>propriétés électrochimique</i>	156
4.10	REALISATION DES ELECTRODES MODIFIEES PAR DES FILMS POLYPYRROLE ET POLYPYRROLE FONCTIONNALISER INCORPOREES PAR DES MICROPARTICULES DES DIOXYDE DE MANGANESE (MNO <sub>2</sub> )	156
4.10.1	<i>Résultats et discussion</i>	156
4.10.2	<i>Préparation des électrodes modifiées</i>	157
4.10.3	<i>électropolymerisation de pyrrole et de methylpyrrole</i>	157
4.10.4	<i>Formation de film par balayages successifs</i>	159
4.10.5	<i>Formation de film par potentiel contrôle</i>	162
4.11	INCORPORATION DES PARTICULES DE BIOXYDE DE MANGANESE DANS LES FILMS DE POLYMERE	164
4.11.1	<i>Étude de comportement électrochimique de bioxyde de manganèse</i>	164
4.12	TECHNIQUE D'INCORPORATION DE DIOXYDE DE MANGANESE	167
4.12.1	<i>Incorporation par oxydation directe</i>	167

4.12.2	<i>Incorporation en suspension</i> .....	170
<b>5</b>	<b>CONCLUSION GENERAL</b> .....	<b>173</b>

## Liste des figures

Figure 2-1 Réaction générale de formation d'une base de Schiff.....	19
Figure 2-2 Mécanisme de Synthèse d'un ligand base de Schiff.....	19
Figure 2-3 Réaction de synthèse d'un ligand base de Schiff monodentée [12].....	20
Figure 2-4 Réaction de synthèse d'un ligand base de Schiff monodentée [12].....	20
Figure 2-5 Schéma de la réaction de synthèse d'un ligand base de Schiff bidentée .....	21
Figure 2-6 Schéma des donneurs de type NO [17] .....	21
Figure 2-7 Schéma des Complexe de type MN <sub>2</sub> X <sub>2</sub> dérivé du ligand donneur NS.....	22
Figure 2-8 Schéma structurale des ligands bases de Schiff tridentées .....	22
Figure 2-9 Schéma de Demi-unités ligands tridentés (NNO, NNN et NNS)[25,26].....	23
Figure 2-10 Schéma de Synthèse d'une base de Schiff tridentée [27].....	23
Figure 2-11 Réaction de synthèse d'un ligand base de Schiff tridentée [14]. .....	23
Figure 2-12 Donneurs de type N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> asymétrique [13,33,34]. .....	24
Figure 3-1 Réactions modèles des cytochromes P450 en électrocatalyse et catalyse homogène. ....	35
Figure 3-2 Cycle catalytique des complexes Mn(III)-salen.....	36
Figure 3-3 ligands salen poly dentés. ....	37
Figure 3-4 Synthèse du ligand salen.....	37
Figure 3-5 structures des ligands base de Schiff tétradentées (L1, L2 et L3) et leurs complexes de manganèse (III) [Mn(III)L1, Mn(III)L2 et Mn(III)L3] .....	41
Figure 3-6 Mécanisme réactionnel des ligands L1, L2 et L3.....	41
Figure 3-7 Spectre infrarouge du ligand L1 base de Schiff. ....	47
Figure 3-8 Spectre infrarouge du ligand L2 base de Schiff. ....	48
Figure 3-9 Spectre infrarouge du ligand L3 base de Schiff. ....	48
Figure 3-10 Spectre infrarouge du ligand MnL1 base de Schiff. ....	49
Figure 3-11 Spectre infrarouge du ligand MnL2 base de Schiff. ....	50
Figure 3-12 principale bande caractérisation de l'IR pour le ligand MnL3 .....	50
Figure 3-13 Spectre infrarouge du ligand MnL3 base de Schiff.....	50
Figure 3-14 Spectre électronique du ligand 1a (LH) (10 <sup>-4</sup> ) et leur complexe 1b (MnClLH) (10 <sup>-4</sup> ) dans le DMSO... 51	
Figure 3-15 Spectre électronique du ligand 2a (LCl) (10 <sup>-4</sup> ) et leur complexe 2b (MnClLCl) (10 <sup>-4</sup> ) dans le DMSO.. 52	
Figure 3-16 Courbes de voltampérométrie cyclique du complexe Mn (III)-L1 dans Diméthylsulfoxyde ( DMSO)5mL, 10 <sup>-3</sup> M du complexe Mn(III)-L1, 10 <sup>-1</sup> M de tetrabutylammonium perchlorate (TBAP), électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrode de réf .....	56
Figure 3-17 Courbes de voltampérométrie cyclique du complexe Mn (III)-L1 dans Diméthylsulfoxyde ( DMSO)5mL, 10 <sup>-3</sup> M du complexe Mn(III)-L1, 10 <sup>-1</sup> M de tetrabutylammonium perchlorate (TBAP), électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrode de r .....	56
Figure 3-18: Courbes de voltampérométrie cyclique du complexe Mn (III)-L1 dans N,N- Diméthylformamide ( DMF)5mL, 10 <sup>-3</sup> M du complexe Mn(III)-L1, 10 <sup>-1</sup> M de tetrabutylammonium perchlorate (TBAP), électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrod .....	57
Figure 3-19 Courbes de voltampérométrie cyclique du complexe Mn (III)-L1 dans N,N- Diméthylformamide ( DMF)5mL, 10 <sup>-3</sup> M du complexe Mn(III)-L1, 10 <sup>-1</sup> M de tetrabutylammonium perchlorate (TBAP), électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrode d .....	57
Figure 3-20 Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe 1b (10 <sup>-3</sup> M) obtenus dans le DMF et DMSO .....	58
Figure 3-21 Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe 1b (10 <sup>-3</sup> M) obtenus dans le DMF et DMSO. ....	58
Figure 3-22 $ipc = f(v^{1/2})$ ; complexe 1b (10 <sup>-3</sup> M); DMF (10 <sup>-1</sup> M) en TBAP. ....	59

Figure 3-23	$l_{pc} = f(v^{1/2})$ ; complexe 1b (10-3M); DMSO (10-1M) en TBAP	59
Figure 3-24	$l_{pc} = f(v^{1/2})$ ; complexe MnL2 (10-3M); DMF (10-1M) en TBAP	61
Figure 3-25	$l_{pc} = f(v^{1/2})$ ; complexe MnL2 (10-3M); DMSO (10-1M) en TBAP	61
Figure 3-26	$l_{pc} = f(v^{1/2})$ ; complexe MnL3 (10-3M); DMF (10-1M) en TBAP	63
Figure 3-27	$l_{pc} = f(v^{1/2})$ ; complexe 3b (10-3M); DMSO (10-1M) en TBAP	64
Figure 3-28	Spectre infrarouge du ligand L3 base de Schiff	87
Figure 3-29	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, élec.	97
Figure 3-30	variation de pic cathodique( $l_{pc}$ ) en fonction de la racine carré de vitesse de balayage du complexe Mn (II)-L1, complexe 10-3M dans acétonitrile (AN), 10-1M en TBAP, 10-2 de 1-méthylimidazole à différentes vitesses de balayage avec une électrode de trava	98
Figure 3-31	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 r.	99
Figure 3-32	variation de pic cathodique( $l_{pc}$ ) en fonction de la racine carré de vitesse de balayage du complexe Mn (II)-L1, complexe 10-3M dans acétonitrile (AN), 10-1M en TBAP, 10-2 de 1-méthylimidazole à différentes vitesses de balayage avec une électrode de trava	99
Figure 3-33	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 ©	100
Figure 3-34	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, élec.	101
Figure 3-35	variation de pic cathodique ( $l_{pc}$ ) en fonction de la racine carré de vitesse de balayage du complexe Mn (II)-L2, complexe 10-3M dans acétonitrile (AN), 10-1M en TBAP à différentes vitesses de balayage avec une électrode de travail CV (dia = 3mm)	102
Figure 3-36	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	103
Figure 3-37	variation de pic cathodique ( $l_{pc}$ ) en fonction de la racine carré de vitesse de balayage du complexe Mn (II)-L2, complexe 10-3M dans acétonitrile (AN), 10-1M en TBAP, 1-méthylimidazole à différentes vitesses de balayage avec une électrode de travail CV (.....)	103
Figure 3-38	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 10-1 de l'anhydride benzoïque, électrode de travail est le carbone vitreux (C.....)	105
Figure 3-39	variation de pic cathodique( $l_{pc}$ ) en fonction de la racine carré de vitesse de balayage du complexe Mn (II)-L2, complexe+ 1-méthyleimidazole 2.10-2 M + Anhydride benzoïque 10-1 M dans AN 10-1M en TBAP à différentes vitesses de balayage avec une électrode	105
Figure 3-40	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	107
Figure 3-41	variation de pic cathodique ( $l_{pc}$ ) en fonction de la racine carré de vitesse de balayage du complexe Mn (II)-L3 dans AN, 10-1M en TBAP à différentes vitesses de balayage avec une électrode de travail CV (dia = 3mm ) et une électrode de référence Ag / Ag	107
Figure 3-42	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	108



Figure 3-43 variation de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la racine carré de vitesse de balayage du complexe Mn (II)-L3, complexe 10-3M dans acétonitrile (AN), 10-1M en TBAP, 1-méthylimidazole à différentes vitesses de balayage avec une électrode de travail CV (dia.....)	109
Figure 3-44: Voltampérométrie cyclique du complexe Mn (II)-L3 dans acétonitrile 5mL, 10-3 M du complexe Mn(II)-L3, 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.....	110
Figure 3-45 variation de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la racine carré de vitesse de balayage du complexe Mn (II)-L3, complexe+ 1-méthyleimidazole 2.10-2 M + Anhydride benzoïque 10-1 M dans AN 10-1M en TBAP à différentes vitesses de balayage avec une électrode .....	110
Figure 3-46 Courbe de voltampérométrie cyclique sur l'électrode de Pt (dia. = 6 mm) dans une solution DMSO 0,1 M en TBAP à $v = 100$ mV/s, sous N <sub>2</sub> .....	113
Figure 3-47 Courbe de voltampérométrie cyclique de complexe Mn (III)-Cl L2 10-3M sur l'électrode de CV (dia = 3 mm) dans une solution DMSO 10-1M en TBAP à $v=100$ mV/s, sous N <sub>2</sub> (Electrode de référence (Ag/Ag+ 10-2 M)) : (a) région anodique (positif) ; (b) région cathod.....	114
Figure 3-48 Courbes de voltampérométrie cyclique pour le complexe Mn (III)-Cl L2 10-3 M dans DMF 10-1 M en TBAP sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de balayage sur une électrode de CV (Electrode de référence Ag/Ag+ (10 <sup>-2</sup> M)). .....	114
Figure 3-49 Courbes de voltampérométrie cyclique pour le complexe Mn (III)-Cl L2 10-3M dans DMF 10-1 M en TBAP sous atmosphère d'azote et d'oxygène à différentes vitesses de balayage sur l' électrode de CV (Electrode de référence Ag/Ag+ (10-2M)). .....	115
Figure 3-50 Courbes de voltampérométrie cyclique pour le complexe Mn (III)-Cl L2 10-3M dans DMF 10-1 M en TBAP sous atmosphère d'azote et d'oxygène, à différentes vitesses de balayage (100, 25, 5 )mV/s et à différentes électrodes de travail (Au, Pt, CV) (Electrode.....	115
Figure 3-51 Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10-3M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de CV (dia. = 3mm) (Electrode de référence Ag/Ag+ (10-2M)). .....	116
Figure 3-52 Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10-3M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de CV (dia. = 3mm) (Electrode de référence Ag/Ag+ (10-2M)). .....	116
Figure 3-53 Cycle catalytique d'époxydation d'une oléfine en présence de l'oxygène moléculaire électrocatalysé par un complexes Mn (III)-salen [51] .....	134
Figure 3-54 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10-3 M, TBAP 0.1 M dans DMF sur l'électrode de CV (dia = 3mm). .....	136
Figure 3-55 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10-3 M, TBAP 0.1 M dans DMF, 10-2 M 1-méthylimidazole Sur l' électrode de CV (dia = 3mm). .....	136
Figure 3-56 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10-3 M, TBAP 0.1 M dans, DMF, 2.10-2 M 1-méthylimidazole, 10-1 M anhydride benzoïque sur l'électrode de CV (dia = 3mm). .....	137
Figure 3-57 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10-3 M, TBAP 0.1 M dans DMSO sur l'électrode de CV ( dia = 3mm). .....	138
Figure 3-58 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10-3 M, TBAP 0.1 M dans DMSO, 2. 10-2 M 1-méthylimidazole sur l'électrode de CV (dia = 3mm) .....	138
Figure 3-59 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10-3 M, TBAP 0.1 M dans, CH <sub>3</sub> CN 10-2 M, 10-2 M 2. 1-méthylimidazole, 10-1 M anhydride benzoïque sur l'électrode de CV (dia = 3mm). .....	139
Figure 3-60 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10-3 M, TBAP 0.1 M dans DMF sur l'électrode de Au (dia = 3mm) .....	140
Figure 3-61 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10-3 M, TBAP 0.1 M dans DMF, 2. 10-2 M 1-méthylimidazole, sur l'électrode de Au (dia = 3mm). .....	140

Figure 3-62 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10 <sup>-3</sup> M, TBAP 0.1 M dans, DMF, 10 <sup>-2</sup> M de 1-méthylimidazole, 2.10 <sup>-1</sup> M, 10 <sup>-1</sup> M anhydride benzoïque, sur l'électrode de Au (dia = 3mm). .....	141
Figure 3-63 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10 <sup>-3</sup> M, TBAP 0.1 M dans DMSO, sur l'électrode de Au (dia = 3mm). .....	141
Figure 3-64 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10 <sup>-3</sup> M, TBAP 0.1 M dans CH <sub>3</sub> CN 10 <sup>-2</sup> M, 2.10 <sup>-2</sup> M 1-méthylimidazole, sur l'électrode de Au (dia = 3mm). .....	142
Figure 3-65 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10 <sup>-3</sup> M, TBAP 0.1 M dans, DMSO, 2.10 <sup>-2</sup> M de 1-méthylimidazole, 10 <sup>-1</sup> M anhydride benzoïque sur l'éle .....	142
Figure 3-66 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10 <sup>-3</sup> M, TBAP 0.1 M dans DMF sur l'électrode de Pt (dia. = 6mm). .....	143
Figure 3-67 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10 <sup>-3</sup> M, TBAP 0.1 M dans DMF, sur l'électrode de Pt (dia = 6mm). .....	144
Figure 3-68 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10 <sup>-3</sup> M, TBAP 0.1 M dans, DMF, 2.10 <sup>-2</sup> M de 1-méthylimidazole, 10 <sup>-1</sup> M anhydride benzoïque sur l'électrode de Pt (dia. = 6mm). .....	144
Figure 3-69 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10 <sup>-3</sup> M, TBAP 0.1 M dans DMSO sur l'électrode de Pt (dia = 6mm). .....	145
Figure 3-70 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10 <sup>-3</sup> M, TBAP 0.1 M dans DMSO, 2. 10 <sup>-2</sup> M 1-méthylimidazole sur l'électrode de Pt (dia = 6mm). .....	145
Figure 3-71 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10 <sup>-3</sup> M, TBAP 0.1 M dans, DMSO, 2. 10 <sup>-2</sup> M de 1-méthylimidazole, 10 <sup>-1</sup> M anhydride benzoïque sur l'électrode de Pt (dia = 6mm). .....	146
Figure 4-1 Mécanisme d'électropolymérisation des hétérocycles pentagonaux[12]. .....	150
Figure 4-2 Electropolymérisation des monomères A et B par balayage successifs sur électrode de carbone vitreux ( $\varnothing=3\text{mm}$ ) dans une solution d'acétonitrile 0.1 M en TBAP .....	160
Figure 4-3 Courbe de voltampérométrie cyclique de l'électrode de carbone vitreux ( $\Phi=3\text{mm}$ ) modifiée par un film de polymère tracées après transfert de l'électrode dans un électrolyte ne contenant pas le monomère ; $v=5\text{ mV/s}$ ; (A) électrode modifiée par poly A; (B) éléEffet de la vitesse de balayage sur l'épaisseur de film.....	161
Figure 4-4 Effet du pH sur le potentiel 'oxydation de Mn <sup>2+</sup> en MnO <sub>2</sub> sur une.....	165
Figure 4-5 Les quatre techniques d'incorporation de MnO <sub>2</sub> .....	167

## Liste des Tableau

Table 3-1 Rendements en ligands salen .....	39
Table 3-2 Rendements en complexes Mn(III)-salen.....	39
Table 3-3 Principales caractéristiques de différents produits synthétisés .....	46
Table 3-4 principale bande caractérisation de l'IR pour le ligand L1.....	47
Table 3-5 principale bande caractérisation de l'IR pour le ligand L2.....	47
Table 3-6 principale bande caractérisation de l'IR pour le ligand L3 .....	48
Table 3-7 principale bande caractérisation de l'IR pour le ligand MnL1. ....	49
Table 3-8 principale bande caractérisation de l'IR pour le ligand MnL2. ....	49
Table 3-9 Quelques caractéristiques électrochimiques du MnL2 (10-3M) obtenus dans le DMF .....	60
Table 3-10 Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe MnL2 (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO.....	60
Table 3-11 Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe MnL3 (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO.....	62
Table 3-12 Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe MnL3 (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO.....	63
Table 3-13 Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe MnL1 (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO .Addition de 1-méthylimidazole (10-2M).....	64
Table 3-14 Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe MnL1 (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO .Addition de 1-méthylimidazole (10-2M).....	66
Table 3-15 Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe MnL2 (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO .Addition de 1-méthylimidazole (10-2M).....	68
Table 3-16 Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe MnL2 (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO .Addition de 1-méthylimidazole (10-2M).....	68
Table 3-17 Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe MnL3 (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO .Addition de 1-méthylimidazole (10-2M).....	70
Table 3-18 Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe 3b (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO .Addition de 1-méthylimidazole (10-2M).....	70
Table 3-19 Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe 1b (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO, addition de 1-méthylimidazole (10-2M), addition de l'anhydride benzoïque (10-1M).....	72
Table 3-20 Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe 1b (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO, addition de 1-méthylimidazole (10-2M), addition de l'anhydride benzoïque (10-1M).....	73
Table 3-21 Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe 2b (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO, addition de 1-méthylimidazole (10-2M), addition de l'anhydride benzoïque (10-1M).....	75
Table 3-22 Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe 2b (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO, addition de 1-méthylimidazole (10-2M), addition de l'anhydride benzoïque (10-1M).....	75
Table 3-23 Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe 3b (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO. Addition de 1-méthylimidazole (10-2M). Addition d'anhydride benzoïque (10-1M).....	78
Table 3-24 Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe 3b (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO, addition de 1-méthylimidazole (10-2M), addition de l'anhydride benzoïque (10-1M).....	79
Table 3-25 Principales bandes caractéristiques de l'IR pour le ligand L1. ....	82
Table 3-26 Principales bandes d'absorption de l'IR attribuées au le ligand L3. ....	86
Table 3-27 Principales bandes caractéristiques de l'IR attribuées au complexe Mn (III) Cl- L2.....	91
Table 3-28 Principales bandes caractéristiques de l'IR attribuées au complexe Mn(II) L3 .....	93
Table 3-29 valeurs numériques de $\nu_{max}$ , Absorbance (A) et $\epsilon_{max}$ pour le complexe Mn (II)-L3 base des schiff et leur ligand correspond L3. ....	94
Table 3-30 Caractéristiques spectrales du ligand L1 et le complexe Mn (III)-ClL1. ....	95
Table 3-31 Caractéristiques electrochimiques du complexe Mn(II)-L1 à différentes vitesses de balayage .....	98

Table 3-32Caractéristiques du complexe Mn (II)-L1 10-3M + 1-méthyleimidazole 2.10-2 M dans AN 10-1M en TBAP à différentes vitesses de balayage .....	100
Table 3-33Caractéristiques électrochimique du complexe Mn (II)- L1 10-3M + 1-méthyleimidazole 2.10-2 M + anhydride benzoïque.....	101
Table 3-34Caractéristiques électrochimique du complexe Mn(II)-L1 10-3M.....	102
Table 3-35Caractéristiques du complexe Mn (II)-L2 10-3M + 1-méthyleimidazole 2.10-2 M dans AN 10-1M 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).....	104
Table 3-36Caractéristiques du complexe Mn (II)-L2 10-3M + 1-méthyleimidazole 2.10-2 M + Anhydride benzoïque 10-1 M dans AN 10-1M en TBAP à différentes vitesses de balayage) .....	106
Table 3-37Caractéristiques du complexe Mn (II)-L3 10-3M + dans AN 10-1M en TBAP à différentes vitesses de balayage.....	108
Table 3-3844Caractéristiques du complexe Mn (II)-L3 10-3M + 1-méthyleimidazole 2.10-2 M dans AN 10-1M en TBAP à différentes vitesses de balayage . .....	109
Table 3-39Caractéristiques du complexe Mn (II)-L2 10-3M + 1-méthyleimidazole 2.10-2 M + Anhydride benzoïque 10-1 M dans AN 10-1M en TBAP à différentes vitesses de balayage avec une électrode de travail CV (dia = 3mm ) et une électrode de référence Ag / Ag + (10-2.....	111
Table 3-40Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10 -3M .....	118
Table 3-41Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10 -3M dans différents solvants.....	119
Table 3-42Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10 -3M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage s.....	120
Table 3-43Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10 -3M+1-méthyle imidazole .....	122
Table 3-44Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10 -3M+ 1-méthyleimidazole 10-2M dans différents solvants à différentes .....	123
Table 3-45Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10 -3M+1-méthyle imidazole).....	124
Table 3-46Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10 -3M +1-méthyleimidazole 10-2M	125
Table 3-47Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10-3 M +1-méthyle imidazole 2.10-2 M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de Au (dia =3mm)	126
Table 3-48Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10 -3M +1-méthyleimidazole 10-2M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de Au (dia = 3mm) (Electrode de référence Ag / Ag + (10-2 M)).....	127
Table 3-49: Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10-3M+ 1-méthyleimidazole 2.10-2 M + Anhydride benzoïque 10-1 M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de CV (dia. =3mm) (Electrode de référence Ag/Ag+ .....	128
Table 3-50Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10 -3M + 1-méthyleimidazole 10-2M + anhydride benzoïque 10 -1M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de CV (dia. = 3mm) (Electrode de référence Ag / Ag.....	129
Table 3-51Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10-3M+ 1-méthyleimidazole 2.10-2 M + Anhydride benzoïque (10-1 M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de Pt (dia. = 6mm) (Electrode de référence Ag/Ag+ ( .....	130
Table 3-52Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10 -3M + 1-méthyleimidazole10-2M + anhydride benzoïque 10 -1M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de travail Pt (dia = 6mm) (Electrode de référence : .....	131
Table 3-53Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10-3M + 1-méthyleimidazole 2.10-2 M+ Anhydride benzoïque 10-1 M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de Au (dia = 3mm) (Electrode de référence Ag/Ag+ (1.....	132
Table 3-54Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10 -3M + 1-méthyleimidazole 10-2M + anhydride benzoïque 10 -1M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de travail Au (dia = 3mm) (Electrode de référence A .....	133
Table 4-1Effet de la vitesse de balayage sur le potentiel de pied de la vague.....	159

<i>Table 4-2</i> Effet de la vitesse de balayage sur l'épaisseur du film de poly A.....	161
<i>Table 4-3</i> Effet de la vitesse de balayage sur l'épaisseur de film de polyméthylpyrrole.....	161
<i>Table 4-4</i> Effet de la charge électrique sur l'épaisseur de film de polypyrrole.....	163
<i>Table 4-5</i> Effet de la charge électrique sur l'épaisseur de film de polyméthyl-pyrrole.....	163
<i>Table 4-6</i> Variation de l'épaisseur de film de polymère en fonction de la charge passée. ....	163

## 1 INTRODUCTION GENERALE

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. Asuscité 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] dérivants de cytochrome p-450 possèdent une activité très élevée vis-à-vis des réactions oxydation dans le corps humain. À 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 et le Cobalt. Aussi, une étude électrochimique de ces complexes est également envisagé pour la détermination des 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 des espèces métalloxo ( $Mn^V=O$ ). En outre, nous tenterons d'examiner le rôle de la fonction NH existante dans les molécules des complexes si 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, suivie 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. En fin une présentation bibliographique sur les systèmes cytochrome P-450.

Le second chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation des ligands et complexes base de Schiff pentadentates ainsi nous exposerons les résultats de l'étude électrochimique des ces complexes, en suite une étude électrochimique des complexes des manganèses en présence de l'oxygène moléculaire en vue de déduire les propriétés electrocatalytiques d'oxydation de ce type de complexes en attendant de réaliser les électrolyses préparatifs.

L'emploi des électrodes modifiées comme outil de synthèse a enregistré un élan considérable au cours des deux dernières décennies en donnant une impulsion non négligeable à l'électro catalyse qui n'a pas cessé de se développer depuis les années 80 date à laquelle des polymères conducteurs ont été mis en évidence par Diaz et collaborateurs.

Dans ce travail, nous nous intéressons à la modification de l'électrode de carbone vitreux par un film de poly pyrrole ou poly (méthylpyrrole) en y électrodéposant des particules de dioxyde de manganèse en vue de l'utiliser comme anode pour oxyder des alcools primaires et secondaires.

Les avantages de l'emploi de ces matériaux d'électrode appelés communément électrodes modifiées et notées (EM) offrent la possibilité de réaliser de la catalyse hétérogène permettant l'utilisation de faibles concentrations en catalyseur et facilitant la séparation des produits de la réaction du catalyseur lui-même. Ceci a comme effet d'augmenter de façon sensible la durée de vie du catalyseur (élévation du Turnover) et ce, par élimination d'interactions d'espèces oxydant-oxydant conduisant aux réactions de dégradations oxydatives qui minimisent fortement la durée de vie de catalyseur particulièrement en catalyse homogène.

Quant à notre modeste contribution, nous nous contenterons d'étudier la première étape citée précédemment qui concerne seulement la préparation et la caractérisation des électrodes par voltampérométrie cyclique, coulométrie et la spectroscopie d'absorption atomique.

Dans un troisième chapitre est scindé en deux parties :

La partie A : consiste à une mise au point bibliographique non exhaustive sur les techniques d'élaboration des EM et sur les polymères conducteurs.

La partie B présente des généralités sur les dioxydes de manganèse.

Enfin, le quatrième chapitre dans lequel nous présentons une étude électrochimique et spectroscopique pour la réalisation d'une nouvelle électrode modifiée obtenue par dépôt d'un film de polypyrrole (ou méthyl-pyrrole) dans lequel sont incorporées des particules de  $\text{MnO}_2$  électrogénérée par oxydation directe des ions de  $\text{Mn}^{2+}$ . Et en suspension des particules de  $\text{MnO}_2$  naturelles ou synthétiques. En fin on termine par une conclusion générale.



# **CHAPITRE I.**

**Revue bibliographique sur  
les complexes de métaux de  
transition (Mn) dérivés des  
bases de Schiff poly dentés et  
de leurs applications**

## 2 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION (MN) DERIVES DES BASES DE SCHIFF POLY DENTEE ET DE LEURS APPLICATIONS

### I.1 Introduction

Les complexes de Manganèse est une classe de composés chélatants couramment étudiés en chimie de coordination. En effet, cette diverse exploitation revient à deux facteurs essentiels à savoir la simplicité de leurs synthèses et la diversité des applications.

La catalyse biomimétique est l'une des applications les plus intéressantes dans ce domaine de recherche et ce en raison des similitudes structurales avec les cytochromes p450 [1]. Ces propriétés sont à l'origine de nombreux travaux de recherche axés autour de la modélisation des réactions biochimiques conduisant à la production de molécules d'importance industrielle, entre autres l'oxydation et l'hydrogénation catalytique des oléfines et des alcools respectivement. Les complexes à base des porphyrines et des ligands de Schiff sont les deux modèles largement impliqués en l'étude des mécanismes réactionnels [2].

On abordera dans ce chapitre une étude théorique mettant l'accent principalement sur la caractérisation électrochimique des complexes de Manganèse (III) –bases de Schiff multi dentées ainsi que leurs applications en électrocatalyse

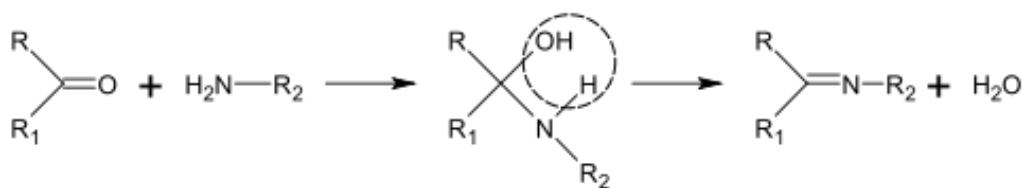
### I.2 Généralités

#### I.2.1 Qu'est ce qu'un ligand base de Schiff

Un ligand est toute espèce liée à l'ion central d'un complexe. Il possède un ou plusieurs doublets électriques pouvant être engagés dans une liaison. Si le ligand est lié à l'ion central par une seule liaison on dit qu'il est mono denté et dans le cas contraire, il est dit poly denté (bidenté, tridenté, ... etc.).

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 permettant d'attaquer facilement les centres actifs de faible densité électronique, tels que l'atome de carbone du groupement carbonyles et les ions des métaux de transitions Mn, Ni, Co...etc. [3]. 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.

Les premières synthèses de ce type de composés (imine) furent initiées par Hugo Schiff en 1864 [4]. Ils sont obtenus par la réaction de condensation d'une amine primaire avec un aldéhyde ou une cétone comme est montré sur le schéma réactionnel suivant :



$R_1$  et  $R_2 = H$ , alkyle, aryle ;  $R =$  alkyle, aryle, OH, NHR, OR.

Figure 2-1 Réaction générale de formation d'une base de Schiff.

On note dans cette réaction que l'élimination de l'eau est nécessaire pour contourner d'éventuelle réaction d'auto catalyse et déplacer ainsi l'équilibre vers la formation de la fonction iminique en utilisant l'éthanol absolu comme solvant. L'élimination de l'eau peut être réalisée en utilisant des tamis moléculaires ou des solvants déshydratants comme l'orthosilicate de tétraméthyle ou l'orthoformiate de triméthyle[8][9]. En 2004, Chakraborti et coll[10] démontrèrent que l'efficacité de ces solvants dépend de l'utilisation de composés carbonylés électrophiles et d'amines nucléophiles très fortes[6,7]. Il a été proposé comme voie alternative l'utilisation de substances fonctionnant comme des acides de Lewis ou de Bronsted-Lowry pour activer d'une part, le groupement carbonyle des aldéhydes, catalyser l'attaque nucléophile par les amines et, d'autre part, éliminer l'eau résiduelle[10].

Les acides couramment utilisés pour la synthèse des bases de Schiff sont :  $ZnCl_2$ ,  $TiCl_4$ ,  $Al_2O_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NH_4CO_3$ ,  $MgSO_4$ ,  $Mg(ClO_4)_2$ ,  $H_3CCOOH$ ,  $P_2O_5/Al_2O_3$ ,  $HCl$ . Au cours des deux dernières décennies, un nombre important d'innovations et de nouvelles techniques de synthèse ont été développées, parmi celles-ci, citons l'utilisation des irradiations aux microondes[10][11]. Le mécanisme réactionnel postulé est représenté sur le schéma suivant :

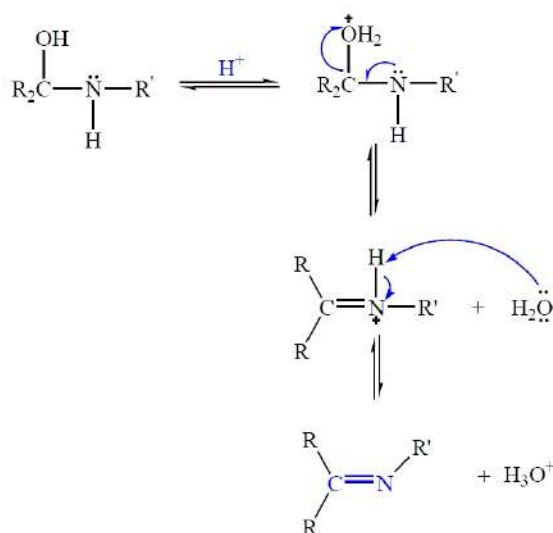


Figure 2-2 Mécanisme de Synthèse d'un ligand base de Schiff

La première étape dans cette réaction est une attaque nucléophile d'atome d'azote d'amine sur le carbone carbonyle, conduisant à la formation d'un intermédiaire instable carbinolamine. La réaction peut s'inverser aux produits de départ, or quand on élimine le

groupe hydroxyle, la liaison C=N est formée et le produit s'appelle imine. Beaucoup de facteurs affectent la réaction de condensation tels que le pH de la solution et les effets stériques et électroniques des composé carbonyle et d'amine. Généralement les aldéhydes réagissent plus rapidement que les cétones dans les réactions de condensation.

### 1.2.2 Classification des ligands bases de Schiff

La classification des bases de Schiff est essentiellement fondée sur deux aspects : la denticité (nombre de sites coordinateurs) et le type d'atomes donneurs. La majorité des bases de Schiff impliquées comme ligands ont pour atomes donneurs un ou plusieurs atomes d'azote et d'oxygène. Il existe aussi des donneurs mixtes dans lesquels sont impliqués d'autres atomes tels que le phosphore et le soufre, pour cela on a les mono, bi, tri, tétra, penta.... dentés.

### 1.2.3 Exemple des ligands bases de Schiff monodentées:

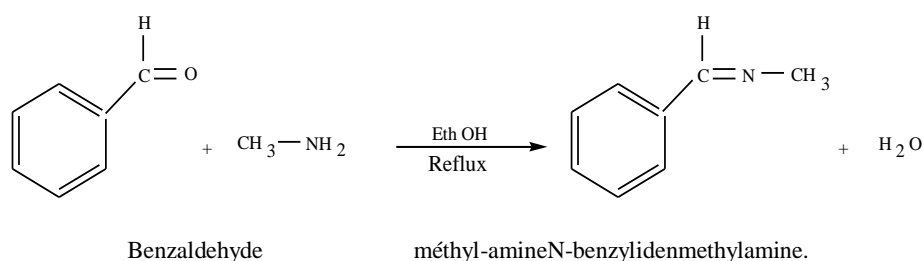


Figure 2-3 Réaction de synthèse d'un ligand base de Schiff monodentée [12]

Il n'y a que quelques exemples dans la littérature des complexes de ligands à bases de Schiff monodentées. L'un d'entre eux concerne la base de Schiff PhCH=NMe qui agit comme un ligand monodenté avec le palladium [13]. Un autre exemple est celui du composé Ph<sub>3</sub>P=CHC(=NPh)Ph avec le nickel (38).

Il existe aussi certaines bases qui se comportent comme des ligands monodentés alors qu'elles possèdent plusieurs atomes donneurs. C'est le cas avec les thiosemicarbazones qui pourraient être monodentées (**a**) ou bidentées (**b**, **c**) selon leur configuration comme montré sur le schéma suivant :

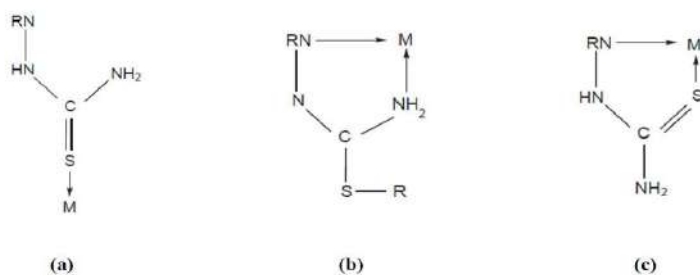


Figure 2-4 Réaction de synthèse d'un ligand base de Schiff monodentée [12]

## 1.2.4 Exemple des ligands bases de Schiff bidentée[16]

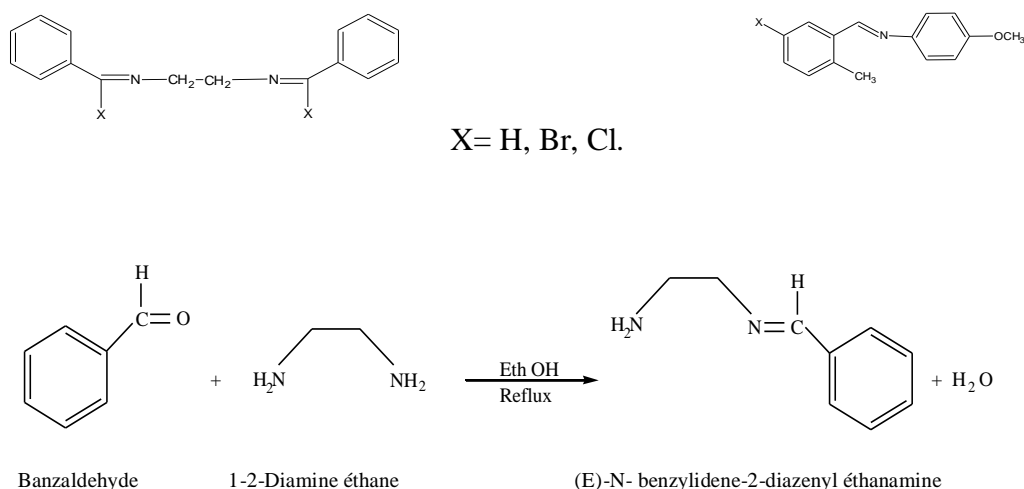


Figure 2-5 Schéma de la réaction de synthèse d'un ligand base de Schiff bidentée

Les bases de Schiff contenant deux atomes d'azote (NN) peuvent être obtenues soit par condensation de dialdéhydes ou dicétones avec une amine dans un rapport molaire de 1 : 2 ; soit par la réaction des diamines avec des aldéhydes ou des cétones dans le même rapport que précédemment [13]. En revanche, les bases de Schiff contenant des donneurs (N et O) sont généralement préparées par la réaction de condensation des salicyaldéhydes ou de l'ortho-hydroxyacétophénone substitués, en présence d'une monoamine, dans un rapport molaire de 1:1.

1. Un exemple de ce type de ligand est illustré sur le schéma suivant :

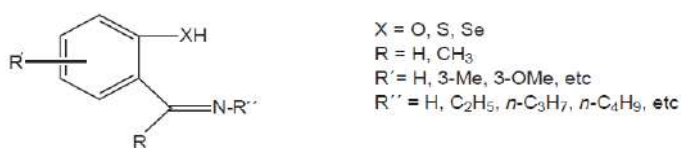


Figure 2-6 Schéma des donneurs de type NO [17]

En variant les substituants sur le cycle aromatique (R') et / ou ceux de l'atome de carbone (ou d'azote) du groupement azométhine (R, R''), un grand nombre de ligands bidentés (NO) ayant pour formule brute R'CH(OH)(CR=NR'') a été préparé. Les complexes obtenus à partir de ces ligands présentent des géométries variables autour de l'ion métallique selon la nature des substituants [18,19].

## 1.2.5 . Donneurs de type NS(ou Se).

Les ligands bidentés portant des atomes donneurs de type NS (ou Se) peuvent être préparés à partir du 2-formyl-thio (ou sélénio) -phénol (ou ses dérivés) ou des thio (ou

séleño) -aldéhydes hétérocycliques et de différentes monoamines (ou leurs dérivées)[20]. Un exemple de ce type de ligand est montré sur le schéma suivant :

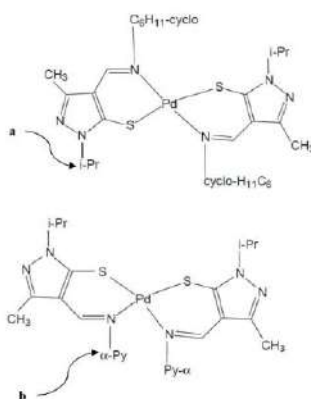


Figure 2-7 Schéma des Complexes de type  $MN_2X_2$  dérivé du ligand donneur NS.

Dans ce type de complexes  $MN_2X_2$  ( $X=S, Se$ ), la géométrie tétraédrique est la plus stable. Celle-ci est assurée par l'augmentation de l'encombrement stérique provenant des substituants liés à l'atome d'azote. La contrainte stérique qui en résulte est en faveur de cette géométrie. Il a été constaté que le remplacement du groupement volumineux ( $C_6H_{11}$ -cyclo) par le groupement N-py- $\alpha$  (**Figure I.7**) conduira à une distorsion tétraédrique du complexe, ce qui favoriserait l'adoption d'une configuration *cis* planaire comme montré sur le schéma précédent[20–22].

### 1.2.6 Exemple des ligands bases de Schiff tridentées :

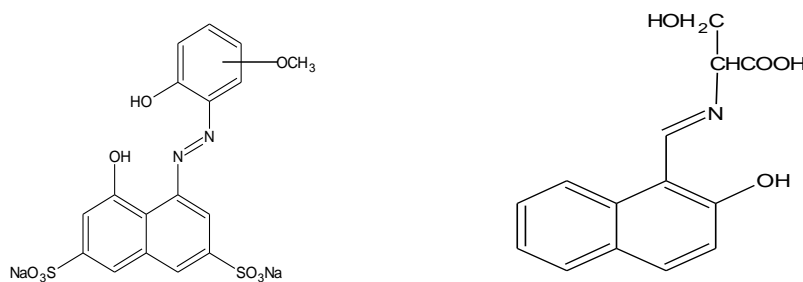


Figure 2-8 Schéma structurale des ligands bases de Schiff tridentées

#### a) Donneurs de type NNO.

Obtenus par la réaction de condensation de deux molécules d'un précurseur carbonyle et une molécule de diamine. Ces ligands sont connus couramment par demi-unités ligands. Quelques exemples de ces ligands tridentés sont représentés sur le schéma suivant :

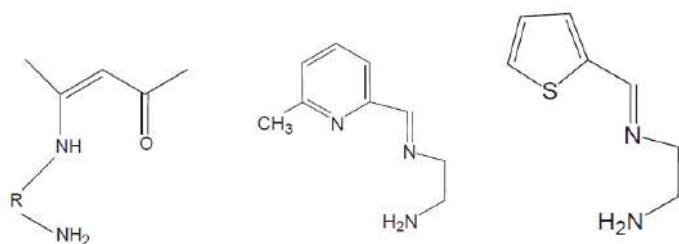


Figure 2-9 Schéma de Demi-unités ligands tridentés (NNO, NNN et NNS)[25,26]

Ces différents demi-unités ligands peuvent être utilisées comme des ligands tridentés ou précurseurs pour la préparation des bases de Schiff tétradentées asymétriques et héptadentées et ce par la réaction de condensation de leurs groupes amino libre (NH<sub>2</sub>) avec une variété de réactifs possédant un groupement carbonyle comme le montre le schéma suivant :

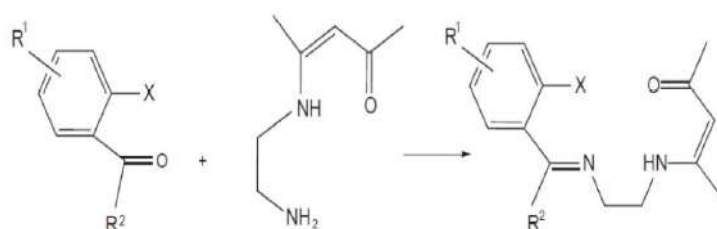


Figure 2-10 Schéma de Synthèse d'une base de Schiff tridentée [27]

### 2.1.1 Exemple des ligands bases de Schiff tétradentées:

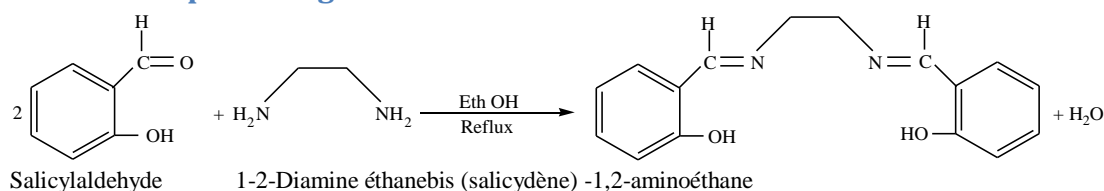
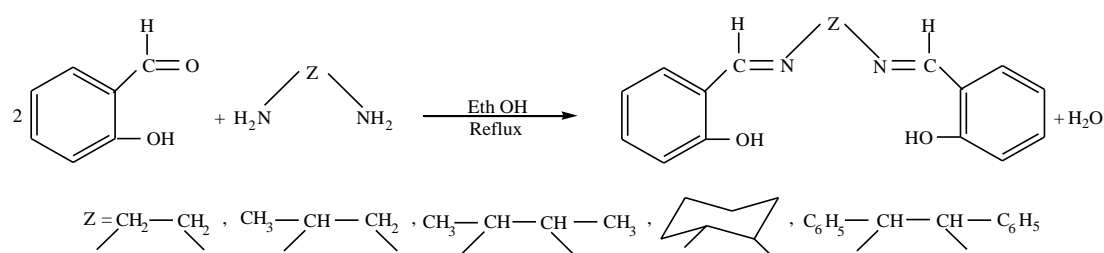


Figure 2-11 Réaction de synthèse d'un ligand base de Schiff tridentée [14].

Ce ligand Salen est obtenu avec un très bon rendement Gulotti et coll. [15] ont aussi synthétisé différent ligand du type salen et ses dérivés.



### 2.1.1.1 . Donneurs de type NO et NN symétriques

Les bases de Schiff symétriques de type  $N_2O_2$  sont les plus couramment étudiées, en particulier les ligands acen (N,N-éthylènebis(acétylacétonylidimine)) et salen (N,N'-bis(salicylidène) éthylènediamine)

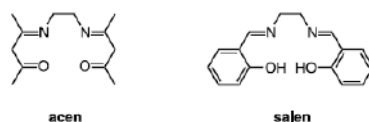


Figure 2-12 Donneurs de type  $N_2O_2$  asymétrique [13,33,34].

Ces deux donneurs élémentaires ont une forte tendance à adopter une géométrie plane en raison de la délocalisation des électrons  $\pi$  sur l'ensemble de la molécule. Cependant, des déviations à la planéité, pour donner des conformations « parapluie » sont souvent observées avec les complexes penta et hexadentés.

Ces conformations non-planes peuvent être attribuées aux interactions des bases de Schiff tétradentées avec les ligands axiaux. Ces distorsions sont d'autant plus importantes que le ligand axial est volumineux [34].

Sur la base de ces diverses constatations une variété de structures différemment substituées ont été synthétisées. Le tableau 1.1 regroupe quelques exemples de bases de Schiff tétradentées asymétriques.

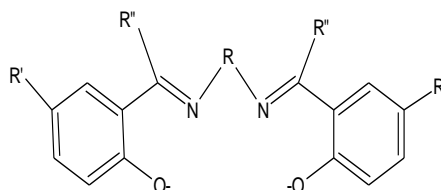
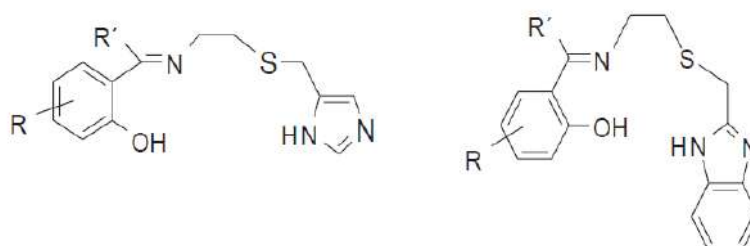


Tableau 1.1. Donneurs de type  $N_2O_2$  asymétriques.

R	R'	R''	Références
$(CH_2)_2$	H	H	40
$(CH_2)_2$	H	H	59
$(CH_2)_2$	3-MeO	H	59

### 2.1.1.2 Donneurs de type NS et NOS.

les bases de Schiff contenant un cycle imidazole, car ces ligands pourraient mimer les propriétés de certaines enzymes métalliques comme les cytochromes P450 [21,35]. Une série de bases de Schiff tétradentées asymétriques de type  $N_2OS$ , contenant à la fois les deux fonctions imidazole et thioéther, a été préparées. Quelques exemples sont représentés sur le schéma suivant :



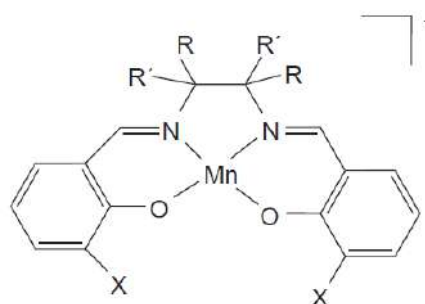


<b>R</b>	H	5-Br	3-NO <sub>2</sub>	5-NO <sub>2</sub>	5-Cl	3,5-Cl <sub>2</sub>	H	5-Me
<b>R'</b>	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

Figure I. 1 : Schéma 1.12. Exemples de bases de Schiff tétradentées de type NS et NOS.

### 2.1.2 Bases de Schiff tétradentées chirales.

En 1990 Jacobsen a montré l'efficacité des complexes de manganèse (III) des ligands salen chiraux utilisés comme catalyseurs dans la réaction d'époxydation énantiosélective des oléfines [38]. La structure générale de ces catalyseurs est représentée sur le schéma suivant :

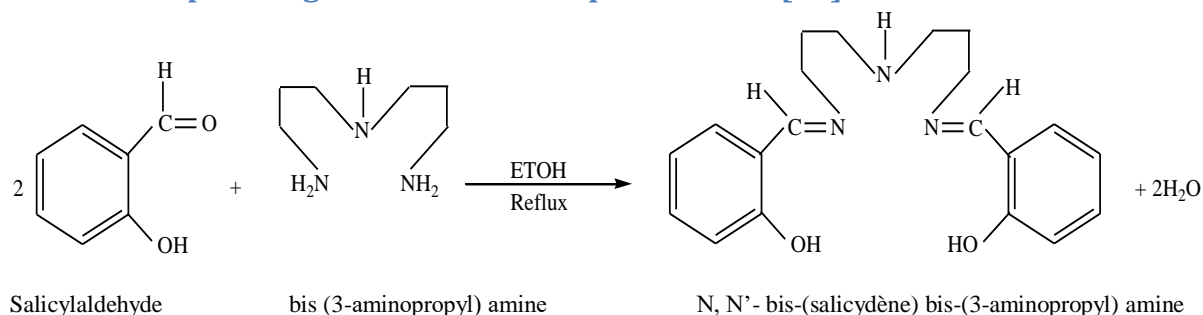


<b>R</b>	Ph	H	H
<b>R'</b>	H	Ph	Ph
<b>X</b>	H	H	t <sub>Bu</sub>

Figure I. 2 : Schéma 1.13. Structures de quelques complexes de manganèse (III) chiraux développés par Jacobsen.

Les bases de Schiff tétradentées asymétriques chirales possédant deux dérivés salicyaldéhydes différents ou une combinaison des demi-unités salicyaldéhyde - acétylacétone se préparent selon des protocoles spécifiques. La réaction se réalise en deux étapes. La première conduira à la synthèse de la demi-unité ligand chirale, qui jouera alors le rôle d'intermédiaire réactionnel. Dans la seconde étape, ce dernier réagit ensuite avec une deuxième demi-unité ligand choisie pour former la base de Schiff chirale envisagée. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de bien contrôler les propriétés stériques et électroniques de la base et, par conséquent, de maximiser les performances du catalyseur [39–41].

### 2.1.3 Exemple de ligand base de Schiff pentadentée [16]:



Les ligands Pentadentés sont des agents de chélatants multidentés relativement peu étudiés [66]. Depuis l'apparition des ligands bases de Schiff les modèles structuraux connus sont des ligands avec inclure linéaire, de chaîne ouverte(1), une chaîne jointe où la bifurcation se produit à l'atome de distributeur(2), un ligand macrocyclique à ce qui est joint avec une chaîne latérale contenant un cinquième atome de distribution (3), un ligand macrocyclique avec les cinq atomes donateurs sont dans l'anneau[44,45] (4), et un ligand macrocyclique[46] (5) avec l'un des atomes donateur est dans le centre.

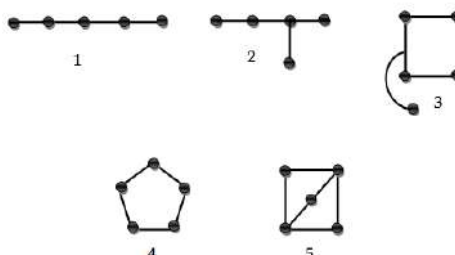


Figure I. 3 : Figure 15: Les différents types de ligands pentadentés.

Les ligands pentadentés linéaire à chaîne ouverte ont été décrits dans la littérature. Sacconi et coll.[47] furent les premiers auteurs à rapporter à notre connaissance les base de schiff pentadentates obtenue a partir de salicylaldehyde et le 3,3- bis (aminopropylamine), il a été montrés que la coordination du métal a été effectuée par cinq dents. Ensuite W. M. Coleman et L. T. Taylor[48] ont continués le développement en préparant complexe de nickel pentadentate dérivé de salicylaldehyde différemment substitué et le diéthylène-triamine; figure I. 20 suivantes.

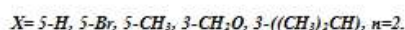
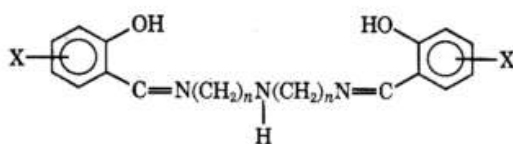
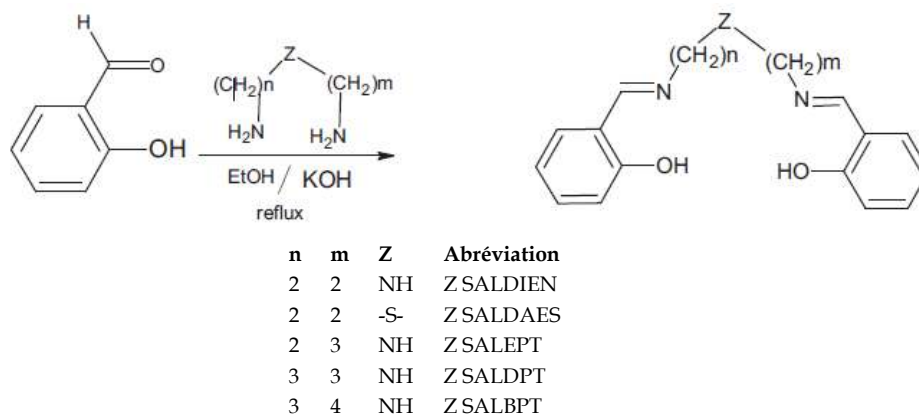


Figure I. 4 : Figure 16:Ligands pentadentates suivant Coleman et coll..

En outre, les mêmes auteurs[49], ont préparé une série de complexes de nickel avec des ligands base de Schiff pentadentates dérivés du salicylaldehyde et des triamines ou de bis(2,2'-aminoéthyl)sulfide dans une étude présentant une description plus complète de ces complexes comme cela est donné dans le schéma 4 ci-dessous.

166H. A. Goodwin, "Chelating Agents and Metal Chelates," F. D. Dwyer and D. P. Mellor, Ed., Academic Press, New York, N.Y., 1964, p. 167.



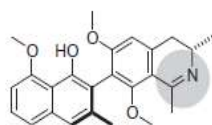
**Figure I. 5 :** Schéma 4: *Méthode de Coleman pour la synthèse des ligands bases de Schiff pentadentates.*

### 2.1.4 Quelques applications des ligands des bases de Schiff :

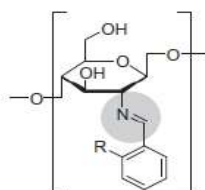
Les bases de Schiff forment une classe importante de composés organiques. Leurs diverses applications en catalyse homogène et hétérogène constituent un domaine qui suscite un intérêt continu et donne lieu à de nombreuses publications. Cette importance concerne tout particulièrement deux principaux axes : la synthèse asymétrique et l'activité biologique.

En biologie, par exemple, il a été démontré que les groupements azométhine et imine sont impliqués directement dans certaines activités, conduisant à des agents antifongiques, antibactériens, antipaludiques, anti-inflammatoires, antiviraux ou agissant sur la prolifération cellulaire (cytostatiques ou cytotoxiques).

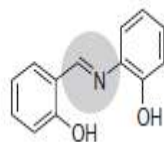
Ces diverses activités ont été imputées à l'atome d'azote du groupement azométhine permettant la formation de liaisons hydrogène avec les centres actifs des constituants cellulaires [53,54]. Quelques structures de bases de Schiff bioactives naturelles et synthétiques sont présentées sur le schéma suivant :



**(1) activité anti malaria : Ancistrocladinine.**



**(2) activité antifongique : Chitosan.**



(3) activité bactérienne : (N-(salicylidène)-2-hydroxyaniline).

Figure I. 6 : Exemples de structures de quelques bases de Schiff bioactives naturelles (1 et 2) et synthétiques (3). Les groupements azométhine et imine sont éclipsés [54][55].

Au-delà de leurs activités biologiques, les bases de Schiff sont utilisées comme intermédiaires réactionnels en synthèse organiques, comme colorants, pigments ou stabilisateurs de polymères [53].

L'une des applications intéressantes des bases de Schiff est leur exploitation en catalyse biomimétique. Celle-ci provient de la grande similitude structurale des bases de Schiff tétradentées et de certaines enzymes ou de cytochromes comme le cytochrome P450.

## 2.2 Complexes des ligands des bases de Schiff avec des métaux de transitions

### 2.2.1 Généralités et historique sur les Complexes des ligands des bases de Schiff avec des métaux de transitions

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[56], suivant la réaction suivante

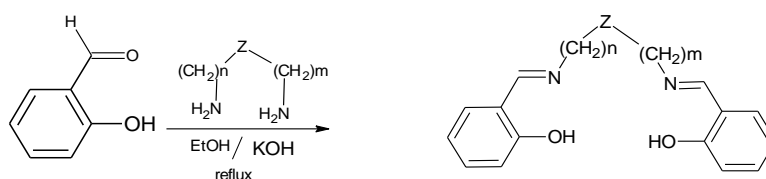


Figure I. 7 : Schéma: méthode de Coleman pour la synthèse des complexes pentadentates.

### 2.3 Complexes bases de Schiff en électrocatalyse

M. R.-Parra et coll. [57][14], ont synthétisé différents ligands bases Schiff par action de 1,2-diaminobenzène sur des dérivés salicylaldéhyde à savoir :

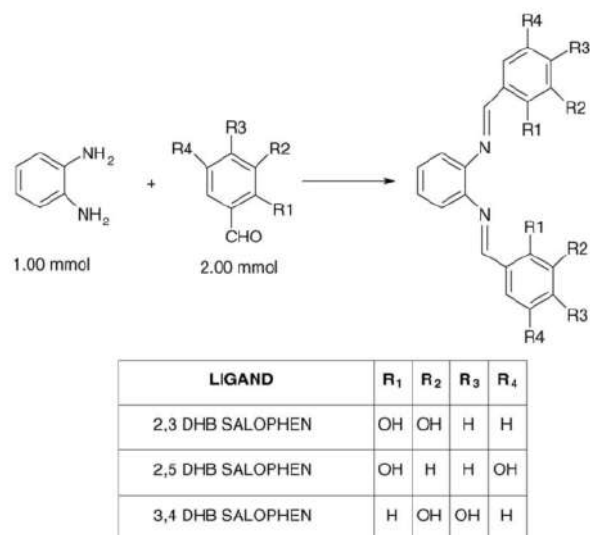


Figure I. 8 : Mode de préparation des isomères de DHSalophen[57][14].

Ils ont montré une activité catalytique très efficace pour les réactions d'oxydation de l'hydrazine. A. Ourari et al.[58][20] ont pu aussi synthétiser des complexes de manganèse avec des différents ponts de ligand (Salophen, Salen), et par la suite l'application sur l'époxydation et l'oxydation électrocatalytique des différents substrats en présence de l'oxygène moléculaire a été effectuée.

- 1) Ligands: obtenus par condensation du dérivé salicylaldéhydique sur un composé diaminé dans l'éthanol absolu sous agitation magnétique.
- 2) Complexes: obtenus par coordination du manganèse en utilisant l'acétate de manganèse dans l'éthanol absolu également et en échangeant l'ion acétate par l'ion chlorure en ajoutant le chlorure de lithium.

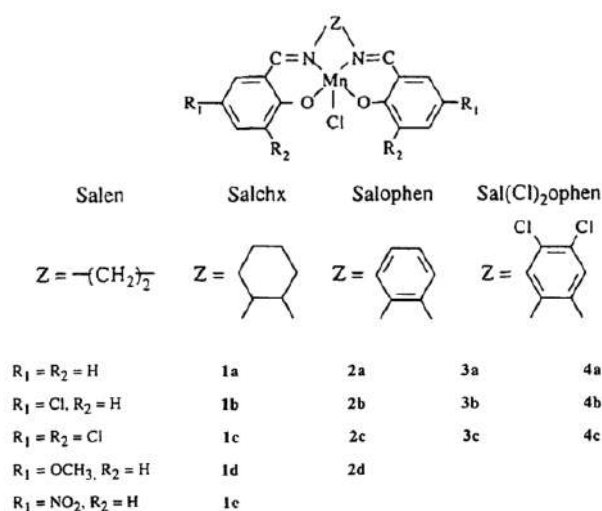


Figure I. 9 : Série des complexes de manganèse synthétisés par A. Ourari[58].

Récemment, A. Ourari et coll. [59][23] ont préparé de nouvelles bases de Schiff non symétriques utilisant le 2,3-diamino phénol comme structure diaminique induisant une dissymétrie dans la molécule résultante. Les ligands sont utilisés dans plusieurs applications comme la modification des monomères (pyrrole, thiophène) pour former des polymères conducteurs par oxydation anodique.

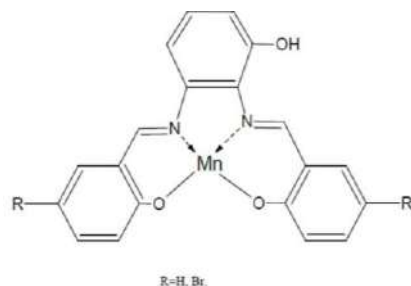


Figure I. 10 : Structure de complexe base de Schiff selon A. Ourari[59].

En 2008, Ourari et coll. [60] ont préparé un ligand et son complexe correspondant ; leurs structures générales sont représentées ci-dessous :

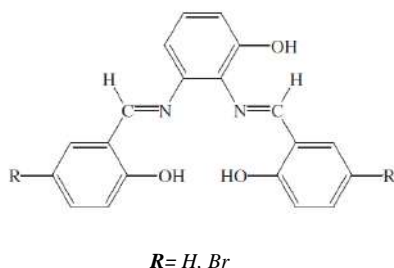


Figure I. 11 : Structure de complexe base de Schiff selon A. Ourari.

Le complexe de Mn(III)-salen a été utilisé dans l'époxydation des oléfines, les étapes les plus importantes sont la fixation de l'oxygène après la réduction électrochimique de l'espèce Mn(III) en Mn(II), suivi du transfert d'un second électron pour donner une espèce décrite comme un Mn(III)-peroxo. Le mécanisme de la réaction d'époxydation par Mn (III)-salen est représenté par la figure I.31 comme suit [60]:

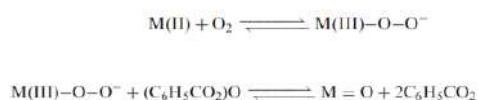


Figure I. 12 : Le mécanisme de la réaction d'époxydation par Mn (III)-salen.

Une étude de Guo et Wong[61] a été réalisée sur les complexes de manganèse) en étudiant leur activité catalytique par l'oxygène moléculaire pour l'époxydation du styrène dans l'acétonitrile contenant le 2-méthylimidazole et l'anhydride benzoïque. Les structures des complexes sont représentées ci-dessous:

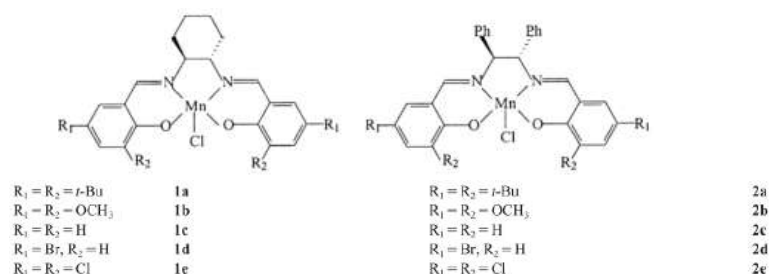


Figure I. 13 : Structure de complexe base de Schiff de manganèse[61].

Les mêmes auteurs[61] ont utilisé aussi les complexes de manganèse-base de Schiff comme catalyseur en phase hétérogène, ils ont réussi à électropolymériser un complexe de manganèse(III)-base de Schiff tétradentate (Schéma I.16) substitué par des groupes vinyliques, comme il est montré dans la structure suivante :

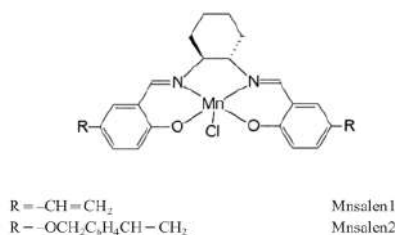


Figure I. 14 : Structure de complexe base de Schiff selon Guo[61].

Ce système catalytique a été utilisé dans la réaction d'époxydation d'oléfines par l'oxygène moléculaire en présence du 2-méthylimidazole comme co-catalyseur et de l'anhydride benzoïque comme agent activant. Les résultats obtenus montrent que le nombre de cycles catalytiques effectué par le catalyseur est nettement plus élevé que celui de la même réaction se déroulant en phase homogène.

L'équipe de Tong et coll. [62] ont préparé une série de chitosane (CS) complexes de manganèse salophen par une manière simple comme il est montré ci-dessous. Ces complexes de manganèse sont utilisés comme catalyseurs pour l'oxydation du cyclohexène en présence de l'oxygène moléculaire.

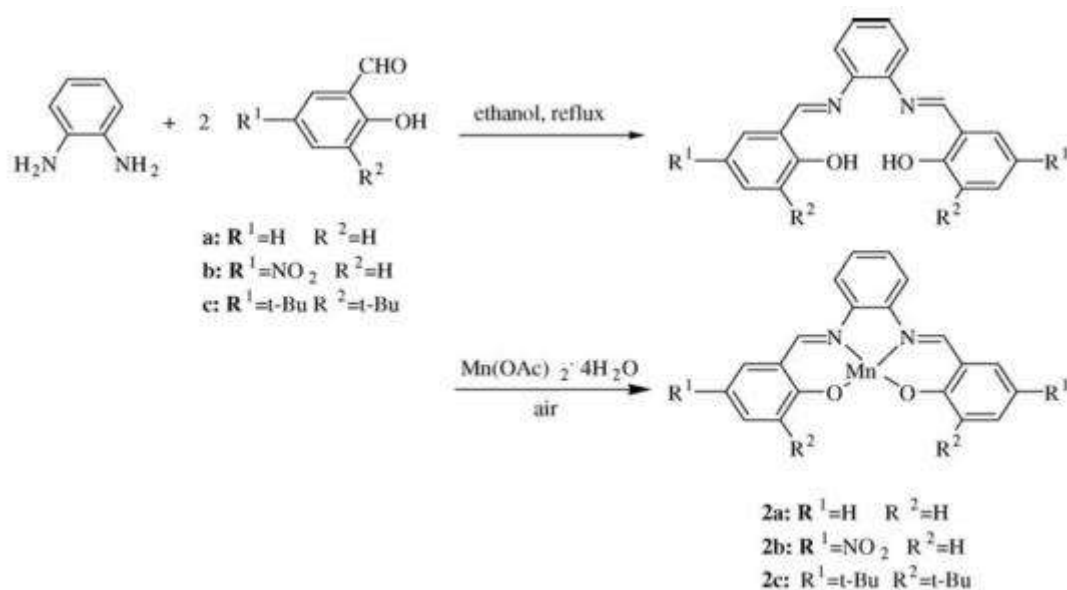


Figure I. 15 : Structure du complexe base de Schiff de manganèse[62].

Les résultats de l'oxydation du cyclohexène catalysée par Mn(III)-salophen(Schéma I.20) sont très catalytiques puisqu' ils donnent un turn-over très élevé.

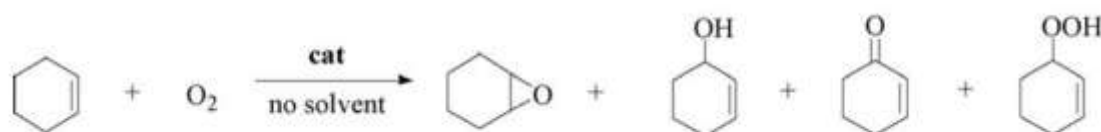


Figure I. 16 : Oxydation du cyclohexène catalysée par Mn(III)-salophen[62].

La conversion du cyclohexène a été plus élevée avec MnL<sub>3</sub> que MnL<sub>1</sub> et enfin que MnL<sub>2</sub>. La distribution de produits d'oxydation était différente compte tenue de la sélectivité des catalyseurs. MnL<sub>1</sub> a montré une sélectivité élevée pour le 2-cyclohexène-1-one dans les mêmes conditions.

Trois complexes de manganèse (III) : (1), (2) et (3) (Schéma I.22) provenant de la base de Schiff N,N'-o-phénylène-(3-éthoxysalicylaldimine) (H<sub>2</sub>L) ont été préparés par Majumder et coll. [63]. Les réactions d'époxydation en présence de ces complexes ont été réalisées à température ambiante dans l'acétonitrile sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est composé de styrène mélangé à l'un des complexes de manganèse(1),(2)et ensuite (3)comme des catalyseurs et le chlorobenzène, avec l'utilisation de l'iodosobenzène(PhIO) ou l'hypochlorure de sodium(NaOCl) comme des oxydants. Le rendement de l'oxyde de styrène pour chaque complexe, en utilisant les deux oxydants, sont donnés dans le tableau (I.3) ci-dessous :



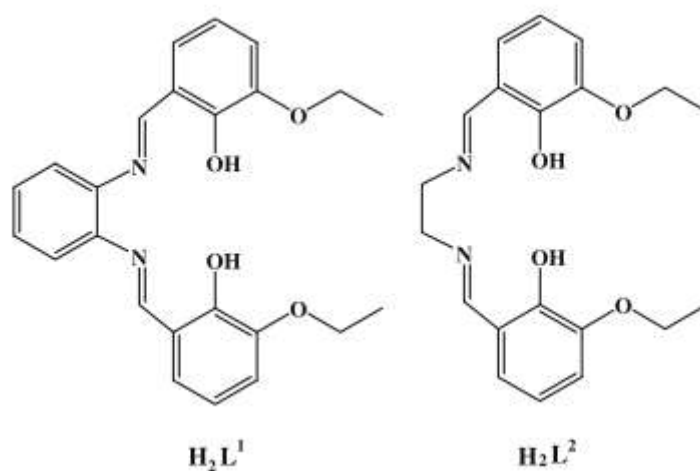


Figure I. 17 : Structure de ligand base de Schiff[63]

## Conclusion

. L'intérêt de la synthèse des ligands bases de Schiff polydentates et leurs complexes de métaux de transition en catalyse homogène en solution, ou en hétérogène réside dans le cas de leur utilisation comme électrodes modifiées, principalement dans l'oxydation d'oléfines ou dans les réactions d'époxydation.

La stabilité et l'efficacité catalytique offrent à ces composés des applications potentielles. Ce qui fait que leur synthèse ne cesse de s'accroître. Il est à noter que les complexes métaux de transition-bases de Schiff symétriques sont plus présents dans la littérature que leurs homologues non symétriques.

## **Chapitre II.**

# **SYNTHESE ET CARACTERISATION DES LIGANDS BASE DE SCHIFF ET LEURS COMPLEXES CORRESPONDENT**

### 3 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES LIGANDS BASE DE SCHIFF ET LEURS COMPLEXES CORRESPONDANTS

#### 3.1 Introduction

La transformation électrocatalytique des substances organiques impliquant des complexes des métaux de transition comme électrocatalyseurs est un domaine d'activités de recherche intenses. Cet intérêt se situe d'une part en la possibilité d'améliorer certaines réactions déjà existantes ou d'en découvrir des nouvelles. Et d'autre part aux rapports pertinents des complexes des métaux de transition aux sites actifs des différentes enzymes biologiques [Scheffold, R. Pure, Appl. Chem., **55**(1983)1791 ; collman, J.P., J. Am. Chem. Soc., **102**(1980)6027]. Différents travaux ont été entrepris pour comprendre le mécanisme de la catalyse de la réaction de l'oxygène moléculaire avec des substrats oxydables suivant le modèle du cytochrome P-450. La première utilisation de la porphyrine de Manganèse(III) comme électrocatalyseur pour l'activation réductive de l'oxygène vis-à-vis l'époxydation des oléfines fut reporté par Creager et Col. [ Creager, S. J. Am. Chem. Soc., **108** (1986)108 ]. Ces travaux ont montré que la préactivation de l'oxygène à partir d'un donneur chimique est un inconvénient potentiel en comparaison à son utilisation directe qui pourrait être réalisée électrochimiquement selon les deux réactions modèles **a** et **b** montrées sur le schéma suivant :

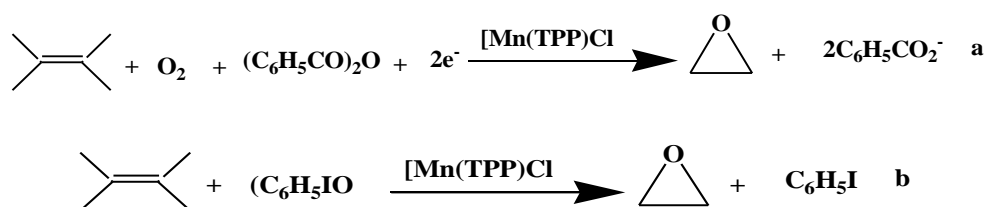


Figure 3-1 Réactions modèles des cytochromes P450 en électrocatalyse et catalyse homogène.

La similitude des réactivités entre les systèmes catalytique utilisant des donneurs d'oxygène tels que PhIO et les systèmes utilisant l'oxygène moléculaire en combinaison avec un agent réducteur (chimique ou électrochimique) suggère que ces deux types de catalyse présentent un même complexe à oxygène actif intermédiaire. L'un des travaux qui nous importe particulièrement dans ce contexte est celui de Ourari et col. Une série de complexes Mn(III)-salen différemment substitués ont utilisés pour l'époxydation électrocatalytique de la tétraline, le cyclooctène et le triphénylphosphines. [ Jean-Claude Moutet, A. Ourari, Electrochimica Acta. **42**(1997)252525 ].

Ses études ont été focalisées essentiellement sur la mise en évidence du comportement électrochimique des différents complexes sous atmosphères d'oxygène et

d'azote et ce en présence de l'anhydride benzoïque, qui joue le rôle de l'agent activant, et du méthylimidazole comme base axiale.

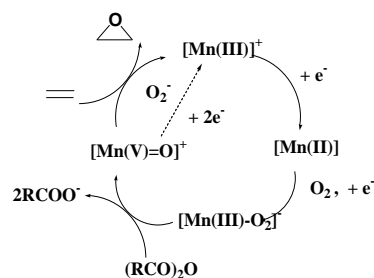


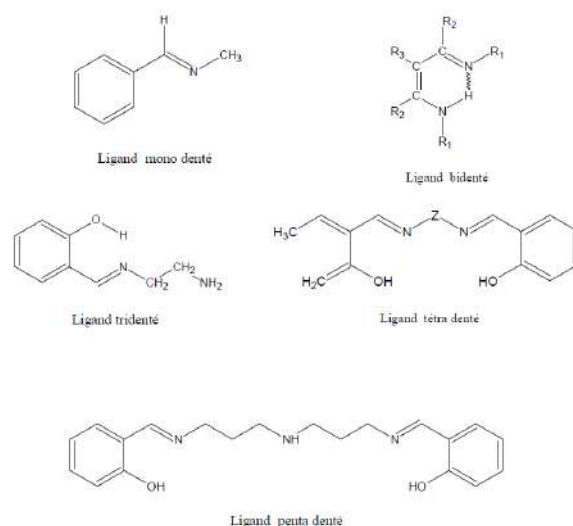
Figure 3-2 Cycle catalytique des complexes Mn(III)-salen.

L'étude des réactions d'époxydation de différents substrats oléfiniques dans ces conditions ont montré que cette série de catalyseurs Mn(III)-salen est catalytiquement très efficace en comparaison avec leurs homologues porphyriniques. Il a été observé aussi que les meilleures efficacités catalytiques ont été atteintes en présence du 2-méthylimidazole au lieu du 1-méthylimidazole.

C'est essentiellement sur la base de ces investigations que nous allons étudier les ligands et leurs complexes. Pour cela, nous avons choisi de diviser ce chapitre en deux parties suivantes :

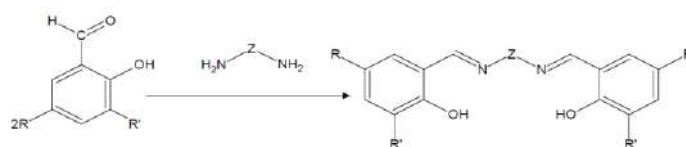
- Une première partie concerne la synthèse et la caractérisation physico-chimiques des ligands et leurs complexes Mn(III)-salen correspondants
- Une deuxième partie sera consacrée à l'étude du comportement électrochimique des ligands et leurs complexes Mn(III)-salen correspondants

Les complexes Mn(III)-Salen dont on est intéressé dans ce travail seront préparés à partir des ligands salen. Ces bases multidentées sont les plus couramment étudiés en chimie de coordination. Ceci revient au fait qu'ils possèdent une flexibilité spécifique leur permettant d'avoir de différents modes de coordinations avec les ions métalliques [Xiaoping Yang, Richard A. Jones, Huang. Coord. Chem. Rev. (2013)]. Les ligands salen peuvent présenter différents sites de chélation comme est illustré sur le schéma suivant :



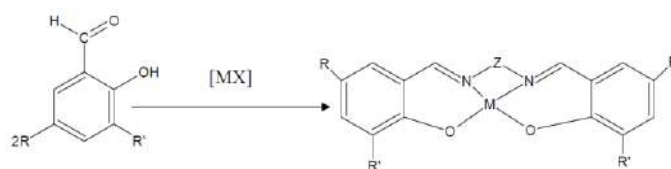
**Figure 3-3**ligands salen poly dentés.

Ces ligands salen sont obtenus par la condensation de l'aldéhyde salicylique ou de ses dérivés sur une diamine aliphatique comme est montré sur le schéma suivant :



**Figure 3-4**Synthèse du ligand salen.

Ces ligands sont souvent obtenus dans l'éthanol ou le méthanol à 50 °C. Selon la nature du groupe pontant Z et des substituants R' et R plusieurs édifices structurales sont envisageables. Les complexes Mn(III)-salen correspondant sont obtenus par la réaction du ligand salen avec un sel métallique à reflux . Le complexe désiré peut être préparé en une ou deux étapes et ce selon la nature du résidu métallique. La réaction globale est représentée sur le schéma donné ci-dessous :



**Figure II.a. 1 : Synthèse du complexe salen.**

Ces deux chemins réactionnels ont été largement adoptés pour la synthèse des complexes salen à base des métaux de transition. On peut citer tout particulièrement ceux entrepris par Pfeiffer et Tsumaki [V.P.Pfeiffer,E.Buchhloz et O.Bauer,J.Prak.chem.,**129**(1931)163 ; T.Tsumaki, Bull.Chem.Soc.Jpn.**13**(1938)252]

### 3.2 Préparation des complexes de Manganèse (III)-salen-bases de Schiff tétra dentées

Nos complexes ont été préparés selon la méthode de Boucher et ce suivant le chemin réactionnel montré ci-après :

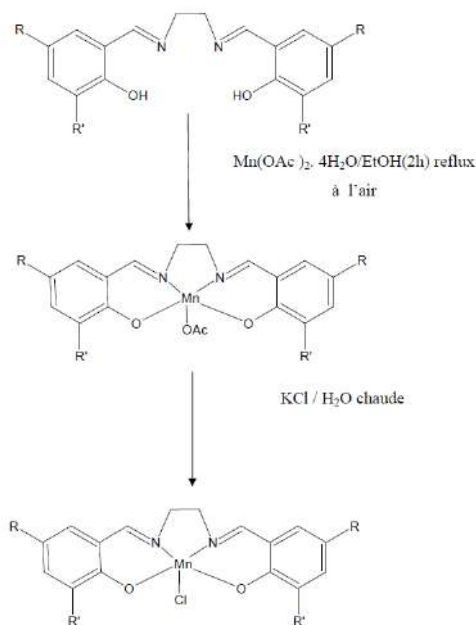


Figure II.a. 2 : Synthèse des complexes Mn(III)-salen.

Ces synthèses sont inspirées des conditions opératoires de travaux antérieurs [J.Lewis, F.E.Mabbs et H.J.Weigold, J.Chem.Soc., (1968)1699 ; L.J.Boucher et D.R.Herrington, J.Inorg.Chem., 13(1974)1105]. Ces complexes ont été obtenus en deux étapes. Lors de la première, on obtient un complexe avec un ion acétate comme ligand axiale sur le centre métallique. Le manganèse(II) subit par la suite une oxydation par l'oxygène de l'air en manganèse(III) au cours de la réaction de complexation. Le ligand acétate est enfin échangé par un chlorure. Cette synthèse a été également entreprise par Kochi et col.(11) en procédant d'une autre manière. Les complexes de manganèse sont obtenus en deux étapes distinctes. Dans la première, le complexe de manganèse(II) est formé sous atmosphère inerte. Ce dernier est ensuite transformé au cours d'une seconde étape d'oxydation en complexe de manganèse(III) par action de l'hexafluorophosphate de ferricinium (FC, PF<sub>6</sub>). Compte tenu de la simplicité de la méthode de Boucher, nous l'avons donc adopté pour la synthèse de nos complexes. La préparation s'effectue à 50°C comme suit.

1 mmole de 1,2-diaminoéthane est dissoute dans 10 ml d'éthanol absolue. A cette solution, on rajoute 2 mmole d'aldéhyde salicylique ou de ses dérivées (solubilisés préalablement dans un volume approprié d'éthanol.). Un solide jaune brillant se précipite instantanément. Celui-ci est ensuite récupéré par filtration et séché sous vide. Le ligand obtenu est recristallisé à partir du mélange dichlorométhane : acétone (v/v). Les rendements de la réaction sont regroupés dans le tableau suivant :

**Table 3-1 Rendements en ligands salen**

Ligands	Salen	ClSalen	BrSalen
R'	H	H	H
R	H	Cl	Br
Rendements(%) <sup>a</sup>	95	92	90

(a) Les rendements ont été calculés par rapports au dérivée salicylaldehyde.

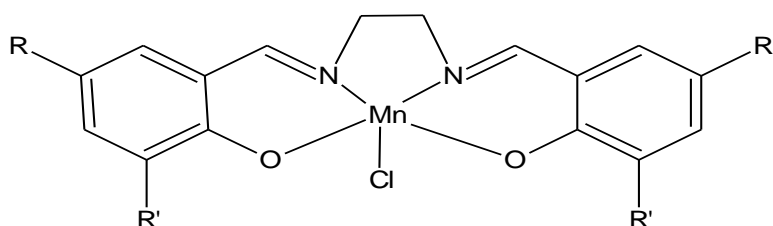
Ayant séparé le ligand, la synthèse des complexes de manganèse(III) s'est déroulée comme suit :

0,02 moles du ligand et 0,04 moles d'acétate de Manganèse tétrahydraté (solubilisés préalablement dans un volume approprié d'éthanol) sont mélangés. La solution résultante est laissée à reflux (50 °C) et sous agitation pendant 3h. Le mélange réactionnel est ensuite concentré sous vide jusqu'au l'élimination totale du solvant conduisant à l'obtention d'un résidu solide. De l'eau distillée chaude (60 C°) est ensuite rajoutée au résidu résultant. Après filtration, du KCl (ou bien LiCl) est additionné au filtrat de façon à ce que nous obtiendrons une solution 1M. Un complexe brunâtre se précipite. Ce dernier est alors récupéré par filtration et séché sous vide en présence du P2O5. Les rendements en complexes sont relativement faibles comme l'on peut apprécier à partir des valeurs regroupées dans le tableau suivant.

**Table 3-2 Rendements en complexes Mn(III)-salen**

	Mn(SalenCl)	Mn(ClSalen)Cl	Mn(BrSalen)Cl
R'	H	H	H
R	H	Cl	Br
Rt(%)(* )	45	40	30

(\*) Les rendements(Rt) ont été calculés par rapport aux ligands.

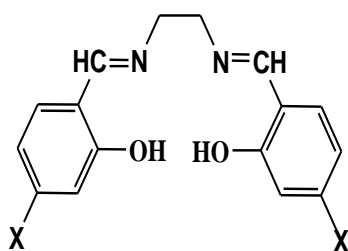


### 3.3 Caractérisation des ligands et leurs complexes correspondants

La pureté des produits synthétisés tels que ligands et leurs complexes a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant le mélange éluant acétone / dichlorométhane dans un rapport volumique de (1/9). L'identification structurale a été basée essentiellement sur la diffraction des rayons X et la spectroscopie de masse (technique FAB+). La RMN du proton, l'infrarouge, l'UV-vis sont des méthodes d'analyse traditionnelles. A cet effet nous allons présenter un petit rappel sur ces deux techniques d'analyse principales.

### 3.4 Préparation des ligands base de Schiff tétradentées (L1, L2 et L3) et leurs complexes de manganèse (III) [Mn(III)L1, Mn(III)L2 et Mn(III)L3]

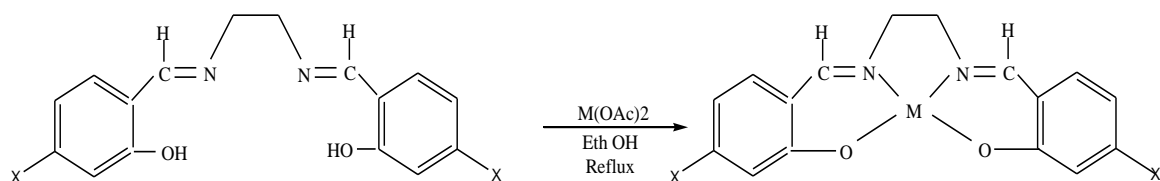
Ce travail a pour objectif de préparer trois ligands de base de Schiff tétradentées (L1, L2 et L3) et leurs complexes avec le métal de transition du manganèse(III) [Mn(III)L1, Mn(III)L2 et Mn(III)L3] selon la méthode proposée par Coleman et Col. pour les structures générales indiquées ci-dessous :



$X = H, Br, Cl$

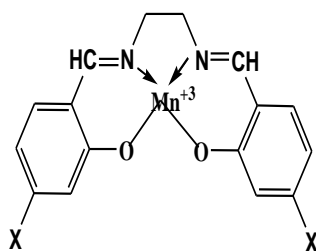
$X = H$  : bis (salicydène) -1,2-aminoéthane. **L1** ;  $X = Cl$  : 5,5'-bis (Chlorosalicydène) -1,2-aminoéthane. **L2** ;

$X = Br$  : 5,5'-bis (Bromosalicydène) -1,2-aminoéthane. **L3**



$M = Mn(III)$





$X = H = Mn(III)L1$ ;  $X = Cl = Mn(III)L2$ ;  $X = Br = Mn(III)L3$

Figure 3-5 structures des ligands base de Schiff tétradentées (L1, L2 et L3) et leurs complexes de manganèse (III) [Mn(III)L1, Mn(III)L2 et Mn(III)L3]

La réaction d'addition de l'amine sur l'aldéhyde utilisé a été réalisée suite à une attaque nucléophile sur le carbonyle de l'aldéhyde 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 :

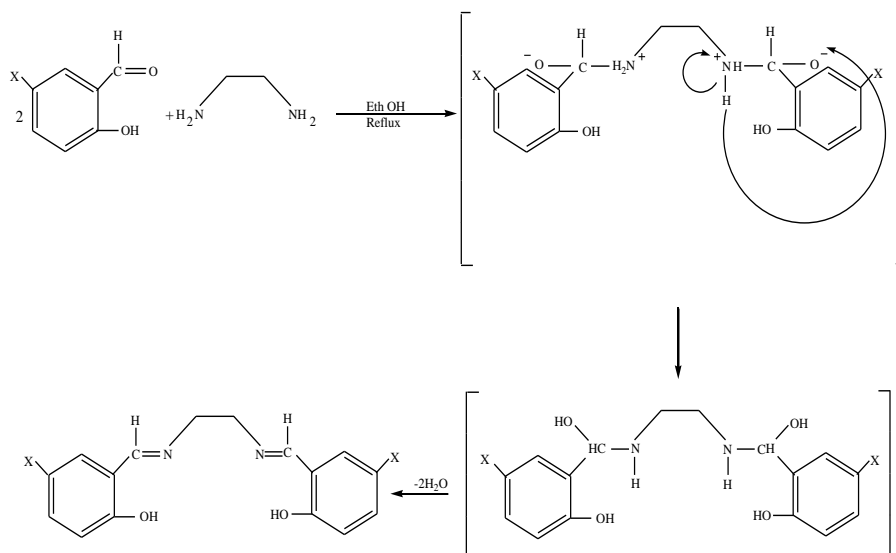
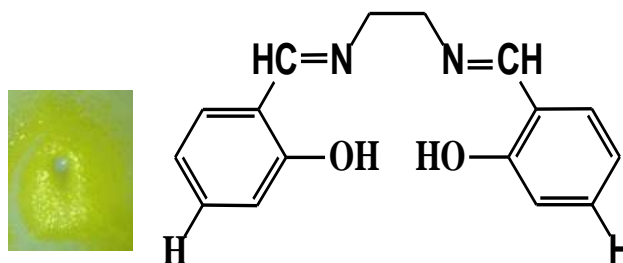
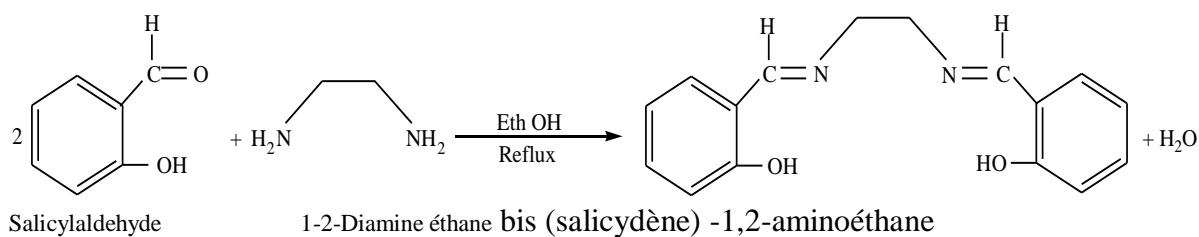


Figure 3-6 Mécanisme réactionnel des ligands L1, L2 et L3.

### II.1.1 Synthèse de ligand L1 base de Schiff bis (salicydène)-1,2-aminoéthane et leur complexe Mn(III)L1.



La préparation consiste à mettre en contact une diamine et un dérivé de salicyaldehyde en solution dans l'éthanol à température ambiante ou à 50 °C. Selon la réaction suivante :



### 3.4.1.1 Mode opératoire de Synthèse de ligand L1 base de Schiff bis (salicydène)-1,2-aminoéthane -M=268g/mol-

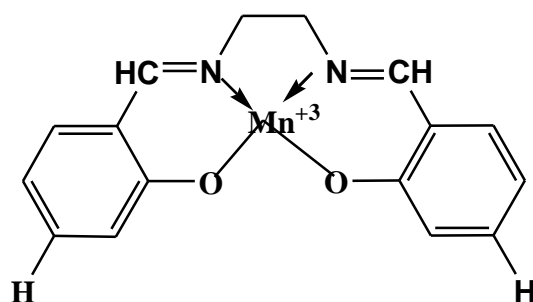
On dissout 8 m mole (976mg) de l'aldéhyde salicylique dans un 5 ml d'éthanol absolu. Ce mélange verses dans un ballon et chauffé et agités jusqu'à la dissolution totale.

On ajoute 5 cc d'éthanol. Le mélange est agité magnétiquement et désoxygéné par un barbotage d'azote et soumis à une température égale à 50°C pendant 2 heures.

Le produit précipite sous forme de cristaux jaunes. Ce précipite par filtration et séché sous vide en présence du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui élimine l'eau.

On obtient 3 m mol (880 mg) de ligand L1 avec un rendement : R=82%.

### 3.4.1.2 Mode opératoire de synthèse du complexe Mn(III) L1 :



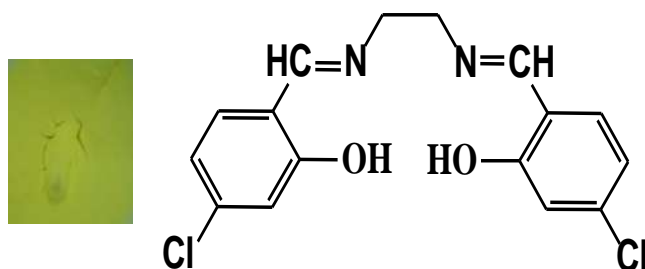
Dans un volume de 5 cc de méthanol on dissout 1.64 m mole (440 mg) de ligand L1, 1.72 m mole (422 mg) de Mn Cl<sub>2</sub>. 4H<sub>2</sub>O dissout dans 5 cc de méthanol sont ajoutés au mélange réactionnel. La solution brune résultante est agitée magnétiquement et chauffée à 50°C pendant une heure à l'aire libre. On ajoute 17.2 m mole (729 mg) de chlorure de lithium qui l'on dissout dans 5 cc de méthanol avec barbotage d'azote N<sub>2</sub>, le produit obtenu laissé pendant une nuit. Le précipite est récupéré par filtration, lavé deux à trois fois par méthanol ayant été préalablement désoxygéné par le barbotage d'azote, et en fin séché sous vide en présence du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. On obtient 0.67 m mole (240 mg) avec un rendement R = 41%.

La pureté du ligand et complexe a été vérifiée par la CCM en utilisant l'éluant dichrométhane / méthanol (9/1, V/V) le résultat de la CCM est reprinted dans le schéma suivant, et montre le ligand et le complexe forment sont purs.

- $R_{fL1}=4.5/5.7=0.78$
- $R_{fMnL1}=1.3/5.7=0.22$

## II.1.2 Synthèse de ligand L2 base de Schiff 5,5'-bis (chlorosalicydène) -1,2 aminoéthane- M=337g/mol- et leur complexe Mn(III)L2

### a) Mode opératoire de Synthèse de ligand L2 base de Schiff 5,5'-bis (chlorosalicydène) -1,2 aminoéthane- M=337g/mol-

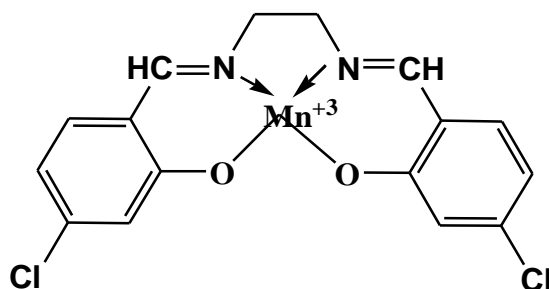


On dissout dans un ballon de 100 ml, 4 m mole (626mg) de 5-chlorosalicylaldehyde dans 5 ml l'éthanol on chauffe légèrement suivi d'une agitation pour la dissolution totale de chloroaldehyde salicylique dans l'éthanol.

Puis 2 m mole (120 mg) de 1,2-diaminoéthane solubilisé dans 5 cc d'éthanol est ajouté à la solution. La manipulation est maintenue sous atmosphère d'azote, soumis à une agitation magnétiquement pendant 1h à une température de 50°C.

Après refroidissement de la solution on remarque un précipité de couleur jaune. Après la filtration et séchage sous vide à une température ambiante. On obtient 1.8 m mole (610 mg) de ligand avec un rendement R=90%.

### a) Mode opératoire de Synthèse du complexe Mn(III) L2 :



0.904 m mole (305mg) de ligand L2 dissout dans 5 cc de méthanol, on dissout 94.9mmole (232mg) d'acétate de manganèse dans 5cc de méthanol et le ajoute sur la première solution, après la première goutte on observe un changement de coloration qui indique la complexation du Mn avec le ligand .on laisse le montage a l'air libre.

Après 1h on ajoute la solution de 400mg LiCl et 5 cc de méthane pour éliminer le sel LiOAc et complexé le Mn et Cl dans ce cas il y a le barbotage d'azote.

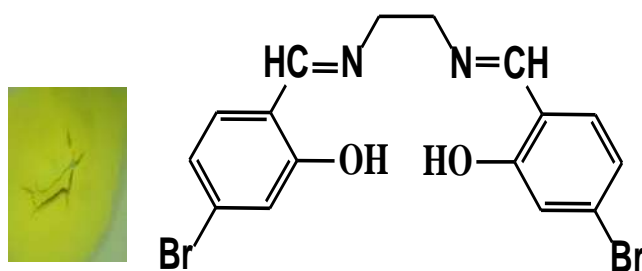
On obtient des précipité marron qui on filtre et séché à l'aide de pompe à vide en présence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, on obtient des 0.728 m mole (310mg) avec un rendement R=80%.

La pureté du ligand et complexe a été vérifiée par la CCM en utilisant l'éluant dichrométhane / méthanol (9/1, V/V) le résultat de la CCM est repris dans le schéma suivant, et montre le ligand et le complexe forment sont purs.

Dichrométhane / méthanol (9/1, V/V) le résultat de la CCM est repris dans le schéma suivant, et montre le ligand et le complexe forment sont purs.

- $R_{fL2}=5.3/5.7=0.92$
- $R_{fMnL2}=2.1/5.7=0.36$

### II.1.3 Synthèse de ligand L3 base de Schiff 5,5'-bis (bromosalicydene)-1,2-aminoéthane - M=426g/mol- et leur complexe Mn(III)L3



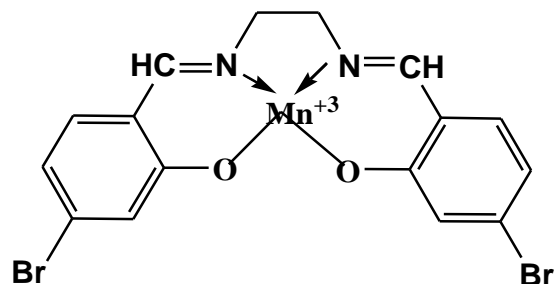
#### b) Mode opératoire de Synthèse de ligand L3 base de Schiff 5,5'-bis (bromosalicydene)-1,2-aminoéthane - M=426g/mol-

On dissout dans un ballon de 100 ml , 4 m mole (803.616 mg) de bromoaldehyde salicylique dans 5 ml l'éthanol on fait un peu de chauffage et agitation pour la dissolution totale de bromoaldehyde salicylique dans l'éthanol .

Puis 2 m mole (120 mg) de 1,2 -Diaminoéthane solubilisé dans 5 cc d'éthanol est ajouté à la solution. La manipulation est maintenue sous atmosphère d'azote, soumis à une agitation magnétiquement pendant 2 h à une température de 50°C.

Après refroidissement de la solution on remarque un précipité de couleur jaune. Après la filtration et séchage sous vide à une température ambiante. On obtient 1.571 m mole (670 mg) de ligand avec un rendement R=79%.

c) **Mode opératoire de synthèse du complexe Mn(III) L3 :**



0.786 m mole (335mg) de ligand L3 dissout dans 5 cc de méthanol, ensuite on dissout 0.202g d'acétate de manganèse tétrahydraté  $Mn(OAc)_2 \cdot 4 H_2O$  dans 5cc de méthanol et on l'ajoute sur la première solution, après les premières gouttes on observe un changement de coloration qui indique la complexation du Mn avec le ligand.

On laisse le montage à l'air libre après 1h on ajoute la solution de LiCl et 5 cc de méthanol pour éliminer le sel LiOAc et complexé le Mn et Cl dans ce cas il y a le barbotage d'azote.

On obtient un précipité marron qui on filtre et on sécher à l'aide de pompe à vide en présence de  $P_2O_5$ . On obtient 0.70 m mole (362mg) avec un rendement  $R=89\%$ .

La pureté du ligand et complexe a été vérifiée par la CCM en utilisant l'éluant dichrométhane / méthanol (9/1, V/V) le résultat de la CCM est repris dans le schéma suivant, et montre le ligand et le complexe forment sont purs.

- $R_{f3a}=4.9/5.7=0.85$
- $R_{f3b}=1.7/5.7=0.29$ .

### 3.5 **Caractéristiques physico-chimiques des différents produits synthétisés**

#### 3.5.1 **Caractérisation des ligands et des complexes par la méthode chromatographie sur couche mince (Rf) et point de fusion (Tf)**

Le tableau ci-dessous résume les principales caractéristiques de nos produits synthétisés par des méthodes tels que la couleur des produits, le rendement de la réaction, la chromatographie sur couche mince et point de fusion.

Table 3-3 Principales caractéristiques de différents produits synthétisés

Composé	M (g/mole)	Rf	Tf (°C)	Rendement	Couleur
L1 (LH)	268.24	0.79	125	82%	Jaune foncé
L2 (LCl)	337.14	0.94	179	90.46%	Jaune
L3 (LBr)	426.04	0.85	185	78.63%	Jaune
MnL1 (MnH)	356.62	0.23	>260	41.03%	Marron foncé
MnL2 (MnCl)	425.49	0.37	>260	80.61%	Marron
MnL3 (MnBr)	514.39	0.29	>260	89.55%	Marron

- Phase mobile CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (9/1, V/V)

- Phase stationnaire: Gel de silice.

Les ligands ont été solubilisés dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Les complexes ont été solubilisés dans le méthanol.

### 3.5.2 Caractérisation des ligands et des complexes par la méthode spectroscopie infrarouge

Nos échantillons ont été broyés dans du KBr (2% échantillon, 80% KBr).

Les pastilles ont été étudiées dans électrophotomètre IR de type PERKIN.ELMER type SP.ECTRUM 1000 à l'université de sétif.

Les spectres d'infrarouge des complexes de manganèse MnL1, MnL2 et MnL3 montrent la présence de fonction hydroxyles à 3400 cm<sup>-1</sup> (massif) que l'on peut attribuer soit à l'eau de cristallisation ou à des molécule d'éthanol qui s'associent aux molécules des complexes de manganèse lors de la cristallisation. Nous observons également une diminution du nombre d'onde de la raie du groupement iminique lorsque on passe de la forme ligand à la forme complexe ( $\nu_{C=N(\text{ligand})} = 1634 \text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=N(\text{complexe})} = 1628 \text{cm}^{-1}$ ).

Cette diminution atteste que le doublet libre de l'atome d'azote appartenant à la fonction considérée est entré en liaison de coordinence avec le centre métallique. Cet effet a comme conséquence d'étendre la délocalisation. Concernant les liaisons C-O du type phénolique, on observe par contre une augmentation du nombre d'onde lorsqu'on passe de la forme ligand à la forme complexe. Ceci s'explique par le fait que le centre métallique induit une densité électronique plus élevée sur la liaison C-O ce que conduit à une élévation du nombre d'onde. Le tableau suivant expose les principales bandes du ligand et leur complexe correspondant :

. Pour L1 :

Table 3-4 principale bande caractérisation de l'IR pour le ligand L1

Fonction	Bond d 'absorption $\nu(\text{cm}^{-1})$	Intensité
NH, OH	3414	M
CH aromatique	3050	F
CH aliphatique	2929	M
C=N	1636	F
C=C	1577	M
C-N	1459	M
C-O	1149	M

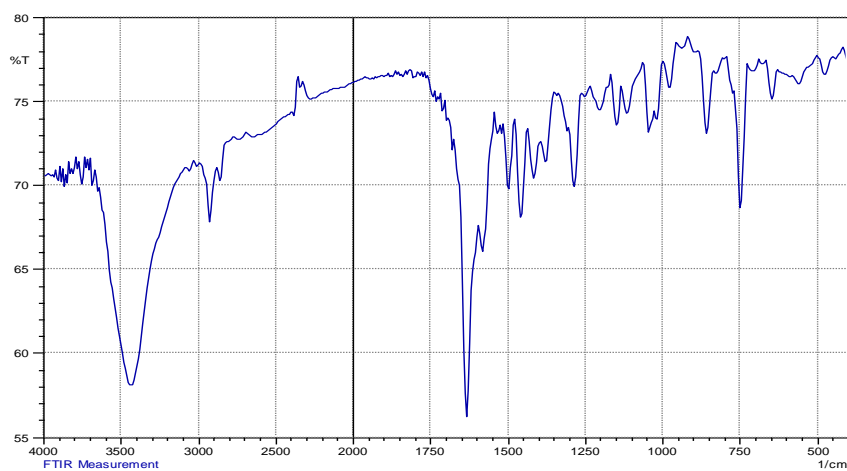


Figure 3-7 Spectre infrarouge du ligand L1 base de Schiff.

Pour L2 :

Table 3-5 principale bande caractérisation de l'IR pour le ligand L2.

Fonction	Bond d 'absorption $\nu(\text{cm}^{-1})$	Intensité
NH, OH	3450	M
CH aliphatique	2940	F
C-N	1632	F
C=C	1570	M
C-N	1395	M
C-O	1280	M
C-Cl	563	F

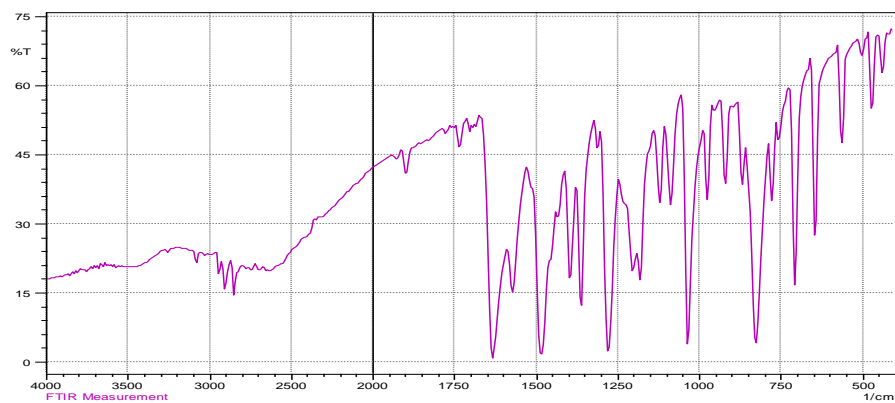


Figure 3-8 Spectre infrarouge du ligand L2 base de Schiff.

.Pour L3 :

Table 3-6 principale bande caractérisation de l'IR pour le ligand L3

Fonction	Bond d 'absorption $\nu(\text{cm}^{-1})$	Intensité
NH, OH	3450	M
CH aliphatique	3000	F
C-N	1634	F
C=C	1509	M
C-N	1391	M
C-O	1281	M
-Br	557	F

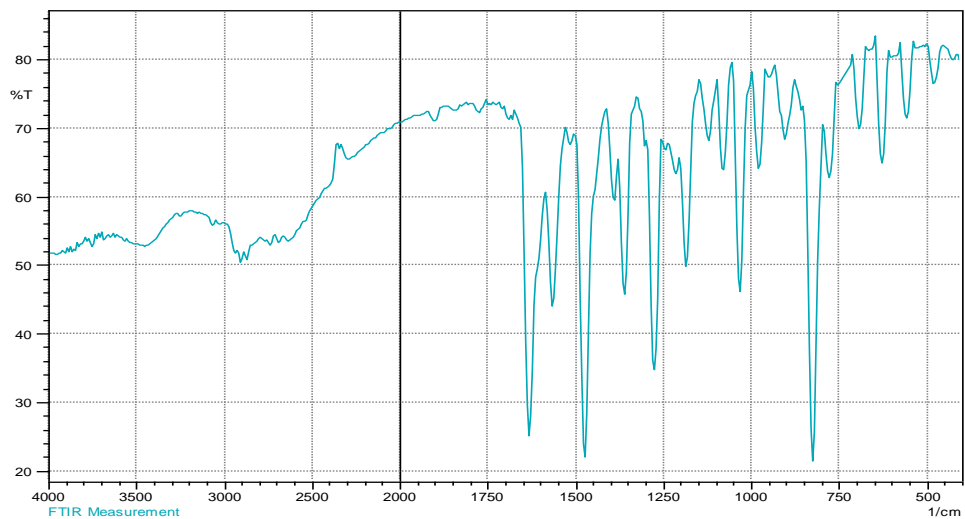


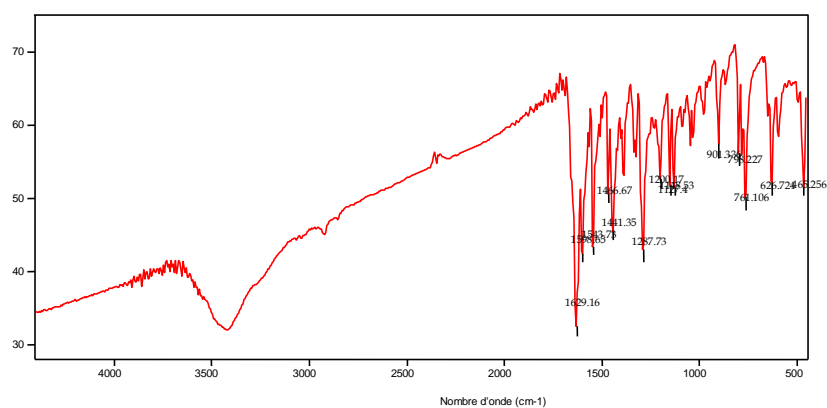
Figure 3-9 Spectre infrarouge du ligand L3 base de Schiff.



**. Pour MnL1 :**

**Table 3-7** principale bande caractérisation de l'IR pour le ligand MnL1.

Fonction	Bond d 'absorption $\nu(\text{cm}^{-1})$	Intensité
NH	3649	M
CH aliphatique	2900	F
C-N	1629	F
C=C	1543	M
C-N	1386	M
C-O	1290	M
Mn-N		



**Figure 3-10** Spectre infrarouge du ligand MnL1 base de Schiff.

**.Pour MnL2:**

**Table 3-8** principale bande caractérisation de l'IR pour le ligand MnL2.

Fonction	Bond d 'absorption $\nu(\text{cm}^{-1})$	Intensité
NH	3412	M
CH aliphatique	2925	F
C-N	1632	M
C=C	1530	M
C-N	1501	M
C-O	1326	M
C-Cl	668	F

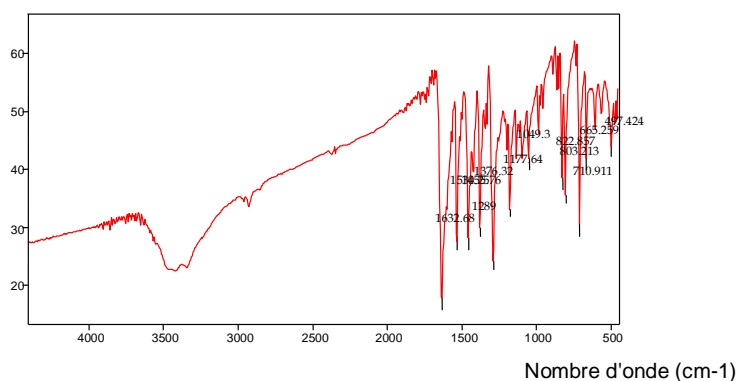


Figure 3-11 Spectre infrarouge du ligand MnL2 base de Schiff.

Pour MnL3 :

Figure 3-12 principale bande caractérisation de l'IR pour le ligand MnL3

Fonction	Bond d 'absorption $\nu(\text{cm}^{-1})$	Intensité
NH	3327	M
CH aliphatique	2900	F
C-N	1628	F
C=C	1560	M
C-N	1526	M
C-O	1330	M
C-Br	656	M

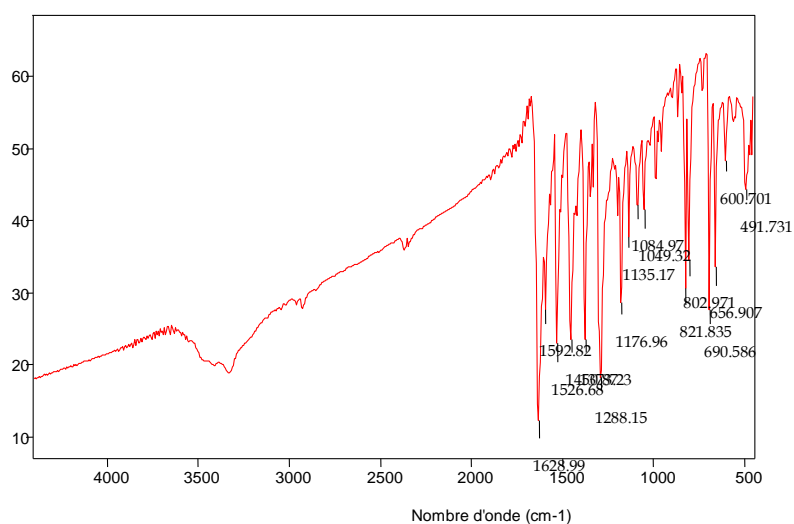


Figure 3-13 Spectre infrarouge du ligand MnL3 base de Schiff.

### 3.5.3 Caractérisation des ligands et des complexes par la méthode spectroscopie UV-visible

Les spectres UV/VIS ont été tracés dans un spectrophotomètre de type UNICOM 300 à l'université de Sétif.

Les échantillons ont été solubilisés dans DMSO.

Les spectres ont été tracés dans un domaine de 200-800nm.

On observe deux bandes d'absorption principales mais les complexes ont été observés à des longueurs d'ondes plus grandes, ce qui confirme la présence de métal.

Les spectres UV visible des complexes MnL1, MnL2 et MnL3, comparé à celui de son ligands 1a, 2a et 3a montrent bien la complexation du manganèse par l'apparition d'une nouvelle bande au voisinage de 450nm attestant leur appartenance au cytochrome P-450 qui sont généralement caractérisés par les bande de soret à 450 nm.

Notons que les bandes d-d qui apparaissent au voisinage de 600 nm n'ont pas été observées

**. Pour ligand 1a (LH) et leur complexe 1b (MnCl-LH) :**

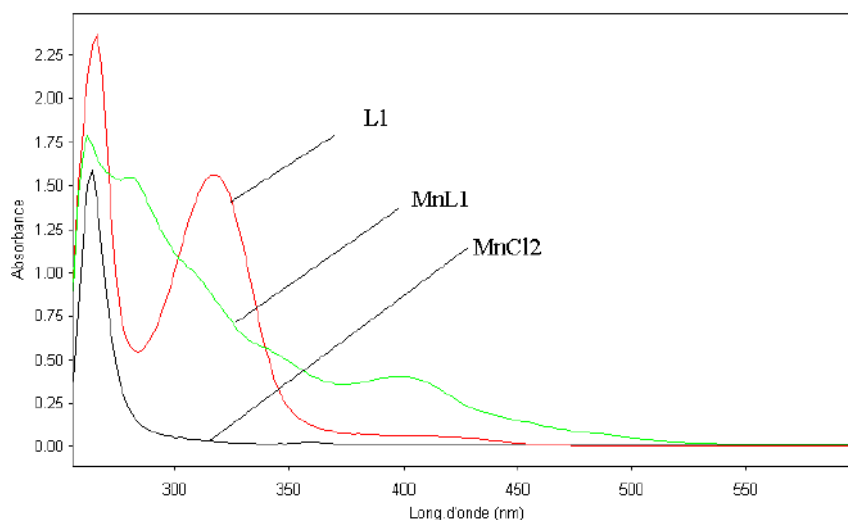


Figure 3-14 Spectre électronique du ligand 1a (LH) (10<sup>-4</sup>) et leur complexe 1b (MnCl-LH) (10<sup>-4</sup>) dans le DMSO.

**. Pour ligand 2a (LCl) et leur complexe 2b (MnCl-LCl) :**

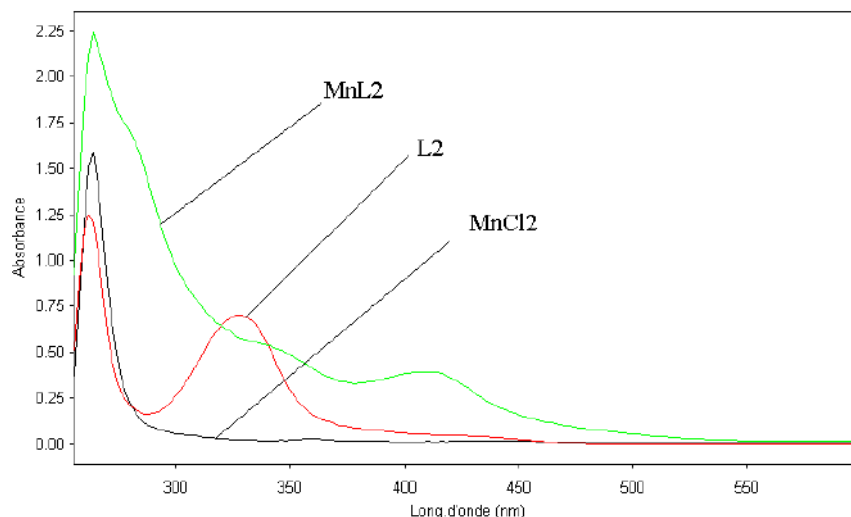


Figure 3-15 Spectre électronique du ligand 2a (LCl) ( $10^{-4}$ ) et leur complexe 2b (MnClLCl) ( $10^{-4}$ ) dans le DMSO.

Pour ligand 3a (LBr) et leur complexe 3b (MnClLBr) :

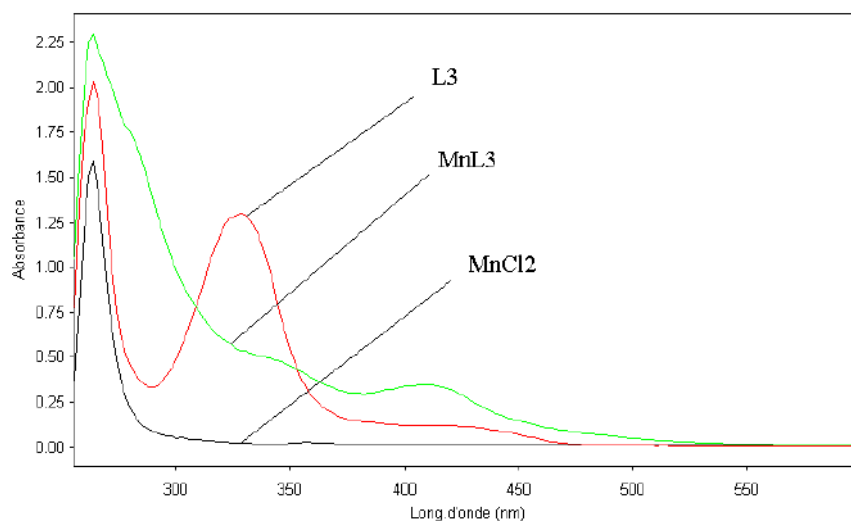


Figure II.a. 3 : Spectre électronique du ligand 3a (LBr) ( $10^{-4}$ ) et leur complexe 3b (MnClLBr) ( $10^{-4}$ ) dans le DMSO.

Les principales bandes d'absorption sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II.a. 1 : principales bandes d'absorption dans l'UV

Composés	$\lambda_{\max}$ (nm) 1	Abs	$\lambda_{\max}$ (nm) 2	Abs
1a (LH)	270	2.30	310	1.52
3a (LBr)	260	2.00	370	1.25
2a (LCl)	260	1.25	330	0.70
1b (MnCl-LH)	260	1.75	430	0.45
3b(MnCL-LBr)	270	2.25	440	0.45
2b (MnCl-LCl)	270	2.25	440	0.45

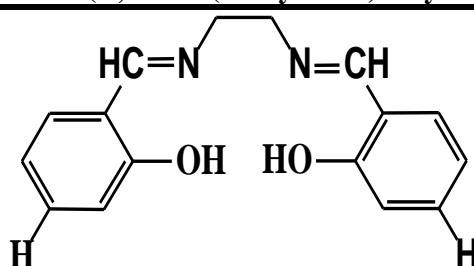
Bandes d'absorption du ligand L<sub>3</sub> et de son complexe MnL<sub>3</sub> en UV-visible.

Dans chaque spectre des ligands et de leurs complexes correspondants on observe deux bandes principales d'absorption, celles des complexes ont été observées à des longueurs d'ondes plus grandes.

Les spectres UV visible des complexes  $MnL_1$ ,  $MnL_2$  et  $MnL_3$  comparés à ceux de leurs ligands  $L_1$ ,  $L_2$  et  $L_3$  Montrent bien que la complexation du manganèse à eu lieu et cela par l'apparition d'une nouvelle bande au voisinage de 420nm attestant son appartenance au cytochrome P-450 qui est généralement caractérisé par les bandes de soret à 420 nm.

### 3.5.4 Résumé des Caractéristiques des produits synthétisés tels que les ligands et de leurs complexes avec le métal de transition manganèse (III)

#### Ligand $L_1$ : (N, N-Bis (Salicylidène) éthylidiamine)



Poids Moléculaire: 266 g/mol

Couleur: jaune

Rd: 82%

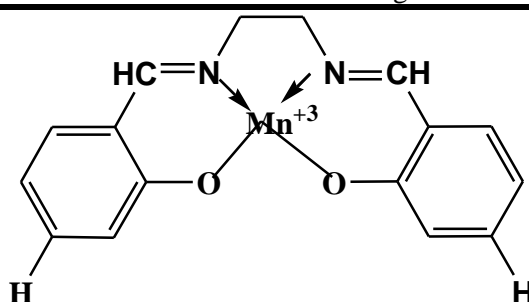
Rapport frontal: 0.78

UV-VIS:  $\lambda_{max} = 316$  nm

IR:  $\nu$  (C=N) = 1636. 53  $cm^{-1}$

#### Complexes $MnL_1$

Poids Moléculaire : 354.5 g/mol



Couleur : marron

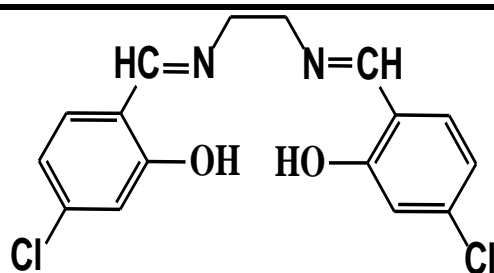
Rd : 76.70 %

Rapport frontal : 0.75

UV-VIS :  $\lambda_{max} = 406$  nm

IR :  $\nu$  (C=N) = 1629. 16  $cm^{-1}$

#### Ligand $L_2$ (N, N-Bis (5, 5- chlorosalicylidène) éthylidiamine)



Poids Moléculaire: 335 g/mol

Couleur: jaune

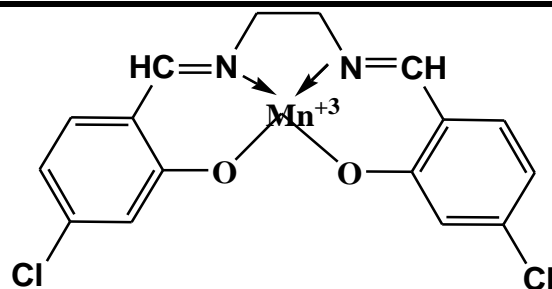
Rd : 89.24%

Rapport frontal: 0.58

UV-VIS :  $\lambda$  max = 327 nm

IR:  $\nu$  (C=N) = 1632.68  $\text{cm}^{-1}$

### Complexes $\text{MnL}_2$



Poids Moléculaire : 423.5 g/mol

Couleur : moron

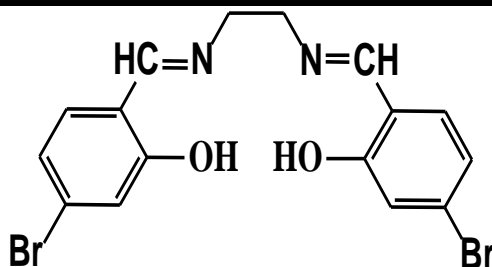
Rd : 82.3 %

Rapport frontal : 0.5

UV-VIS :  $\lambda$  max = 414 nm

= IR :  $\nu$  (C N) = 1632.57  $\text{cm}^{-1}$

### Ligand $\text{L}_3$ (N, N-Bis (5, 5- bromosalicylidène) éthylamine)



Poids Moléculaire : 424 g/mol

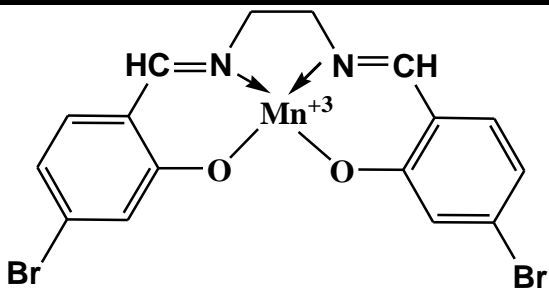
Couleur : jaune

Rd : 79%

Rapport frontal : 0.84

UV-VIS :  $\lambda$  max = 328 nm

IR :  $\nu$  (C=N) = 1634.78  $\text{cm}^{-1}$

Complexes MnL <sub>3</sub>

Poids Moléculaire : 512.5 g/mol
Couleur : marron
Rd : 87.63 %
Rapport frontal : 0.78
UV-VIS : $\lambda$ max = 414 nm
IR : $\nu$ (C=N) = 1628.99 cm <sup>-1</sup>

### 3.6 Etude électrochimique des complexes de manganèse (III) base de Schiff tétradentées :

L'analyse du processus catalytique est basée sur l'étude du comportement électrochimique des différents complexes. Elle consiste, dans premier temps, en l'étude du système catalytique sous atmosphère d'azote, puis sous atmosphère d'oxygène ; en absence et en présence d'une base axiale (1-méthylimidazole), et dans un deuxième temps en l'étude même système catalytique après introduction de l'anhydride benzoïque [35].

#### 3.6.1 Le complexe 1b étudié dans le DMF puis le DMSO :

Nous représentons dans le tableau 10 suivant des caractéristiques électrochimiques telles que les valeurs I<sub>pa</sub>, I<sub>pc</sub>, E<sub>pa</sub> et E<sub>pc</sub> du complexe 1b ainsi que son interaction vis-à-vis de l'oxygène moléculaire. Dans ce complexe 1b qui n'est pas substitué sur le résidu moléculaire salicylaldéhyde, on remarque une exaltation du courant I<sub>pc</sub>(O<sub>2</sub>) sous atmosphère d'oxygène. Dans le cas du DMF en utilisant une vitesse de balayage de 100mV/s. Ceci apparaît dans les rapports I<sub>pc</sub>(O<sub>2</sub>)/I<sub>pc</sub>(N<sub>2</sub>) (voir le **tableau**).

Cette exaltation de I<sub>pc</sub>(O<sub>2</sub>) a tendance à augmenter au fur et à mesure que la vitesse de balayage diminue 100, 50, 25, 10 et 5 mV/s.

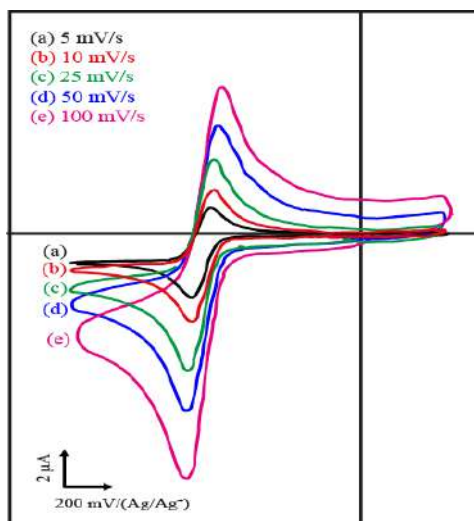


Figure 3-16 Courbes de voltampérométrie cyclique du complexe Mn (III)-L1 dans Diméthylsulfoxyde ( DMSO)5mL, 10-3 M du complexe Mn(III)-L1,10-1 M de tetrabutylammonium perchlorate (TBAP),électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrode de réf

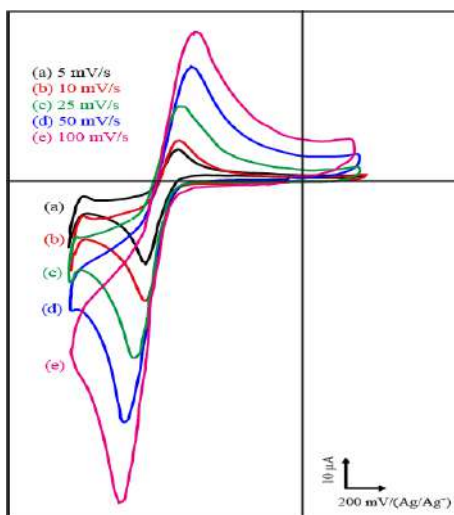


Figure 3-17 Courbes de voltampérométrie cyclique du complexe Mn (III)-L1 dans Diméthylsulfoxyde ( DMSO)5mL, 10-3 M du complexe Mn(III)-L1,10-1 M de tetrabutylammonium perchlorate (TBAP),,électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrode de r



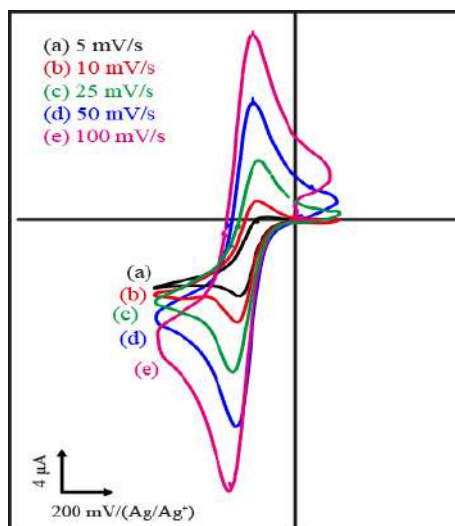


Figure 3-18: Courbes de voltampérométrie cyclique du complexe Mn (III)-L1 dans N,N- Diméthylformamide (DMF) 5mL, 10<sup>-3</sup> M du complexe Mn(III)-L1, 10<sup>-1</sup> M de tetrabutylammonium perchlorate (TBAP), électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrod

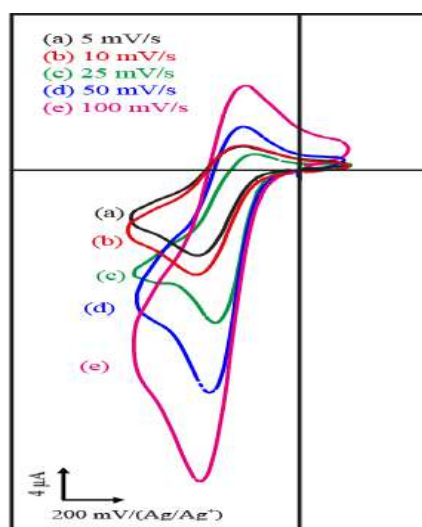


Figure 3-19 Courbes de voltampérométrie cyclique du complexe Mn (III)-L1 dans N,N- Diméthylformamide (DMF) 5mL, 10<sup>-3</sup> M du complexe Mn(III)-L1, 10<sup>-1</sup> M de tetrabutylammonium perchlorate (TBAP), électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrod

Quant à ces mêmes valeurs de rapports  $I_{pc}(O_2)/I_{pc}(N_2)$  ils sont plus importantes lorsqu'on passe du DMF au DMSO comme cela est illustré par le **tableau** précédent.

Figure 3-20 Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe 1b (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO

Vitesse	En présence d'azote					En présence d'oxygène				
	milieu	Ipa (μA)	-Ipc (μA)	-Epa (mV)	-Epc (mV)	Ipa (μA)	-Ipc (μA)	-Epa (mV)	-Epc (mV)	IpcO <sub>2</sub> /IpcN <sub>2</sub>
100	DMF	24	26.4	536	650	10.4	38.8	460	620	1.47
	DMSO	12	13.2	680	720	19.0	23.0	660	720	1.74
50	DMF	16.4	18.4	550	630	6.8	28.8	370	690	1.56
	DMSO	8.6	8.6	680	750	11.4	17.6	680	760	2.04
25	DMF	10	11	550	620	1.2	10.8	500	650	1.85
	DMSO	6.8	7.2	670	720	9.0	13.0	630	720	1.91
10	DMF	5.2	10.4	540	616	1.2	10.8	500	650	1.04
	DMSO	4.6	5.0	680	740	5.2	8.6	620	720	1.72
5	DMF	2.4	7.6	540	616	0.4	8.4	500	650	1.10
	DMSO	3.4	3.6	680	720	3.6	6.6	630	740	1.66

**Conditions expérimentales :**

Electrode de référence : Ag/Ag<sup>+</sup> (10<sup>-2</sup> M), Electrode de travail : Carbone vitreux (Ø =3 mm),

Electrode auxiliaire : Plaque de platine (2 cm<sup>2</sup>).

Pour ce qui est des valeurs de E<sub>1/2</sub>, elles sont pratiquement invariables en fonction de la vitesse de balayage étant donné que les variations observées sont de l'ordre l'erreur relative (± 20mV) et cela que ce soit sous atmosphère d'azote ou celle de l'oxygène moléculaire.

Les rapports Ipc(O<sub>2</sub>)/Ipc(N<sub>2</sub>) donnés précédemment dans le **tableau** expriment aussi des interactions importantes entre l'oxygène moléculaire et le complexe 1b. Ceci est également confirme par la **figure** suivante dans la quelle nous remarquons courant cathodiques importants lorsqu'il s'agit de l'atmosphère d'oxygène (voir le **tableau**).

Figure 3-21 Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe 1b (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO.

Vitesse (mV/s)	En présence d'azote			En présence d'oxygène			
	Milieu	-IEpc-Epal (mV)	-Ipa/Ipc	- E <sub>1/2</sub> (mV)	IEpc-Epal (mV)	-Ipa/Ipc	-(Epa+Epc)/2 (mV)
100	DMF	114	0.90	593	160	0.27	540
	DMSO	40	0.90	700	160	0.78	690
50	DMF	80	0.89	590	120	0.24	530
	DMSO	70	1.0	715	180	0.64	720
25	DMF	70	0.91	585	120	0.25	575
	DMSO	50	0.94	695	90	0.69	675
10	DMF	76	0.52	578	150	0.11	575
	DMSO	50	0.92	710	100	0.60	670
5	DMF	76	0.32	578	150	0.05	575
	DMSO	40	0.94	700	110	0.54	685

**Conditions expérimentales :** Electrode de référence :  $Ag/Ag^+(10^{-2} M)$ , Electrode de travail : Carbone vitreux ( $\varnothing = 3 mm$ ), Electrode auxiliaire : Plaque de platine ( $2 cm^2$ ),  $-E_{1/2} = -(E_{pa} + E_{pc})/2$ .

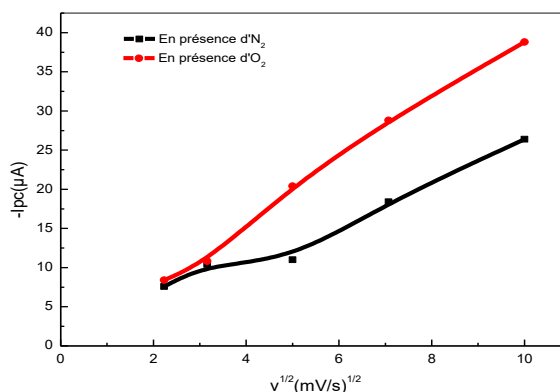


Figure 3-22  $I_{pc} = f(v^{1/2})$ ; complexe 1b (10-3M); DMF (10-1M) en TBAP.

Cette figure montre des courants plus importants que ceux enregistrés en utilisant le DMF comme solvant. Ceci est probablement dû à l'action du DMSO comme base axiale accélérant la réaction des espèces Mn (II) avec l'oxygène moléculaire.

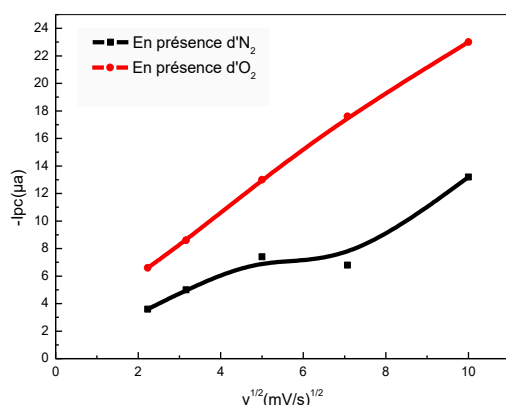


Figure 3-23  $I_{pc} = f(v^{1/2})$ ; complexe 1b (10-3M); DMSO (10-1M) en TBAP

### 3.6.2 Le Complexe MnL2 étudié dans le DMF puis le DMSO :

Le complexe MnL2 donne des résultats relativement proche de celle de complexe 1b précédent. Ceci nous permet de noter, qu'aucun effet du substituant chlore a pu être observé. Du moins au stade l'analyse par voltampérométrie cyclique .

**Table 3-9** Quelques caractéristiques électrochimiques du MnL2 (10-3M) obtenus dans le DMF

Vitesse (mV/s)	En présence d'azote					En présence d'oxygène				
	milieu	I <sub>pa</sub> (μA)	-I <sub>pc</sub> (μA)	-E <sub>pa</sub> (mV)	-E <sub>pc</sub> (mV)	I <sub>pa</sub> (μA)	-I <sub>pc</sub> (μA)	-E <sub>pa</sub> (mV)	-E <sub>pc</sub> (mV)	I <sub>pc</sub> O <sub>2</sub> /I <sub>pc</sub> N <sub>2</sub>
100	DMF	11	11.4	480	540	10.2	16.8	500	580	1.47
	DMSO	7.2	7.8	520	680	11.4	11.8	420	680	1.51
50	DMF	8.0	8.4	500	580	6.8	11.8	480	580	1.40
	DMSO	6.0	6.2	560	660	8.2	9.2	420	660	1.48
25	DMF	6.0	6.4	500	560	5.0	9.8	500	580	1.53
	DMSO	4.6	4.8	560	640	6.4	7.4	440	640	1.54
10	DMF	4.0	4.4	500	560	1.6	6.6	480	560	1.50
	DMSO	3.0	3.2	540	620	4.0	5.0	460	640	1.56
5	DMF	3.0	3.4	500	560	0.6	4.4	480	560	1.29
	DMSO	2.2	2.4	540	620	2.8	3.6	460	640	1.5

**Conditions expérimentales :** Electrode de référence : Ag/Ag<sup>+</sup> (10<sup>-2</sup> M), Electrode de travail : Carbone vitreux (Ø =3 mm), Electrode auxiliaire : Plaque de platine (2cm<sup>2</sup>).

Dans ce cas également, on note des résultats similaires que ce soit pour l'invariance de valeurs de E<sub>1/2</sub> sous atmosphère d'azote et sous atmosphère d'oxygène moléculaire dans le milieu DMF. Notons ici que ces réactions ne présentent pas de similitude dans le DMSO car on observe seulement des variations lorsqu'on passe de l'atmosphère d'azote à l'atmosphère d'oxygène. Notons par contre, qu'aucune variation significative n'est observée en fonction de la vitesse de balayage.

**Table 3-10** Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe MnL2 (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO

Vitesse (mV/s)	En présence d'azote			En présence d'oxygène			
	milieu	-I <sub>Epc</sub> -E <sub>pal</sub> (mV)	-I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	-E <sub>1/2</sub> (mV)	I <sub>Epc</sub> -E <sub>pal</sub> (mV)	-I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	-(E <sub>pa</sub> +E <sub>pc</sub> )/2 (mV)
100	DMF	60	0.96	510	80	0.60	540
	DMSO	160	0.92	600	260	0.96	550
50	DMF	80	0.95	540	100	0.57	530
	DMSO	100	0.96	610	240	0.89	540
25	DMF	60	0.93	530	80	0.51	540
	DMSO	80	0.95	600	200	0.86	540
10	DMF	60	0.90	530	80	0.24	520
	DMSO	80	0.93	580	180	0.80	550
5	DMF	60	0.88	530	80	0.13	520
	DMSO	80	0.91	580	180	0.77	550

**Conditions expérimentales :**

Electrode de référence :  $Ag/Ag^+$  ( $10^{-2} M$ ), Electrode de travail : Carbone vitreux ( $\varnothing = 3 mm$ ),

Electrode auxiliaire : Plaque de platine ( $2cm^2$ ),  $-E_{1/2} = -(E_{pa} + E_{pc})/2$ .

La **figure** suivante explicite l'interaction entre les espèces Mn (III) et l'oxygène comme cela a été déjà remarqué dans le **tableau**.

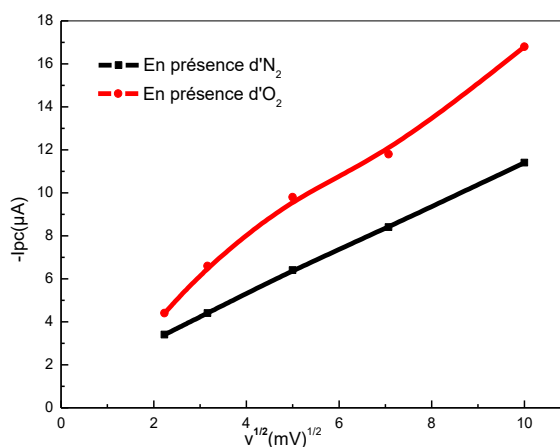


Figure 3-24  $I_{pc} = f(v^{1/2})$ ; complexe MnL2 (10-3M); DMF (10-1M) en TBAP.

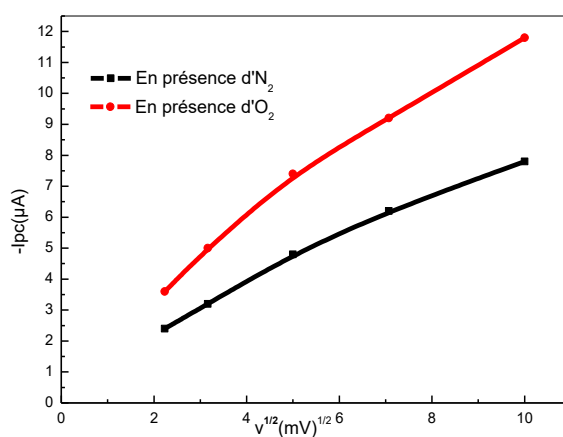


Figure 3-25  $I_{pc} = f(v^{1/2})$ ; complexe MnL2 (10-3M); DMSO (10-1M) en TBAP.

### 3.6.3 Le complexe MnL3 étudié dans le DMF puis le DMSO :

Tous les voltammogrammes des différents complexes montrent une vague réversible exprimant un couple rédox Mn (III)/Mn (II)

L'introduction de l'oxygène moléculaire dans le système catalytique provoque une nette rupture de la réversibilité du couple redox Mn (III)/Mn (II). Ce comportement est marqué par une augmentation importante du courant cathodique  $I_{pc}(O_2)$ .

Dans le cas de DMF on observe une légère augmentation du rapport  $I_{pc}(O_2)/I_{pc}(N_2)$  (1.03, 1.04, 1.12, 1.18, 1.11) en fonction de la diminution de la vitesse de balayage (100, 50, 25, 10,5mV/s). Cette augmentation est nettement plus importante dans le cas du DMSO Ce qui traduit une action des molécules de DMSO comme base axiale sur le centre métallique. Ce rapport explique la réactivité du complexe étudié avec l'oxygène moléculaire (voir le **tableau**).

**Table 3-11** Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe MnL3 (10<sup>-3</sup>M) obtenus dans le DMF et DMSO.

Vitesse (mV/s)	En présence d'azote					En présence d'oxygène				
	milieu	$I_{pa}$ (μA)	$-I_{pc}$ (μA)	$-E_{pa}$ (mV)	$-E_{pc}$ (mV)	$I_{pa}$ (μA)	$-I_{pc}$ (μA)	$-E_{pa}$ (mV)	$-E_{pc}$ (mV)	$I_{pc}O_2/I_{pc}N_2$
100	DMF	10	12	480	560	8.4	12.4	480	560	1.03
	DMSO	4.4	5.4	520	660	4.3	7.5	500	720	1.38
50	DMF	7.2	8.8	480	560	5.6	9.2	480	560	1.04
	DMSO	3.4	4.1	520	660	4.0	6.3	500	680	1.53
25	DMF	4.8	6.4	480	560	4.4	7.2	480	560	1.12
	DMSO	2.5	3	520	660	3.1	4.8	520	680	1.6
10	DMF	3.2	4.4	480	560	2.8	5.2	480	560	1.18
	DMSO	1.8	2	520	660	2.1	3.6	540	640	1.8
5	DMF	2	3.6	480	560	2	4	480	560	1.11
	DMSO	1.4	1.5	520	650	1.6	2.7	540	640	1.8

**Conditions expérimentales :** Electrode de référence : Ag/Ag<sup>+</sup> (10<sup>-2</sup> M) ; Electrode de travail : Carbone vitreux (Ø =3 mm), Electrode auxiliaire : Plaque de platine (2cm<sup>2</sup>).

le potentielles de demi vague  $E_{1/2}$  dans le milieu DMF. Elles sont invariables vis-à-vis de la vitesse de balayage que ce soit sous atmosphère d'azote ou sous atmosphère d'oxygène. Par contre dans le DMSO on observe cette invariabilité seulement sous atmosphère d'azote

Table 3-12 Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe MnL3 (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO

Vitesse (mV/s)	En présence d'azote				En présence d'oxygène		
	milieu	$- E_{pc}-E_{pa} $ (mV)	$-I_{pa}/I_{pc}$	$-E_{1/2}$ (mV)	$ E_{pc}-E_{pa} $ (mV)	$-I_{pa}/I_{pc}$	$-(E_{pa}+E_{pc})/2$ (mV)
100	DMF	80	0.83	520	80	0.67	520
	DMSO	140	0.81	590	220	0.57	610
50	DMF	80	0.81	520	80	0.60	520
	DMSO	140	0.82	590	180	0.63	680
25	DMF	80	0.75	520	80	0.61	520
	DMSO	140	0.83	590	160	0.64	680
10	DMF	80	0.72	520	80	0.53	520
	DMSO	140	0.9	590	100	0.58	640
5	DMF	80	0.55	520	80	0.50	520
	DMSO	120	0.93	590	100	0.59	640

**Conditions expérimentales :** Electrode de référence : Ag/Ag<sup>+</sup> (10<sup>-2</sup> M), Electrode de travail : Carbone vitreux (Ø =3 mm), Electrode auxiliaire : Plaque de platine (2cm<sup>2</sup>),  $-E_{1/2} = -(E_{pa}+E_{pc})/2$ .

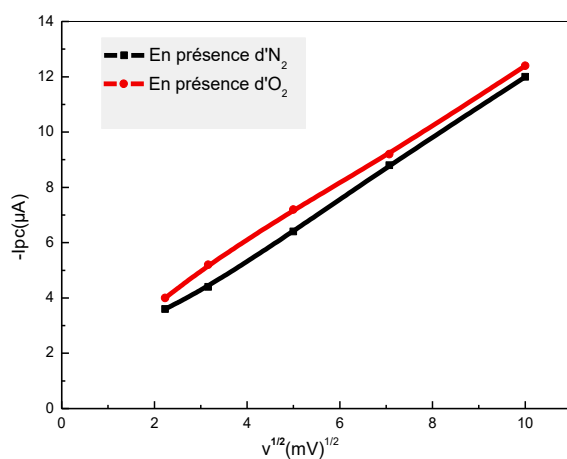


Figure 3-26  $I_{pc} = f(v^{1/2})$ ; complexe MnL3 (10-3M); DMF (10-1M) en TBAP.

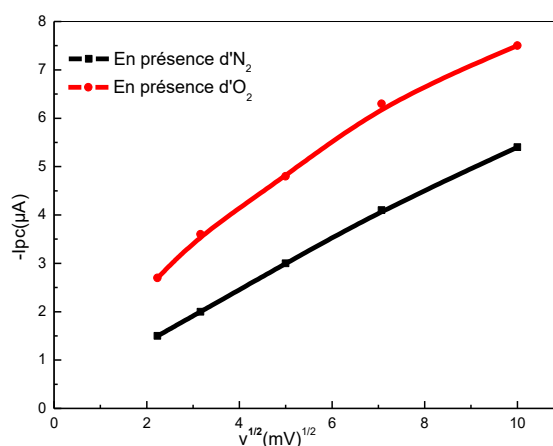


Figure 3-27  $I_{pc} = f(v^{1/2})$ ; complexe 3b (10-3M); DMSO (10-1M) en TBAP.

### 3.6.4 Le complexe MnL1 étudié dans le DMF puis le DMSO (en présence de 1-méthylimidazole) :

Dans le cas du DMF, on observe une diminution du rapport  $I_{pc}(O_2)/I_{pc}(N_2)$  ce qui nous fait penser à la formation des dimers  $\mu$ -oxo minimisant la concentration du complexe étudié. Ce phénomène n'a par contre, pas été remarqué lors de l'utilisation du DMSO comme solvant

Table 3-13 Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe MnL1 (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO. Addition de 1-méthylimidazole (10-2M).

Vitesse (mV/s)	En présence d'azote					En présence d'oxygène				
	milieu	$I_{pa}$ ( $\mu A$ )	$-I_{pc}$ ( $\mu A$ )	$-E_{pa}$ (mV)	$-E_{pc}$ (mV)	$I_{pa}$ ( $\mu A$ )	$-I_{pc}$ ( $\mu A$ )	$-E_{pa}$ (mV)	$-E_{pc}$ (mV)	$I_{pc}O_2/I_{pc}N_2$
100	DMF	21.2	29.2	580	680	12.0	23.2	540	680	0.79
	DMSO	9.4	13.4	630	740	12.0	23	500	800	1.71
50	DMF	14.2	22.8	580	680	10.4	18	540	680	0.79
	DMSO	6.8	11.6	660	770	10.2	17.6	560	800	1.52
25	DMF	9.6	16.4	590	670	9.2	15.2	530	670	0.93
	DMSO	6.4	7.4	660	760	8.0	13.2	580	800	1.78
10	DMF	9.6	16.8	590	660	7.2	12.0	530	660	0.71
	DMSO	4.4	5.0	660	740	5.0	8.8	600	780	1.76
5	DMF	8.8	16.0	590	660	6.8	10.8	520	630	0.67
	DMSO	3.4	4.0	670	760	3.6	7.0	620	740	1.75

**Conditions expérimentales :** Electrode de référence :  $Ag/Ag^+$  ( $10^{-2} M$ ), Electrode de travail : Carbone vitreux ( $\varnothing = 3 mm$ ), Electrode auxiliaire : Plaque de platine ( $2cm^2$ ).

Concernant les valeurs de  $E_{1/2}$ , elles sont constantes sous atmosphère d'azote quelque soit le solvant utilisé DMF ou DMSO. Par contre, on note une instabilité de ces valeurs de  $E_{1/2}$



quand on passe de l'atmosphère d'azote à l'atmosphère d'oxygène et cela uniquement dans le cas du DMSO sachant que ces mêmes valeurs restant stables dans le cas du DMF

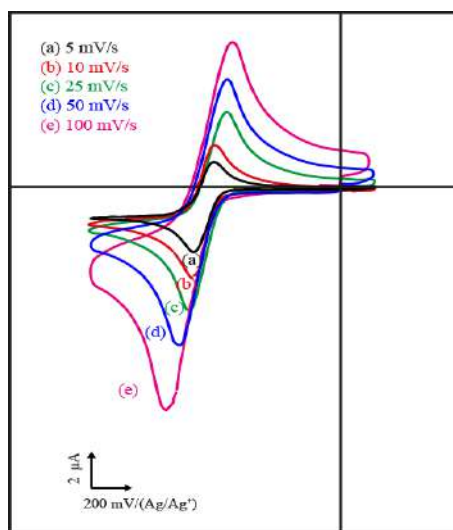


Figure II.a. 4 : Courbes de voltampérométrie cyclique du complexe Mn (III)-L<sub>1</sub> dans Diméthylsulfoxyde (DMSO)5mL, 10<sup>-3</sup> M du complexe Mn(III)-L<sub>1</sub>,10<sup>-1</sup> M de tetrabutylammonium perchlorate (TBAP), 10<sup>-2</sup> M de 1-méthylimidazole (1MeI),électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrode de référence Ag/Ag<sup>+</sup> 10<sup>-2</sup> M ,électrode auxiliaire plaque de platine (3mmx1.5mm) sous atmosphère d'azote avec différents vitesse de balayage.

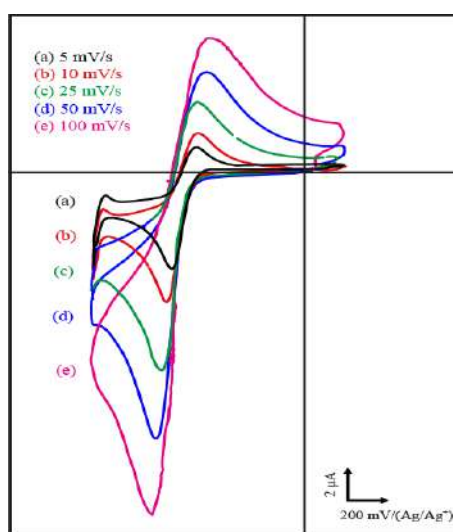


Figure II.a. 5 : Courbes de voltampérométrie cyclique du complexe Mn (III)-L<sub>1</sub> dans Diméthylsulfoxyde (DMSO)5mL, 10<sup>-3</sup> M du complexe Mn(III)-L<sub>1</sub>,10<sup>-1</sup> M de tetrabutylammonium perchlorate (TBAP), 10<sup>-2</sup> M de 1-méthylimidazole (1MeI) ,électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrode de référence Ag/Ag<sup>+</sup> 10<sup>-2</sup> M ,électrode auxiliaire plaque de platine (3mmx1.5mm) sous atmosphère d'oxygène avec différents vitesse de balayage.

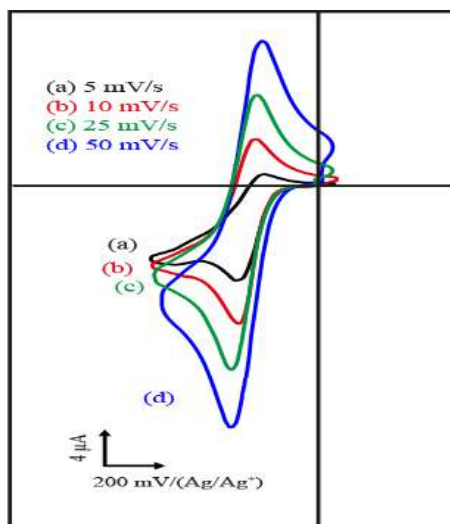


Figure II.a. 6 : Courbes de voltampérométrie cyclique du complexe Mn (III)-L<sub>1</sub> dans N,N- Diméthylformamide (DMF) 5mL, 10<sup>-3</sup> M du complexe Mn(III)-L<sub>1</sub>, 10<sup>-1</sup> M de tetrabutylammonium perchlorate (TBAP), 10<sup>-2</sup> M de 1-méthylimidazole (1MeI), électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrode de référence Ag/Ag<sup>+</sup> 10<sup>-2</sup> M, électrode auxiliaire plaque de platine (3mmx1.5mm) sous atmosphère d'azote avec différents vitesse de balayage.

Table 3-14 Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe MnL1 (10<sup>-3</sup>M) obtenus dans le DMF et DMSO .Addition de 1-méthylimidazole (10<sup>-2</sup>M).

Vitesse (mV/s)	En présence d'azote				En présence d'oxygène		
	milieu	- I <sub>Epc</sub> -E <sub>pal</sub> (mV)	-I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	- E <sub>1/2</sub> (mV)	I <sub>Epc</sub> -E <sub>pal</sub> (mV)	-I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	-(E <sub>pa</sub> +E <sub>pc</sub> )/2 (mV)
100	DMF	100	0.73	630	140	0.52	610
	DMSO	110	0.70	695	300	0.52	650
50	DMF	100	0.62	630	140	0.57	610
	DMSO	110	0.74	715	240	0.58	680
25	DMF	80	0.58	630	140	0.60	600
	DMSO	100	0.86	710	220	0.60	690
10	DMF	70	0.57	625	130	0.60	595
	DMSO	80	0.88	715	180	0.57	690
5	DMF	70	0.54	625	110	0.62	575
	DMSO	90	0.85	715	120	0.51	680

**Conditions expérimentales :**

Electrode de référence : Ag/Ag<sup>+</sup> (10<sup>-2</sup> M), Electrode de travail : Carbone vitreux (Ø =3 mm),

Electrode auxiliaire : Plaque de platine (2cm<sup>2</sup>), -E<sub>1/2</sub> = -(E<sub>pa</sub>+E<sub>pc</sub>)/2.

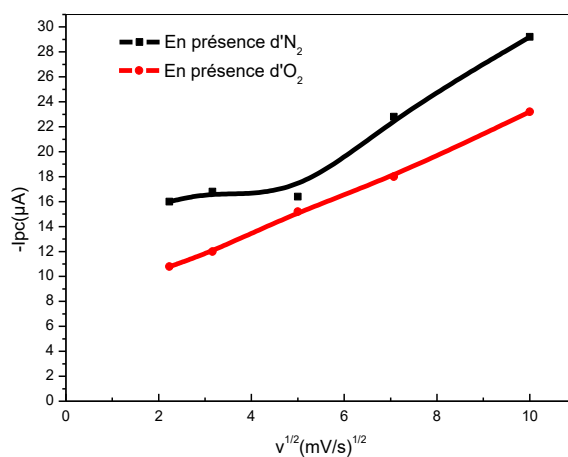


Figure II.a. 7 :  $I_{pc} = f(v^{1/2})$ ; complexe MnL1 ( $10^{-3}M$ ); DMF ( $10^{-1}M$ ) en TBAP; addition de ( $10^{-2}M$ ).

1-méthylimidazole

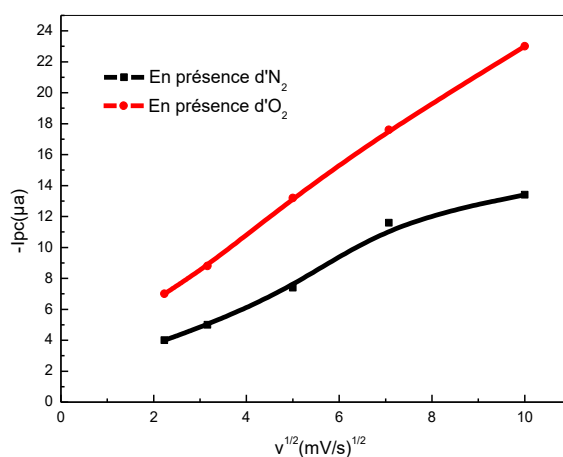


Figure II.a. 8 :  $I_{pc} = f(v^{1/2})$ ; complexe MnL1 ( $10^{-3}M$ ); DMSO ( $10^{-1}M$ ) en TBAP; addition de ( $10^{-2}M$ ).

1-méthylimidazole

### 3.6.5 Le complexe MnL2 étudié dans le DMF puis le DMSO (en présence de 1-méthylimidazole) :

Dans ce cas du DMF, lors qu'on ajoute une base axiale comme le 1-méthylimidazole, on observe une exaltation du courant cathodique  $I_{pc}$  seulement lors de l'emploi de faible vitesse de balayage (10 et 5mV/s). Ceci est compatible avec le mécanisme ECE dont l'attaque par l'oxygène moléculaire, constitue une étape limitante.

Pour ce qui est du DMSO, on note une augmentation des rapports  $I_{pc}(O_2)/I_{pc}(N_2)$  surtout lors qu'on tend vers les faibles vitesses de balayage.

**Table 3-15** Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe MnL2 (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO .Addition de 1-méthylimidazole (10-2M).

Vitesse (mV/s)	En présence d'azote					En présence d'oxygène				
	milieu	Ipa (μA)	-Ipc (μA)	-Epa (mV)	-Epc (mV)	Ipa (μA)	-Ipc (μA)	-Epa (mV)	-Epc (mV)	IpcO <sub>2</sub> /IpcN <sub>2</sub>
100	DMF	10.2	11.2	480	560	10	15.8	480	580	1.42
	DMSO	7.8	8.4	520	660	12.8	13	520	680	1.54
50	DMF	7.8	9.0	480	580	6.8	12.4	480	580	1.37
	DMSO	5.8	6.4	540	640	10.4	10.8	520	640	1.68
25	DMF	5.6	6.2	480	580	3.6	8.6	500	600	1.38
	DMSO	4.4	4.8	520	640	7.0	7.8	520	640	1.62
10	DMF	4.0	4.6	480	560	1.8	7.2	480	580	1.56
	DMSO	2.8	3.0	540	620	4.6	5.8	520	640	1.93
5	DMF	2.6	3.6	480	560	1.0	5.0	480	580	1.38
	DMSO	2.2	2.4	540	620	3.0	4.0	540	640	1.66

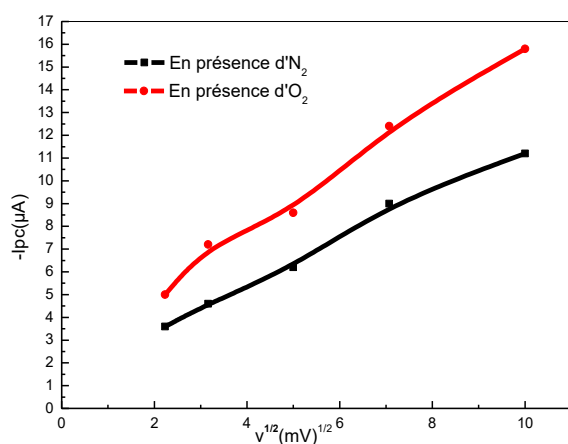
**Conditions expérimentales :** Electrode de référence : Ag/Ag<sup>+</sup> (10<sup>-2</sup> M), Electrode de travail : Carbone vitreux (Ø =3 mm), Electrode auxiliaire : Plaque de platine (2cm<sup>2</sup>).

Dans ce cas, on note une stabilité des valeurs E<sub>1/2</sub> que ce soit en fonction de la vitesse de balayage ou en passant de l'atmosphère d'azote à l'atmosphère d'oxygène

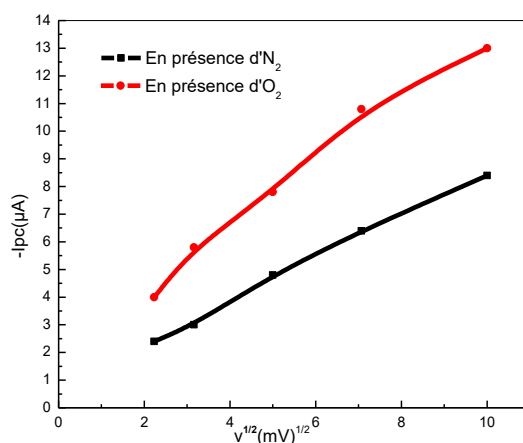
**Table 3-16** Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe MnL2 (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO .Addition de 1-méthylimidazole (10-2M).

Vitesse	En présence d'azote			En présence d'oxygène			
	milieu	-IEpc-Epal (mV)	-Ipa/Ipc	-E <sub>1/2</sub> (mV)	IEpc-Epal (mV)	-Ipa/Ipc	-(Epa+Epc)/2 (mV)
100	DMF	80	0.91	520	100	0.63	530
	DMSO	140	0.92	590	160	0.98	600
50	DMF	100	0.86	530	100	0.54	530
	DMSO	200	0.90	540	120	0.96	580
25	DMF	100	0.90	530	100	0.42	550
	DMSO	120	0.91	580	120	0.89	580
10	DMF	80	0.86	520	100	0.25	530
	DMSO	80	0.93	580	120	0.79	580
5	DMF	80	0.72	520	100	0.20	530
	DMSO	80	0.91	580	100	0.75	590

**Conditions expérimentales :** Electrode de référence : Ag/Ag<sup>+</sup>(10<sup>-2</sup> M) , Electrode de travail : Carbone vitreux (Ø =3 mm), Electrode auxiliaire : Plaque de platine (2cm<sup>2</sup>), -E<sub>1/2</sub> = -(Epa+Epc)/2.



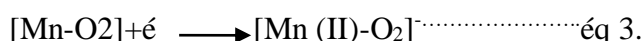
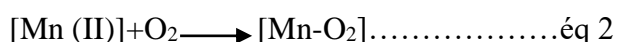
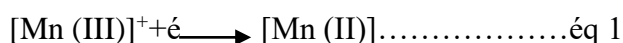
**Figure:**  $I_{pc} = f(v^{1/2})$ ; complexe MnL2 ( $10^{-3}M$ ); DMF ( $10^{-1}M$ ) en TBAP; addition de 1-méthylimidazole ( $10^{-2}M$ ).



**Figure II.a. 9 :**  $I_{pc} = f(v^{1/2})$ ; complexe MnL2 ( $10^{-3}M$ ); DMSO ( $10^{-1}M$ ) en TBAP; addition de 1-méthylimidazole ( $10^{-2}M$ ).

### 3.6.6 Le Complexe MnL3 étudié dans le DMF puis le DMSO (en présence de 1-méthylimidazole)

Lorsque on ajoute la base axiale le 1-méthylimidazole (10 équivalent/complexe) on observé une augmentation de l'intensité du courant  $I_{pc}$  ( $O_2$ ). On remarque aussi son effet de façon réversible dans le cas du DMF contrairement au milieu DMSO où la rupture de la réversibilité du couple rédox est notée. Ceci s'explique probablement par le fait que le DMSO joue le rôle d'une base axiale comme cela a été déjà signalé



**Table 3-17** Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe MnL3 (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO. Addition de 1-méthylimidazole (10-2M).

Vitesse (mV/s)	En présence d'azote					En présence d'oxygène				
	milieu	Ipa (µA)	-Ipc (µA)	-Epa (mV)	-Epc (mV)	Ipa (µA)	-Ipc (µA)	-Epa (mV)	-Epc (mV)	IpcO <sub>2</sub> /IpcN <sub>2</sub>
100	DMF	9.2	11.2	480	560	8.4	13.2	480	560	1.17
	DMSO	4.4	5.3	520	660	5.9	8.7	520	700	1.64
50	DMF	6.8	8.8	480	560	5.6	10.4	480	560	1.18
	DMSO	3.4	3.7	520	660	4.8	7.0	520	680	1.89
25	DMF	4.8	6.4	480	560	4.0	8.0	480	560	1.25
	DMSO	2.7	2.9	520	640	3.6	5.6	520	670	1.93
10	DMF	3.2	4.4	480	560	2.4	5.6	480	560	1.27
	DMSO	1.9	2.0	520	640	1.9	3.5	520	670	1.75
5	DMF	2.0	3.6	480	560	2.4	4.4	480	560	1.22
	DMSO	1.4	1.5	520	640	1.7	2.9	520	640	1.93

**Conditions expérimentales :** Electrode de référence : Ag/Ag<sup>+</sup> (10<sup>-2</sup> M), Electrode de travail : Carbone vitreux (Ø = 3 mm), Electrode auxiliaire : Plaque de platine (2cm<sup>2</sup>).

Concernant les valeurs de E<sub>1/2</sub>, elles sont invariables à la fois sous atmosphère d'azote et sous atmosphère d'oxygène .

**Table 3-18** Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe 3b (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO. Addition de 1-méthylimidazole (10-2M).

Vitesse (mV/s)	En présence d'azote			En présence d'oxygène			
	milieu	-IEpc-Epal (mV)	-Ipa/Ipc	- E <sub>1/2</sub> (mV)	IEpc-Epal (mV)	-Ipa/Ipc	-(Epa+Epc)/2 (mV)
100	DMF	80	0.82	520	80	0.63	520
	DMSO	140	0.83	590	180	0.67	610
50	DMF	80	0.77	520	80	0.53	520
	DMSO	40	0.91	590	160	0.68	600
25	DMF	80	0.75	520	80	0.50	520
	DMSO	120	0.93	580	150	0.64	595
10	DMF	80	0.72	520	80	0.42	520
	DMSO	120	0.95	580	150	0.54	595
5	DMF	80	0.55	520	80	0.36	520
	DMSO	120	0.93	580	120	0.58	580

**Conditions expérimentales :** Electrode de référence : Ag/Ag<sup>+</sup> (10<sup>-2</sup> M), Electrode de travail : Carbone vitreux (Ø = 3 mm), Electrode auxiliaire : Plaque de platine (2cm<sup>2</sup>), -E<sub>1/2</sub> = -(Epa+Epc)/2.

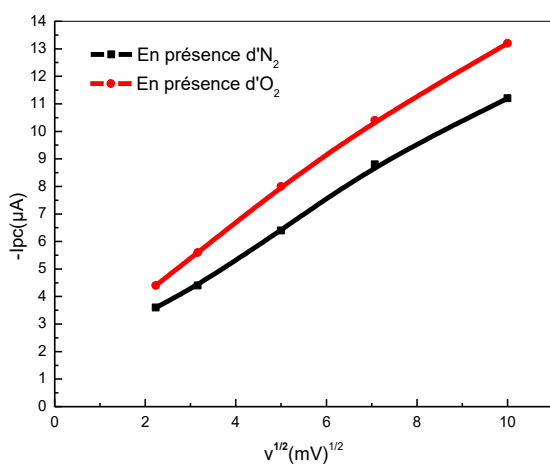


Figure II.a. 10 :  $I_{pc} = f(v^{1/2})$ ; complexe 3b ( $10^{-3}M$ ); DMF ( $10^{-1}M$ ) en TBAP; addition de 1-méthylimidazole ( $10^{-2}M$ ).

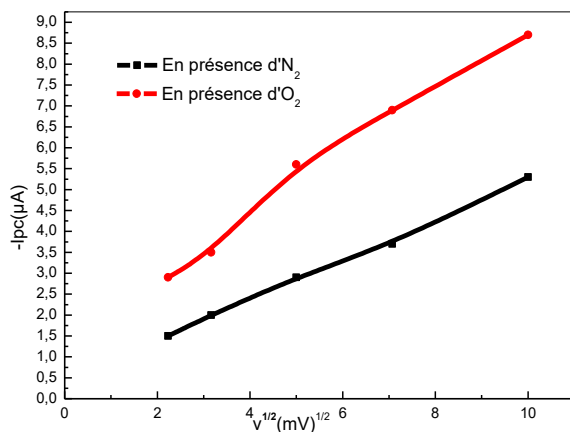


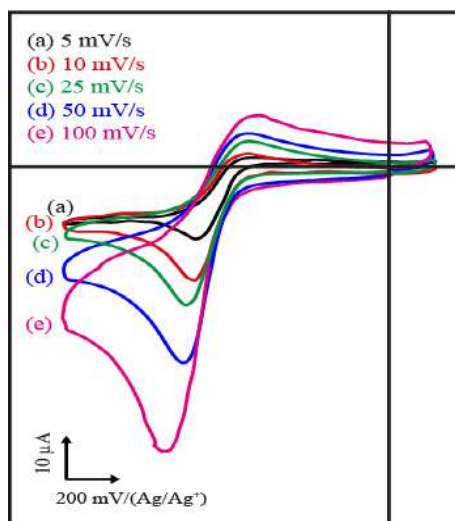
Figure II.a. 11 :  $I_{pc} = f(v^{1/2})$ ; complexe 3b ( $10^{-3}M$ ); DMSO ( $10^{-1}M$ ) en TBAP; addition de 1-méthylimidazole ( $10^{-2}M$ ).

### 3.6.7 Le complexe 1b étudié dans le DMF puis le DMSO (en présence de 1-méthylimidazole et l'anhydride benzoïque) :

Sachant que l'anhydride benzoïque joue le rôle d'un co-catalyseur servant à réaliser la rupture de la liaison O-O dans l'espèce métal super oxo ( $Mn^{III}-O-O^{\cdot}$ ) en vue de former l'espèce oxydante appelée espèce métaloxo ( $Mn^V=O$ ).

Les rapports  $I_{pc}(O_2)/I_{pc}(N_2)$  expriment dans ce cas, des courants catalytiques que l'on explique par la réduction électrochimique de l'espèce métaloxo au potentiel de sa formation.

Ces courants catalytiques peuvent être utilisés comme indicateurs de l'efficacité catalytique. Donc, au fur et à mesure qu'ils sont importants, la catalyse pourrait être efficace. Dans le cas du DMF, ces rapports sont plus importants que ceux enregistrés dans le DMSO



Courbes de voltampérométrie cyclique du complexe **Mn (III)-L<sub>1</sub>** dans Diméthylsulfoxyde ( **DMSO**)5mL,  $10^{-3}$  M du complexe **Mn(III)-L<sub>1</sub>**,  $10^{-1}$  M de tetrabutylammonium perchlorate (TBAP),  $10^{-2}$  M de 1-méthylimidazole (**1MeI**) ,  $10^{-1}$ M de l'anhydride benzoïque (**AB**),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 avec différents vitesse de balayage.

**Table 3-19**Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe **1b** ( $10^{-3}$ M) obtenus dans le DMF et DMSO, addition de 1-méthylimidazole ( $10^{-2}$ M), addition de l'anhydride benzoïque ( $10^{-1}$ M).

Vitesse (mV/s)	En présence d'azote					En présence d'oxygène				
	milieu	I <sub>pa</sub> (µA)	-I <sub>pc</sub> (µA)	-E <sub>pa</sub> (mV)	-E <sub>pc</sub> (mV)	I <sub>pa</sub> (µA)	-I <sub>pc</sub> (µA)	-E <sub>pa</sub> (mV)	-E <sub>pc</sub> (mV)	I <sub>pcO<sub>2</sub></sub> /I <sub>pcN<sub>2</sub></sub>
100	DMF	3.6	16.8	420	610	10	64	380	840	3.8
	DMSO	5.0	13.4	580	800	4.0	50	780	1060	3.73
50	DMF	5.2	12.4	410	560	10	55	380	820	4.43
	DMSO	4.4	9.0	580	800	0.8	38	580	1000	4.22
25	DMF	5.2	8.8	420	560	20	43	380	820	4.88
	DMSO	3.6	6.8	600	800	0.4	31	600	980	4.56
10	DMF	3.2	6.0	400	540	22	32	380	820	5.33
	DMSO	2.8	5.0	610	770	6.4	22	600	940	4.4
5	DMF	2.0	4.8	400	540	22	24	380	800	5.0
	DMSO	2.8	4.2	640	770	6.0	17	600	900	4.04

**Conditions expérimentales :** Electrode de référence :  $Ag/Ag^+$  ( $10^{-2}$  M), Electrode de travail : Carbone vitreux ( $\varnothing = 3$  mm), Electrode auxiliaire : Plaque de platine ( $2\text{cm}^2$ ).



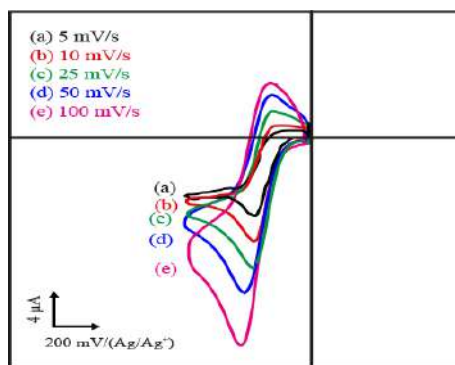


Figure II.a. 12 : Courbes de voltampérométrie cyclique du complexe Mn (III)-L<sub>1</sub> dans N,N- Diméthylformamide (DMF) 5mL, 10<sup>-3</sup> M du complexe Mn(III)-L<sub>1</sub>, 10<sup>-1</sup> M de tetrabutylammonium perchlorate (TBAP), 10<sup>-2</sup> M de 1-méthylimidazole (1MeI), électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrode de référence Ag/Ag<sup>+</sup> 10<sup>-2</sup> M, électrode auxiliaire plaque de platine (3mmx1.5mm) sous atmosphère d'oxygène avec différents vitesse de balayage.

Dans le DMF, les valeurs de  $E_{1/2}$  sont variables en fonction de vitesse de balayage, mais elles sont constantes sous atmosphère d'oxygène. Par contre dans le DMSO les valeurs de  $E_{1/2}$  sont invariable sous atmosphère d'azote et légèrement variable sous atmosphère d'oxygène

Table 3-20 Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe 1b (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO, addition de 1-méthylimidazole (10-2M), addition de l'anhydride benzoïque (10-1M).

Vitesse (mV/s)	En présence d'azote				En présence d'oxygène		
	milieu	$-IE_{pc}-E_{pa}$ (mV)	$-I_{pa}/I_{pc}$	$-E_{1/2}$ (mV)	$IE_{pc}-E_{pa}$ (mV)	$-I_{pa}/I_{pc}$	$-(E_{pa}+E_{pc})/2$ (mV)
100	DMF	190	0.21	515	460	0.16	610
	DMSO	220	0.37	690	280	0.08	920
50	DMF	150	0.42	485	440	0.18	600
	DMSO	220	0.48	690	420	0.02	790
25	DMF	140	0.59	490	440	0.46	600
	DMSO	200	0.52	700	380	0.013	790
10	DMF	140	0.53	470	440	0.69	600
	DMSO	160	0.56	690	340	0.29	770
5	DMF	140	0.41	470	380	0.92	590
	DMSO	130	0.66	705	300	0.35	750

**Conditions expérimentales :** Electrode de référence : Ag/Ag<sup>+</sup> (10<sup>-2</sup> M), Electrode de travail : Carbone vitreux ( $\varnothing = 3$  mm), Electrode auxiliaire : Plaque de platine (2cm<sup>2</sup>),  $-E_{1/2} = -(E_{pa}+E_{pc})/2$ .

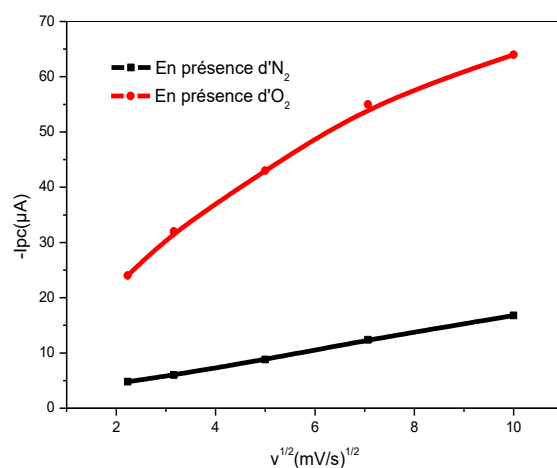


Figure II.a. 13 :  $I_{pc} = f(v^{1/2})$ ; complexe 1b ( $10^{-3}M$ ); DMF ( $10^{-1}M$ ) en TBAP addition de  $10^{-2}M$ ; addition d'anhydride benzoïque ( $10^{-1}M$ ).

1-méthylimidazole ( $10^{-2}M$ )

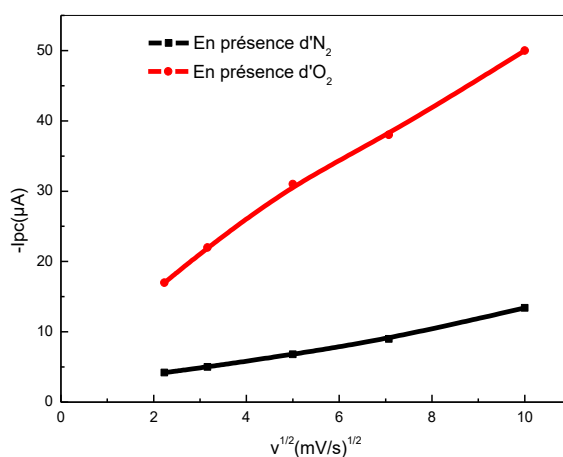


Figure II.a. 14 :  $I_{pc} = f(v^{1/2})$ ; complexe 1b ( $10^{-3}M$ ); DMSO ( $10^{-1}M$ ) en TBAP ; addition de  $10^{-2}M$ ; addition d'anhydride benzoïque ( $10^{-1}M$ ).

1-méthylimidazole ( $10^{-2}M$ )

### 3.6.8 Le complexe 2b étudié dans le DMF puis le DMSO (en présence de 1-méthylimidazole et l'anhydride benzoïque) :

Pour ce qui est du complexe 2b porteur du substituant chlore, on note une certaine diminution dans les rapports  $I_{pc}(O_2)/I_{pc}(N_2)$  si on les compare à ceux du complexe non substitué 1b. A cet effet, il est important de rappeler que l'efficacité catalytique du 2b est pratiquement 3 fois plus importante que celle de 1b vis-à-vis de l'époxydation du cyclooctène [36].

**Table 3-21** Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe 2b (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO, addition de 1-méthylimidazole (10-2M), addition de l'anhydride benzoïque (10-1M).

Vitesse (mV/s)	En présence d'azote					En présence d'oxygène				
	milieu	I <sub>pa</sub> (μA)	-I <sub>pc</sub> (μA)	-E <sub>pa</sub> (mV)	-E <sub>pc</sub> (mV)	I <sub>pa</sub> (μA)	-I <sub>pc</sub> (μA)	-E <sub>pa</sub> (mV)	-E <sub>pc</sub> (mV)	I <sub>pc</sub> O <sub>2</sub> /I <sub>pc</sub> N <sub>2</sub>
100	DMF	8.2	11.2	480	600	0	19.6	480	600	1.75
	DMSO	5.6	8.8	520	680	0	11.6	520	680	1.31
50	DMF	6.2	8.8	500	600	0	17.2	500	600	1.95
	DMSO	4.0	6.0	520	640	0	6.8	520	640	1.13
25	DMF	4.8	6.8	500	580	0	16.0	500	580	2.35
	DMSO	2.8	4.2	520	640	0	6.4	520	640	1.52
10	DMF	2.8	5.0	500	580	0	15.2	500	580	3.04
	DMSO	1.8	2.8	520	640	0	4.8	520	640	1.71
5	DMF	2.2	4.2	480	580	0	11.6	480	580	2.76
	DMSO	1.4	2.0	520	620	0	3.2	520	620	1.6

**Conditions expérimentales :** Electrode de référence : Ag/Ag<sup>+</sup> (10<sup>-2</sup> M), Electrode de travail : Carbone vitreux (Ø = 3 mm), Electrode auxiliaire : Plaque de platine (2cm<sup>2</sup>).

Concernant les valeurs de E<sub>1/2</sub>, elles sont invariables à la fois sous atmosphère d'azote et sous atmosphère d'oxygène, mais les valeurs de E<sub>1/2</sub> dans le milieu DMSO très important que celle de DMF

**Table 3-22** Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe 2b (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO, addition de 1-méthylimidazole (10-2M), addition de l'anhydride benzoïque (10-1M).

Vitesse (mV/s)	En présence d'azote				En présence d'oxygène		
	milieu	-IE <sub>pc</sub> -E <sub>pal</sub> (mV)	-I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	-E <sub>1/2</sub> (mV)	IE <sub>pc</sub> -E <sub>pal</sub> (mV)	-I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	-(E <sub>pa</sub> +E <sub>pc</sub> )/2 (mV)
100	DMF	120	0.73	540	120	0	540
	DMSO	160	0.63	600	160	0	600
50	DMF	100	0.70	550	100	0	550
	DMSO	120	0.66	580	120	0	580
25	DMF	80	0.70	540	80	0	540
	DMSO	120	0.66	580	120	0	580
10	DMF	80	0.56	540	80	0	540
	DMSO	120	0.64	580	120	0	580
5	DMF	100	0.52	530	100	0	530
	DMSO	100	0.70	570	100	0	570

**Conditions expérimentales :** Electrode de référence : Ag/Ag<sup>+</sup> (10<sup>-2</sup> M), Electrode de travail : Carbone vitreux (Ø = 3 mm), Electrode auxiliaire : Plaque de platine (2cm<sup>2</sup>), E<sub>1/2</sub> = -(E<sub>pa</sub>+E<sub>pc</sub>)/2.

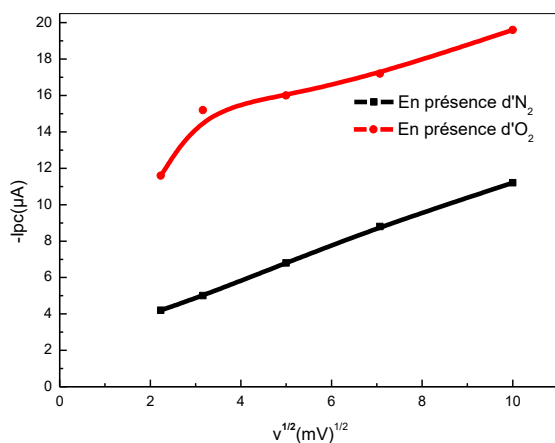


Figure II.a. 15  $I_{pc} = f(v^{1/2})$ ; complexe 2b ( $10^{-3}M$ ); DMF ( $10^{-1}M$ ) en TBAP; addition de  $10^{-2}M$ ; addition d'anhydride benzoïque ( $10^{-1}M$ ).

1-méthylimidazole ( $10^{-2}M$ )

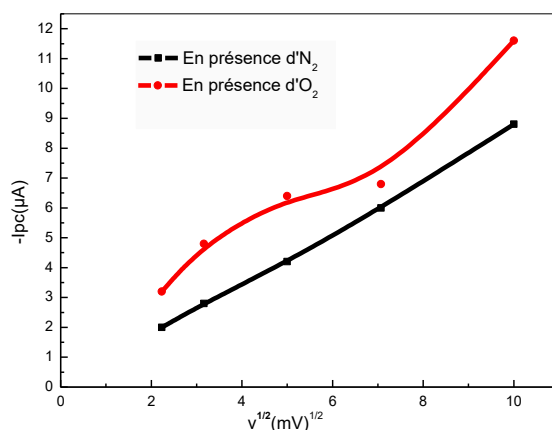


Figure II.a. 16 :  $I_{pc} = f(v^{1/2})$ ; complexe 2b ( $10^{-3}M$ ); DMSO ( $10^{-1}M$ ) en TBAP; addition de  $10^{-2}M$ ; addition d'anhydride benzoïque ( $10^{-1}M$ ).

1-méthylimidazole ( $10^{-2}M$ )

### 3.6.9 Le complexe 3b étudié dans le DMF puis le DMSO (en présence de 1-méthylimidazole et l'anhydride benzoïque) :

Au fur et à mesure que le rapport  $I_{pc}(O_2)/I_{pc}(N_2)$  est important, le système électrocatalytique pourrait être plus performant. Dans le cas du milieu DMF, nous avons déjà observé au stade de la formation de l'espèce superoxo des rapports  $I_{pc}(O_2)/I_{pc}(N_2)$  moins importants que ceux obtenus avec le DMSO. Dès que nous ajoutons à ces milieux l'anhydride benzoïque, on remarque l'extinction du rapport  $I_{pc}(O_2)/I_{pc}(N_2)$  dans le cas du DMSO et par contre une exaltation du même rapport dans le DMF démontrant des courants électrocatalytiques significatifs.

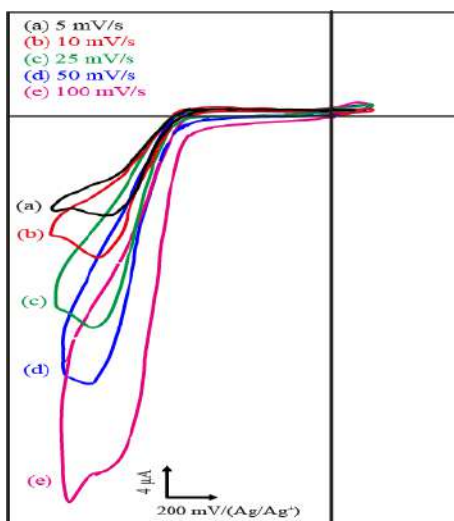
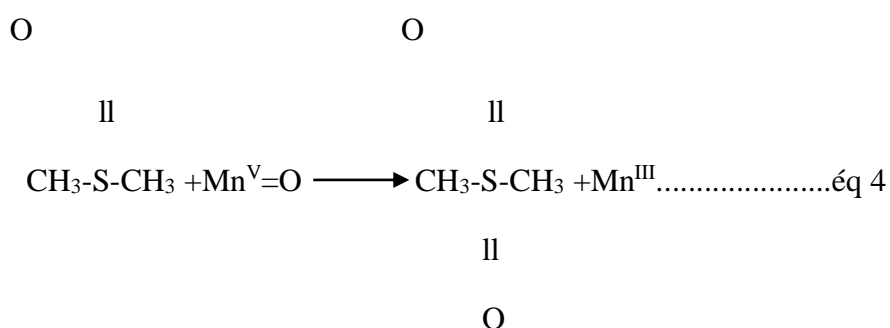


Figure II.a. 17: Courbes de voltampérométrie cyclique du complexe Mn (III)-L<sub>1</sub> dans Diméthylsulfoxyde (DMSO) 5mL, 10<sup>-3</sup> M du complexe Mn(III)-L<sub>1</sub>, 10<sup>-1</sup> M de tetrabutylammonium perchlorate (TBAP), 10<sup>-2</sup> M de 1-méthylimidazole (1MeI) , 10<sup>-1</sup>M de l'anhydride benzoïque (AB), électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrode de référence Ag/Ag<sup>+</sup> 10<sup>-2</sup> M ,électrode auxiliaire plaque de platine (3mmx1.5mm) sous atmosphère d'oxygène avec différents vitesse de balayage.

L'extinction de tels courants électrocatalytiques dans le DMSO nous laissent penser à la possibilité d'une éventuelle consommation des espèces métal oxo (Mn<sup>V</sup>=O) par les molécules du DMSO (voir le **tableau**) selon la réaction suivante:



A cet effet, il est important de rappeler que l'efficacité catalytique du 3b est pratiquement 5 fois plus importante que celle de 1b vis-à-vis de l'époxydation du cyclooctène [36].

Table 3-23 Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe 3b (10-3M) obtenus dans le DMF et DMSO. Addition de 1-méthylimidazole (10-2M). Addition d'anhydride benzoïque (10-1M).

Vitesse (mV/s)	En présence d'azote					En présence d'oxygène				
	milieu	Ipa (μA)	-Ipc (μA)	-Epa (mV)	-Epc (mV)	Ipa (μA)	-Ipc (μA)	-Epa (mV)	-Epc (mV)	IpcO <sub>2</sub> /IpcN <sub>2</sub>
100	DMF	6.0	11.2	460	560	7.2	14	460	560	1.25
	DMSO	1.6	4.6	480	660	0	5.2	480	680	1.13
50	DMF	4.8	9.2	460	560	5.6	11.6	460	560	1.26
	DMSO	1.5	3.2	500	660	0	3.4	500	660	1.06
25	DMF	4.0	7.6	460	560	4.8	10	460	560	1.31
	DMSO	1.1	2.4	500	600	0	2.8	500	600	1.16
10	DMF	2.8	6.6	460	560	4.0	8.4	460	560	1.4
	DMSO	0.9	1.6	500	600	0	1.8	500	600	1.12
5	DMF	2.4	5.2	460	560	3.6	7.2	460	560	1.38
	DMSO	0.4	1.0	500	600	0	1.2	500	600	1.2

**Conditions expérimentales :**

Electrode de référence : Ag/Ag<sup>+</sup> (10<sup>-2</sup> M), Electrode de travail : Carbone vitreux (Ø =3 mm),

Electrode auxiliaire : Plaque de platine (2cm<sup>2</sup>),

Quant aux valeurs de E<sub>1/2</sub>, elles sont invariables dans ce cas que ce soit sous atmosphères d'azote ou sous d'oxygène moléculaire.

Ces valeurs se déplacent vers des potentiels plus cathodiques en passant du DMF au DMSO

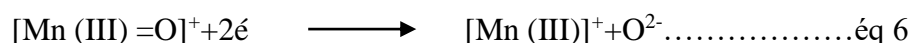


Table 3-24 Quelques caractéristiques électrochimiques du complexe 3b (10<sup>-3</sup>M) obtenus dans le DMF et DMSO, addition de 1-méthylimidazole (10<sup>-2</sup>M), addition de l'anhydride benzoïque (10<sup>-1</sup>M).

Vitesse (mV/s)	En présence d'azote				En présence d'oxygène		
	milieu	-IEpc-Epal (mV)	-Ipa/Ipc	-E <sub>1/2</sub> (mV)	IEpc-Epal (mV)	-Ipa/Ipc	-(Epa+Epc)/2 (mV)
100	DMF	100	0.53	510	100	0.51	510
	DMSO	180	0.34	570	200	0	570
50	DMF	100	0.52	510	100	0.48	510
	DMSO	160	0.46	580	160	0	580
25	DMF	100	0.52	510	100	0.48	510
	DMSO	100	0.45	550	100	0	550
10	DMF	100	0.5	510	100	0.47	510
	DMSO	100	0.56	550	100	0	550
5	DMF	100	0.46	510	100	0.5	510
	DMSO	100	0.4	550	100	0	550

**Conditions expérimentales :**

Electrode de référence : Ag/Ag<sup>+</sup> (10<sup>-2</sup>M), Electrode de travail : Carbone vitreux (Ø = 3 mm),

Electrode auxiliaire : Plaque de platine (2cm<sup>2</sup>), -E<sub>1/2</sub> = -(Epa+Epc)/2.

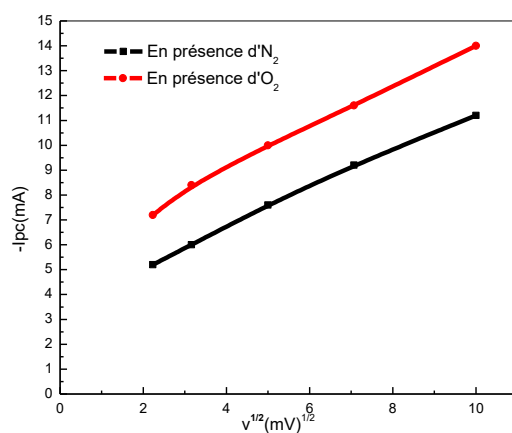


Figure II.a. 18 : Ipc = f (v<sup>1/2</sup>); complexe: 3b (10<sup>-3</sup>M); DMF (10<sup>-1</sup>M) en TBAP; addition de 1-méthylimidazole (10<sup>-2</sup>M); addition d'anhydride benzoïque (10<sup>-1</sup>M).

1-méthylimidazole (10<sup>-2</sup>M); addition d'anhydride benzoïque (10<sup>-1</sup>M).

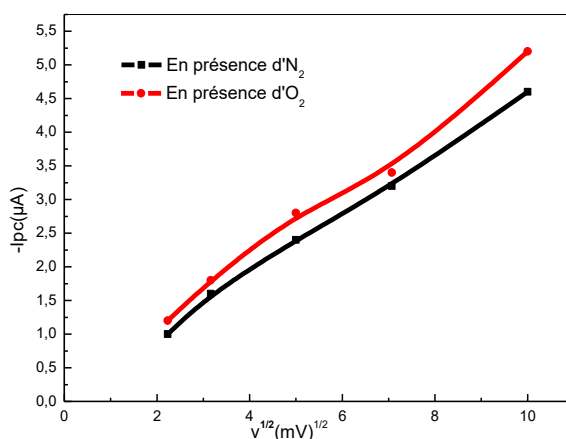


Figure II.a. 19 :  $I_{pc} = f(v^{1/2})$ ; complexe 3b ( $10^{-3}M$ ); DMSO ( $10^{-1}M$ ) en TBAP; addition de 1-méthylimidazole ( $10^{-2}M$ ); Addition d'anhydride benzoïque ( $10^{-1}M$ ).

### 3.7 Synthèse des ligands Base de Schiff et leurs complexes métal -base de Schiff métal = Mn.

#### 3.7.1 Introduction

Cette partie a pour objectif de synthétiser trois complexes de manganèse (III)-bases de Schiff pentadentées en vue d'obtenir des espèces oxydantes de stabilité satisfaisante. Nous avons procédé à la préparation de trois ligands pentadentées et leurs complexes de manganèse (III)-bases de Schiff selon la méthode proposée par Coleman et Coll.<sup>[35]</sup> et dont les structures sont schématisés ci-dessous :

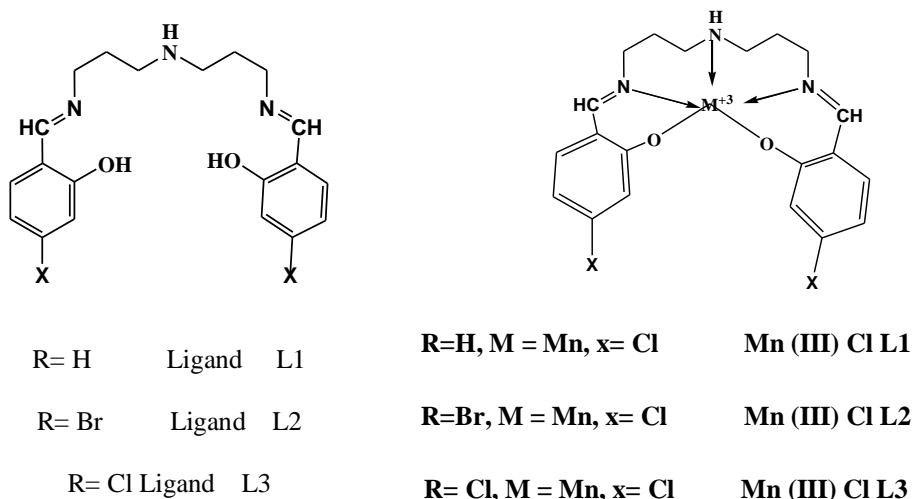


Figure II.b. 1 : Structure des ligands et complexes synthétisés.

[35] Sasaki, C. Nakajima, K. Kojima, M. Fujita, J. Bull. Chem. Soc. Jpn, (1991), 1318.



### 3.8 Synthèse des ligands :

La réaction globale faisant intervenir les ligands (L1, L2 et L3) est la suivante :

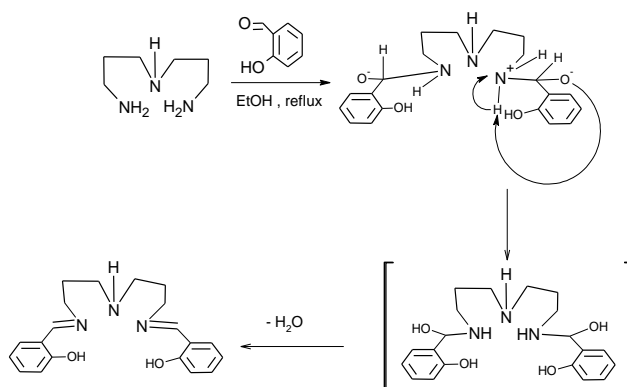


Figure II.b. 2 : Mécanisme de formation de ligand L1 base de Schiff pentadentée.

#### 3.8.1 Le ligand (L1) base de Schiff N, N'- bis-(salicylidène) bis- (3-aminopropylamine) M=339g/mol

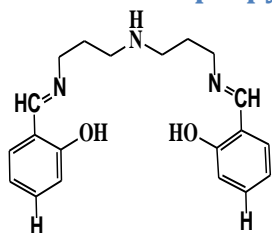


Figure II.b. 3 : Structure du ligand base de Schiff L1

On dissout 1mmole (0.131g) de bis (3-aminopropyl) amine (a) 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 2mmole (0.244g) de aldéhyde salicylique dissout dans 10ml de éthanol absolu Avec une pipette pasteur on l'ajoute goûte à goûte au (a), le mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique. Dès que le contact des deux composés (température ambiante) on observe un changement de couleur (jaune). Ensuite, le montage est porté au reflux pendant une heure, la réaction est contrôlée par la chromatographie sur couche mince CCM. 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 88 %.

#### d) 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 0,28.

#### e) La spectroscopie infrarouge

Le spectre du ligand L1, expose les principales bandes caractéristiques de vibration représentées au niveau du (Tableau). Une large bande d'intensité moyenne dans l'intervalle de 2500-2750nm et 3338-3580nm du à la liaison intramoléculaire (OH. NH). La vibration de groupe azométhine du ligand L1 est observe à 1632nm.<sup>[36]</sup> .

Table 3-25 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

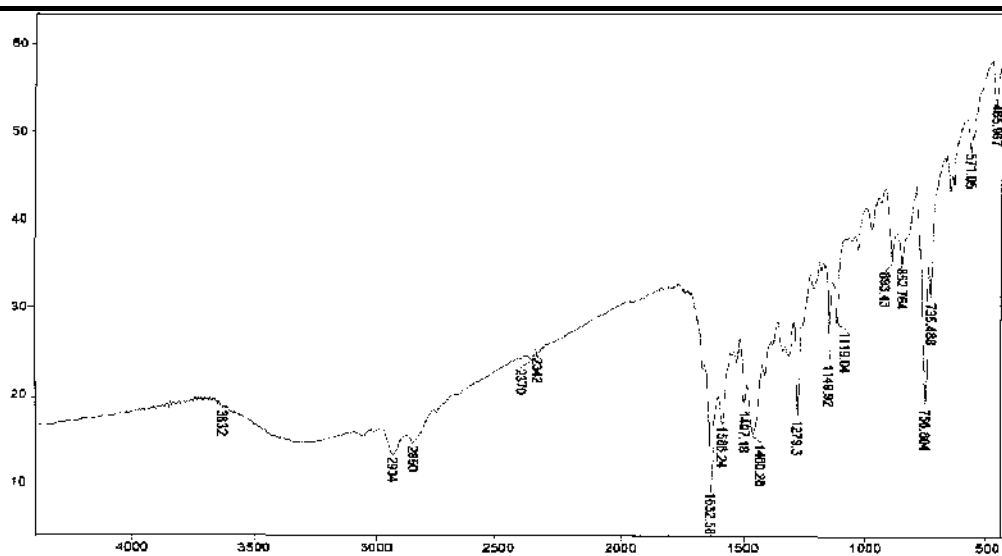


Figure II.b. 4 : Spectre infrarouge du ligand L1 base de Schiff.

<sup>[36]</sup> Sasaki, H. Irie, R. Hamada, T. Suzuki, K. Katsuki. T. Tetrahedron (1994), 50, 11827, 4311.

## f) La spectrophotométrie UV-Visible

L'étude de la spectrophotométrie ultra-violette a montré une bande d'absorption large de groupe azométhine (C=N) à 314 nm <sup>[37][38]</sup>, qui caractérise le ligand L1 dont l'absorbance est de (A=2.146) est ce qui est montré au niveau de la figure.

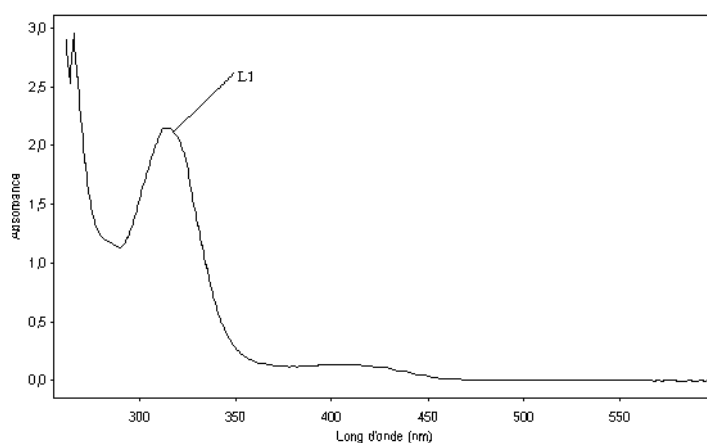


Figure II.b. 5 : Spectre électronique du ligand L1 ( $10^{-4}M$ ) dans DMSO (diméthyl sulfoxyde).

### 3.8.2 Le ligand (L2) base de Schiff 5,5'-dibromoN, N'- bis-(salicylidéne)bis- (3-aminopropylamine) . M=497g/mol

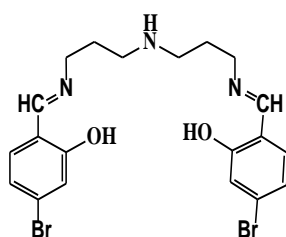


Figure II.b. 6 : Structure du ligand base de Schiff L2

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

---

, Chem, Soc. Jap,(1994), 67, 2248 .

<sup>[38]</sup> Sono, M. Roach, M.P. Coulter, E.D. Dawson, J.H Chem. Rev. (1996), 96, 2841-2887.

agitation magnétique. Ensuite, on ajoute 0.402 g (2mmole) de 5-Bromo-salicylique aldéhyde 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 80.48 %.

### g) 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 0,48.

### h) La spectroscopie infrarouge

Les bandes d'absorption caractéristiques pour le ligand L2 sont représentées dans le tableau 3, une bande d'absorption moyenne du groupe azométhine est observé à  $1636\text{ cm}^{-1}$ , avec un déplacement vers les fréquences plus ; ce qui permet d'en déduire un bathochromique attribué à l'atome de brome du dérivé salicylaldehyde <sup>[40],[41]</sup>.suivant (le tableau).

**Tableau II.b. 1 : Principales bandes d'absorption de l'IR attribuées au le ligand L2.**

Fonction	Bande d'absorption $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité
NH, OH	3367	M
CH aliphatique	2974	M
C=N	1636	M
C=C	1584	M
C-N	1478	M
C-O	1279	M
C-Br	627	F

<sup>[40]</sup> Jacobsen, E. N. Zhang, W. Muci, A. R. Ecker, J. R. Deng, L. J. Am. Chem. Soc. (1991), 113, 7063.

<sup>[41]</sup> Groves, J. T. McClusky, G. A. White, R. E. Coon, M.J Biochem, Biophys. Res. Comm. (1978), 81, 154-160.

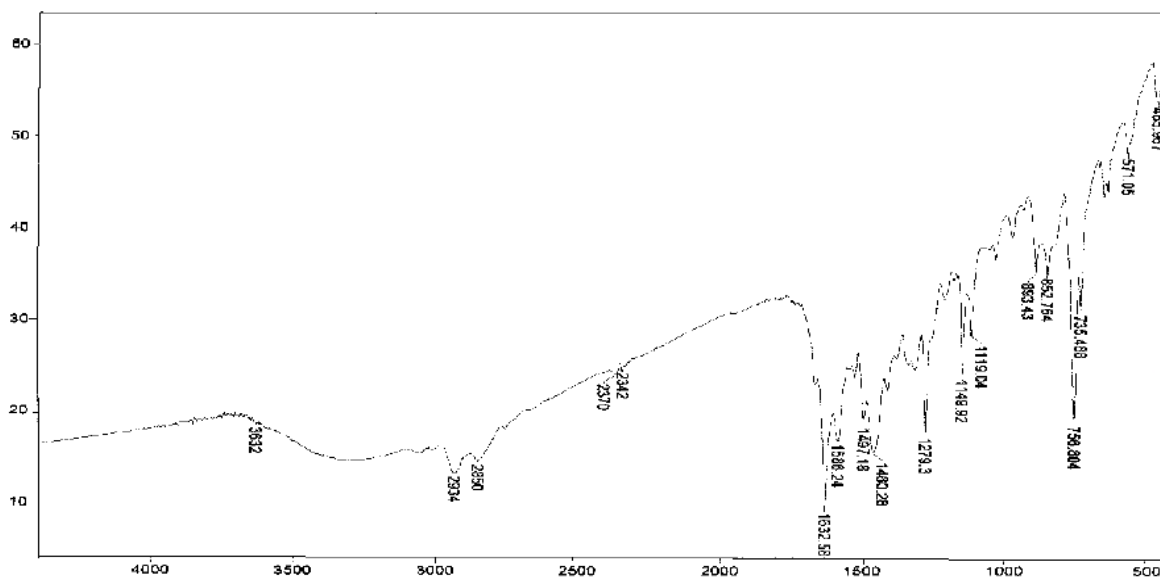


Figure II.b. 7 : Spectre infrarouge du ligand L2 base de Schiff.

### i) La spectrophotométrie UV-Visible

Le spectre électronique du ligand L2 montre deux principales raies que l'on a attribué aux transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\lambda_{\max} = 328\text{nm}$ ,  $A = 1.435$ ) et la transition  $n \rightarrow \pi^*$  de système aromatique ( $\lambda_{\max} = 246\text{nm}$ ,  $A = 2.056$ )<sup>[42]</sup>(Voir Figure III.7).

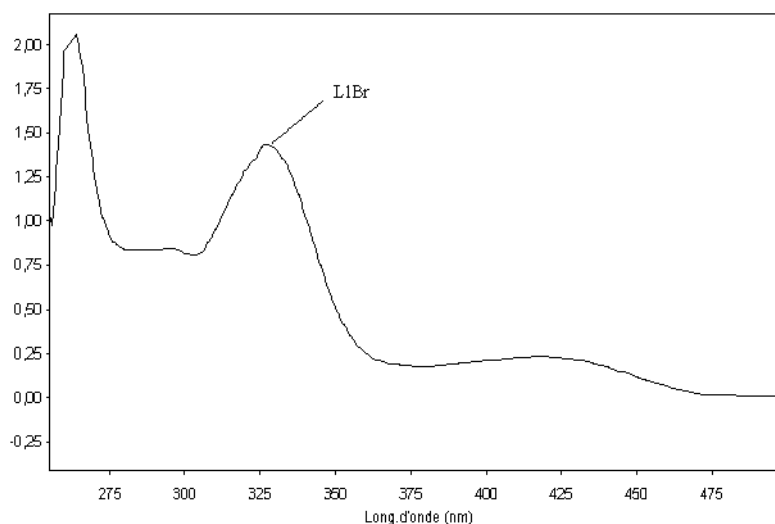


Figure II.b. 8 : Spectre électronique du ligand L2 ( $10^{-4}\text{M}$ ) dans le DMSO.

<sup>[42]</sup> Gurjar, M.K. Sarma, B.V.N.B.S. Rama Rao, A.V. Ind J, Chem., Sect. B. (1997), 36B, 213.

La comparaison entre les deux ligands L1 et L2 nous permet de déduire un déplacement remarquable des bandes d'absorption respectivement 314nm et 325nm de la transition  $n \rightarrow \pi$  en UV visible (effet bathochrome) dû à la présence de l'halogène (Br) dans la structure du ligand L2 qui représente un groupement attracteur d'électrons par effet inductif et un groupement donneur d'électron par effet mésomère.

### 3.8.3 le ligand (L3) base de schiff 5,5'-dichloro n, n'- bis-(salicylidene) bis- (3-aminopropylamine) m= 497 g/mole.

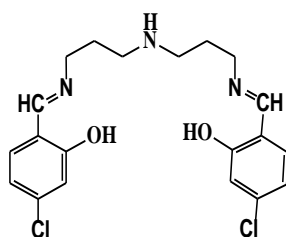


Figure II.b. 9 : Structure du ligand base de Schiff L3

#### j) **SYNTHESE :**

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%.

#### k) **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.

#### l) **La spectroscopie infrarouge**

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

Table 3-26 Principales bandes d'absorption de l'IR attribuées au le ligand L3.

Fonction	Bande d'absorption $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	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

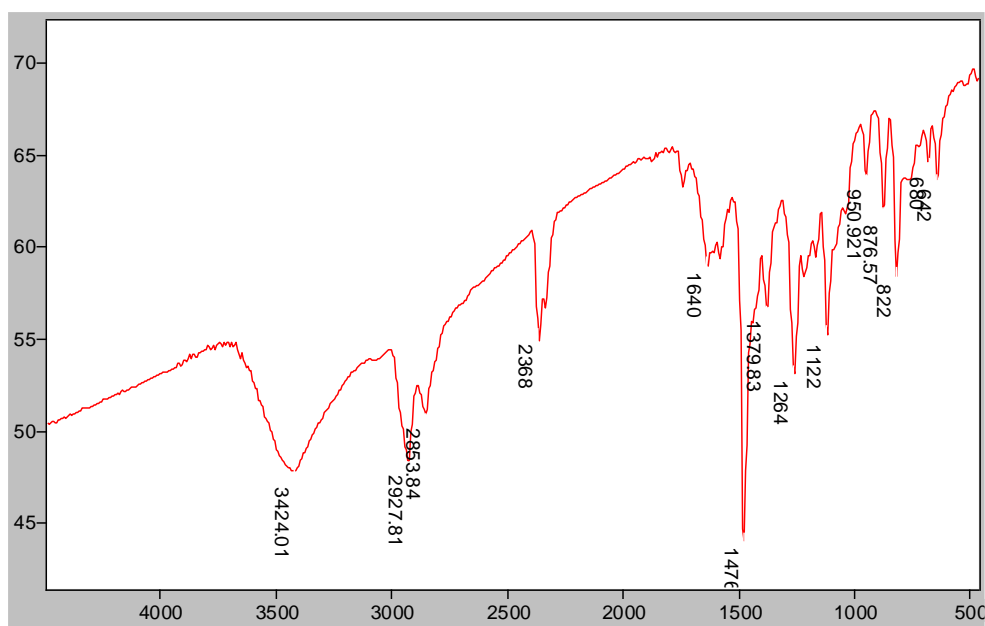


Figure 3-28 Spectre infrarouge du ligand L3 base de Schiff.

### m) La spectrophotométrie UV-Visible

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

Tableau II.b. 2 : valeurs numériques de ( $\lambda_{\max}$ , Absorbance (A) et  $\epsilon_{\max}$ ) pour le ligand L3 base des schiff.

	$\lambda_{\max}$	absorbance	$\epsilon_{\max}$ (mole <sup>-1</sup> L cm <sup>-1</sup> )
Ligand L3	332	1.356	13560

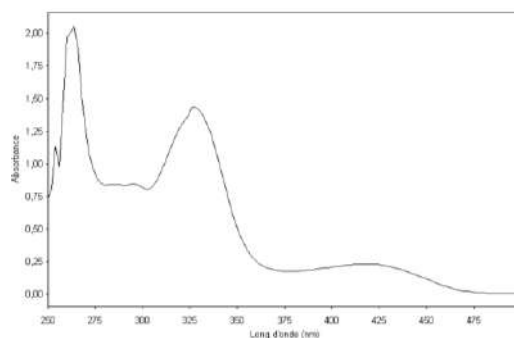


Figure II.b. 10 : Spectre électronique du ligand L3 ( $10^{-4}M$ ) dans le chloroforme ( $CHCl_3$ )

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.

### 3.8.4 Préparation des complexes

#### 3.8.4.1 Le complexe base de Schiff [Mn (III) -L1] Cl, (Mn (III) L1 $M = 427.5$ g/mole.

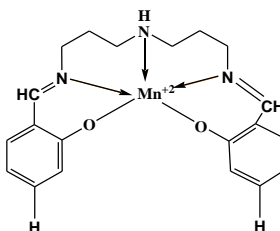


Figure II.b. 11: Structure du complexe de manganèse base de Schiff Mn (III) Cl-L1

#### a) 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  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (0.245 g) dissout dans 5ml de méthanol désoxygène à l'air libre pendant 1h. il y a formation du précipité marron, après filtration et lavage avec le méthanol désoxygène on sèche dans le desiccateur sous pression réduite, le complexe est formé avec un rendement de 46.80 %.



❖ **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<sup>III</sup>L1, avec un facteur de rétention qui est de 0,96.

❖ **La spectroscopie infrarouge**

Le spectre infrarouge du complexe Mn (III) 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  $\nu$  ( $1626\text{ cm}^{-1}$ )

( $1632\text{ cm}^{-1} \longrightarrow 1626\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[43]</sup>, ceci indique que l'atome d'azote du groupe azométhine est coordiné avec l'ion métallique. Cette coordination est confirmée par la présence d'une nouvelles bandes assigné à Mn-N, et la bande C-O ( $1290.3\text{ cm}^{-1}$ ) 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<sup>[44]</sup>. Suivant (Tableau ).

**Tableau II.b. 3 : Principales bandes caractéristiques de l'IR attribuées au complexe Mn (III)-Cl L1.**

<b>Fonction</b>	<b>Bande d'absorption <math>\nu(\text{cm}^{-1})</math></b>	<b>Intensité</b>
NH	3423	M
CH aliphatique	2925	F
C=N	1625	M
C=C	1533	M
C-N	1379	F
C-O	1290	F

<sup>[43]</sup> Adam, W. Jeko, J. Nemes, C. Patonay, T. Sebok, P. Tetrahedron Lett, (1995), 36, 3669.

<sup>[44]</sup> Lee, N.H. Jacobsen, E.N. Tetrahedron Lett, (1991), 32, 653.

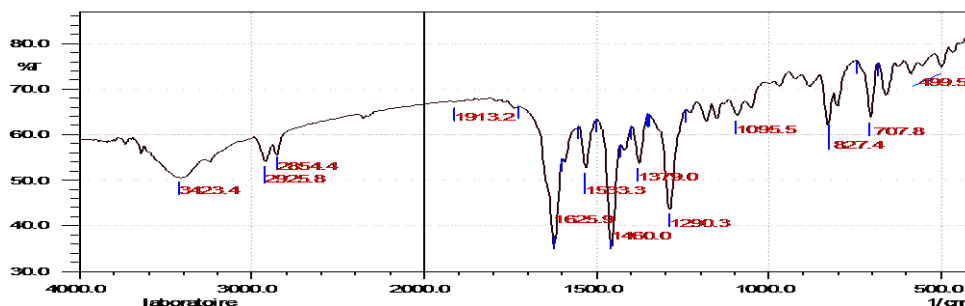


Figure II.b. 12: Spectre infrarouge du complexe Mn (III) Cl-L1.

❖ La spectrophotométrie UV-Visible

La disparition de la bande d'absorption ( $\lambda_{\max} = 314 \text{ A}=2.146$ ) attribuée au ligand L1 et l'apparition d'une autre bande d'absorption localisée à ( $\lambda_{\max} = 387\text{nm}$ ,  $A= 1.477$ ), permet de déduire la complexation du L1 en présence de manganèse comme cela est élucidé dans la figure.

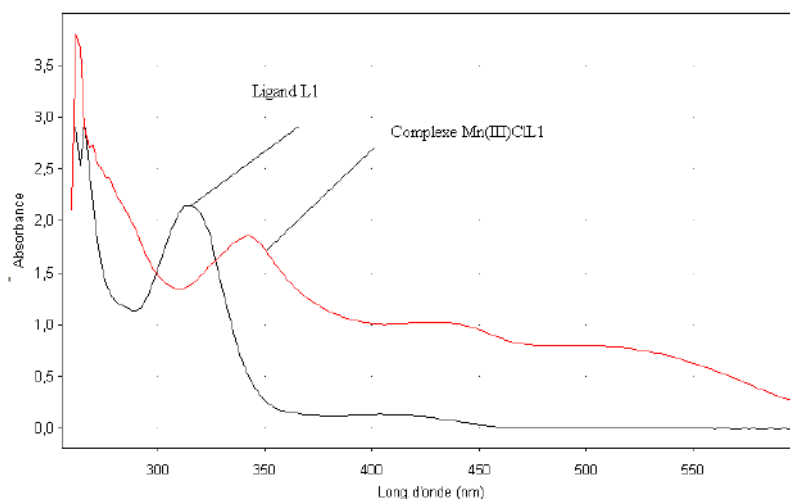


Figure II.b. 13: Spectre électronique du ligand L1 et du complexe Mn (III)-Cl L1 ( $10^{-4}\text{M}$ ) dans le DMSO.

b) **Complexe (Mn (III) Cl-L2 base de Schiff M =585.43 g/mol.**

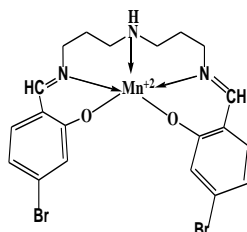


Figure II.b. 14 : Structure du complexe de manganèse base de Schiff Mn (III) Cl-L2.

❖ 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, 0.402)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  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (0.245 g) dissout dans 5ml de méthanol désoxygène à l'air libre pendant 1h.il y a formation du précipiter vert, après la filtration et le lavage avec méthanol désoxygène on sèche dans le dés sécateur sous vide, le complexe est forme avec une masse de 0.140 g de rendement 56.70 %.

❖ Chromatographie sur couche mince

En utilisant le même éluant précédent, La valeur du rapport frontal attribuée au complexe Mn (III) Cl-L2 est de 0,60.

❖ La spectroscopie infrarouge

La fonction azothydrique a subi un déplacement vers les fréquence les plus basse par rapport au ligand L2  $1638\text{cm}^{-1}$   $1624\text{cm}^{-1}$ ,<sup>[50]</sup> démontrant ainsi sa participation à la coordination du manganèse.  $\longrightarrow$

Table 3-27Principales bandes caractéristiques de l'IR attribuées au complexe Mn (III) Cl- L2.

Fonction	Bande d'absorption $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité
NH	3375	M
CH aromatique	2925	F
CH aliphatique	2866	M
C=N	1624	F
C=C	1529	M
C-N	1454	F
C-O	1180	M
C-Br	652	M

<sup>[50]</sup> Takai, T.Yamada, T. Mukaiyama, T. Chem. Lett. (1990), 1657 - 1660.

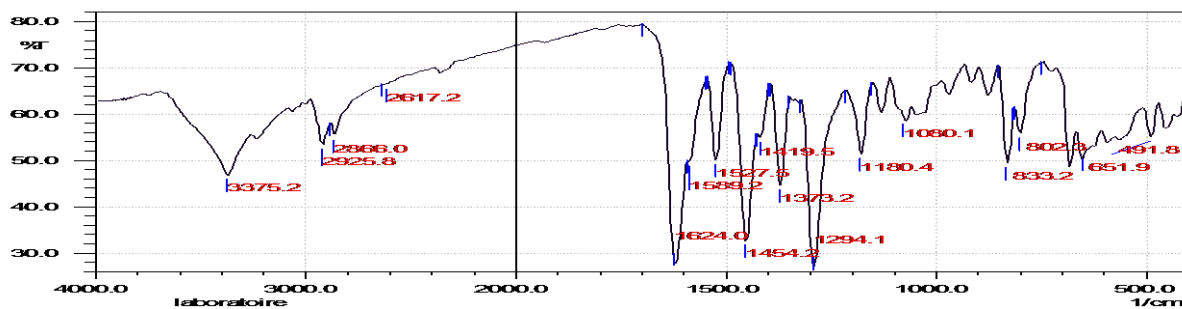


Figure II.b. 15 : Spectre infrarouge du complexe Mn (III)-Cl L2.

❖ 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 FigureIII.a.18), les deux épaulements situés à 269 nm dont les valeurs d'absorbance (0.745) sont dus à des transitions de type  $\pi-\pi^*$  de la fonction iminique et de cycle de benzène du complexe Mn (III) Cl- L2.

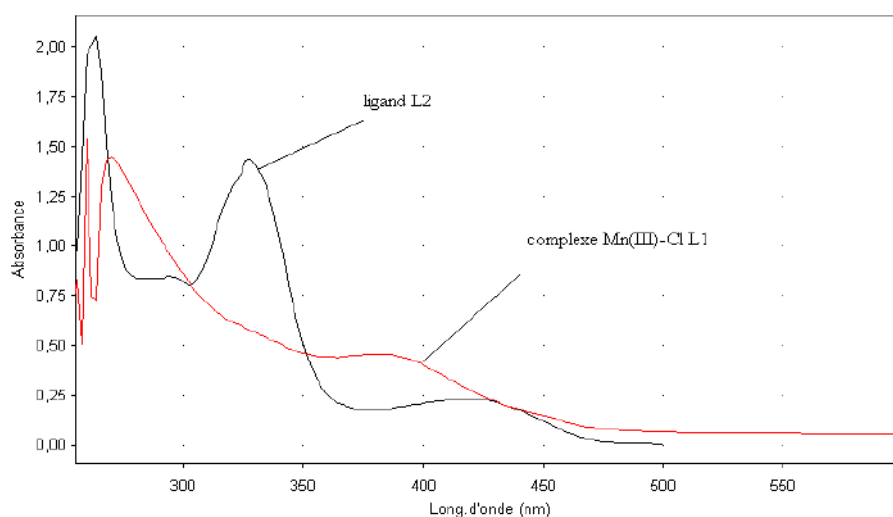


Figure II.b. 16 : Spectre électronique du ligand L1 base de Schiff et son complexe Mn (III)Cl-L2 ( $10^{-4}$ M) dans le DMSO.

c) **COMPLEXE DE MANGANESE BASE DE SCHIFF (Mn (II)-L<sub>3</sub>) M =461g/mole.**

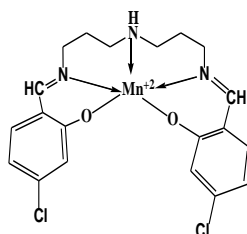


Figure II.b. 17 : structure du complexe de manganèse base de Schiff Mn (II)-L<sub>3</sub>.

❖ 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 à la solution de diamine, on met le système au reflux sous atmosphère d'azote, après 3 h on ajoute 1mmole de sel de Manganèse  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (0.245 g) dissout dans 5ml de méthanol désoxygène sous atmosphère d'azote pendant 3h. il y a formation du précipité vert, après la filtration et le lavage avec méthanol désoxygène on sèche dans le dessiccateur sous vide, le complexe est obtenu de rendement 70.3%.

❖ la chromatographie sur couche mince

En utilisant le même éluant précédent, La valeur du rapport frontal attribuée au complexe  $Mn(II)-L_3$  est de 0,45.

❖ La spectroscopie infrarouge

les principales bandes d'infrarouge caractéristiques pour le complexe  $Mn(II)-L_3$  sont redressées dans le tableau (II.25). la bande forte  $\nu$  ( $3423.4\text{ cm}^{-1}$ ) est caractérisée par la fonction amine secondaire (-NH-) du complexe de  $Mn(II)-L_3$ . La fonction azométhynique a subi un déplacement vers les nombres d'ondes les plus bas par rapport au ligand  $L_3$

$1638\text{ cm}^{-1}$   $1616\text{ cm}^{-1}$ , [38] démontrant ainsi sa participation à la coordination du manganèse. Ainsi la bande moyenne  $\nu$  ( $661.5\text{ cm}^{-1}$ ) est caractéristique de la vibration de liaison C-Cl

Table 3-28 Principales bandes caractéristiques de l'IR attribuées au complexe  $Mn(II)-L_3$

Fonction	Bande d'absorption $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité
NH	3423	M
CH aromatique	2926	F
C=N	1616	F
C=C	1520	M
C-O	1288	M
C-Cl	661	M

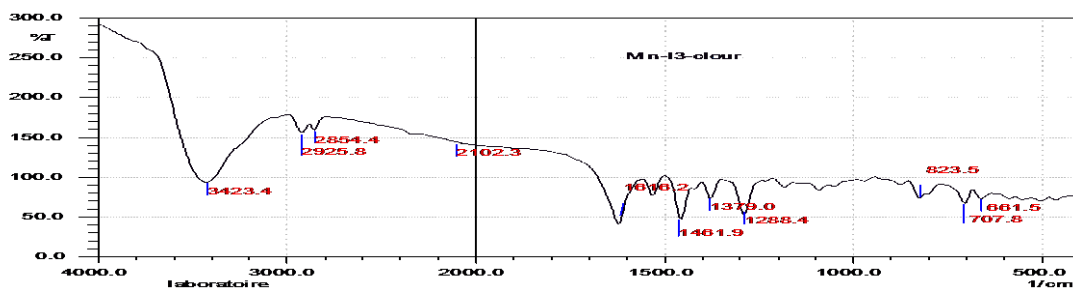


Figure II.b. 18: Spectre infrarouge du complexe  $Mn(II)-L_3$ .

### ❖ 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) , les deux épaulements situés à 269 nm dont les valeurs d'absorbance (A= 0.745) sont dus à des transitions de type  $\pi-\pi^*$  de la fonction azométhylique et de cycle de benzène du complexe Mn(II)- L3. [39]:

Table 3-29valeurs numériques de ( $\lambda_{\max}$ , Absorbance (A) et  $\epsilon_{\max}$ ) pour le complexe Mn (II)-L3 base des schiff et leur ligand correspond L3.

	$\lambda_{\max}$ (cm <sup>-1</sup> )	absorbance	$\epsilon_{\max}$ (mole <sup>-1</sup> L cm <sup>-1</sup> )
Ligand L3	332	0.356	3560
Complexe Mn(II)-L3	386	0.350	3500

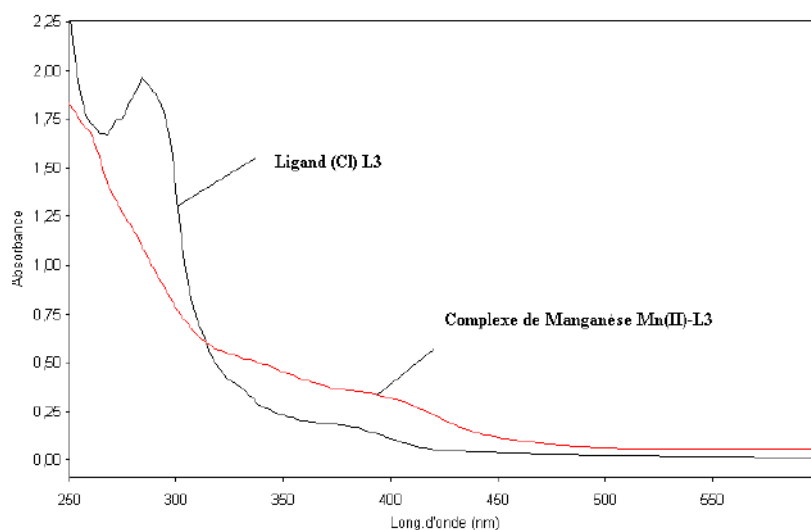


Figure II.b. 19: Spectre électronique du ligand L3 base de Schiff et son complexe Mn (II)-L3

### 3.8.5 Conclusion

Les principales caractéristiques spectrales des ligands L1, L2 et L3 et leurs complexes synthétisés dans notre laboratoire cité précédemment sont indiqués dans les trois tableaux.

Table 3-30 Caractéristiques spectrales du ligand L1 et le complexe Mn (III)-CIL1.

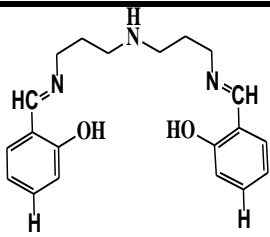
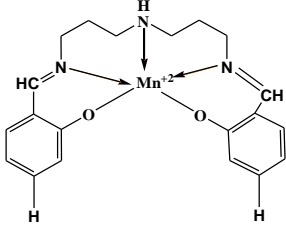
Structure	Propriétés
	La masse molaire = 339 g / mol.
	$\lambda = 314 \text{ nm} .$
	Couleur : jaune.
	Rendement = 88 %.
	La masse molaire = 427.5g / mol
	$\lambda = 387 \text{ nm}.$
	Couleur marron
	Point de fusion $>260 \text{ C}^\circ$
	Rendement 46.8 %
C = N 1632	

Tableau II.b. 4 : Caractéristiques spectrales du ligand L2 et le complexe Mn (III)-CIL2.

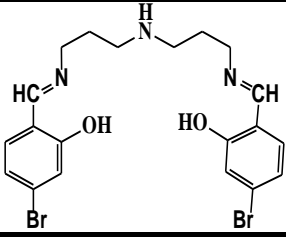
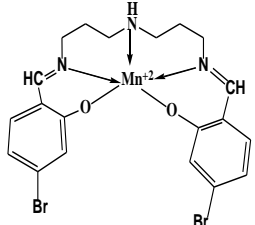
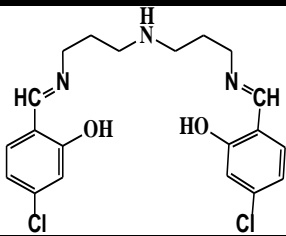
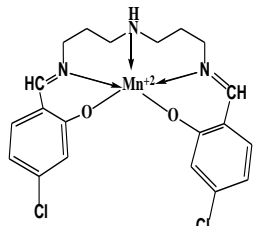
Structures	Propriétés
	La masse molaire = 497 g/ mol
	$\lambda = 246 \text{ nm} .$
	Couleur : jaune
	Rendement = 80.48 %
	La masse molaire 585.46 g/mol
	$\lambda = 398 \text{ nm}$
	Couleur : vert
	Point de fusion = 158 C °
	Rendement = 56.70 %
C = N 1636 cm <sup>-1</sup>	
C = N 1624 cm <sup>-1</sup>	

Tableau Caractéristiques spectrales du ligand L3 et le complexe Mn (III)-CIL3.

Structure	Propriétés
	La masse molaire = g / mol.
	$\lambda = \text{nm} .$
	Couleur : .
	Rendement = %.
	La masse molaire = g / mol
	$\lambda = \text{nm}.$
	Couleur
	Point de fusion $> \text{C}^\circ$
	Rendement 46.8 %
C = N 1626cm <sup>-1</sup>	

### 3.8.6 Étude électrochimique des propriétés électrocatalytique de l'interaction entre les complexes de manganèse et l'oxygène moléculaire.

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. 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'époxydation.

#### b) 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.

Ces interprétations peuvent être présentées selon la séquence suivante.

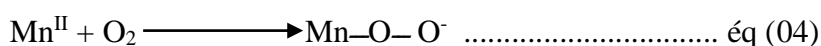
Ce voltamogramme montre un couple rédox  $Mn^{III}/Mn^{II}$  dont la réaction électrochimique est donnée ci-après:



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

#### c) sous atmosphère d'oxygène

Dans ce voltamogramme, 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:



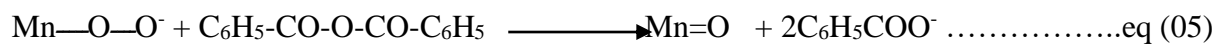
#### d) base axiale

La rupture de la réversibilité dans le système rédox  $Mn^{III}/Mn^{II}$  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  $I_{PC}/O_2$  indiquant l'accélération de la réaction entre les espèces  $Mn^{II}$  et l'oxygène moléculaire.

#### e) Anhydride benzoïque

Avec le même solution précédant en y ajoutant de l'anhydride benzoïque, on observe le voltamogramme "c" qui montre une rupture totale de l'équilibre du système rédox  $Mn^{III}/Mn^{II}$ . 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 :





Espèce métal-oxo

### 3.8.6.1 COMPLEXE Mn (II)-L1 :

#### a) sous atmosphère d'azote et d'oxygène

Dans ce cas, nous avons incorporé une fonction amine secondaire du type (  $\text{N}^{\text{H}}$  ) 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  $\text{Mn}^{\text{II}}$  et l'oxygène oléculaire. 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.

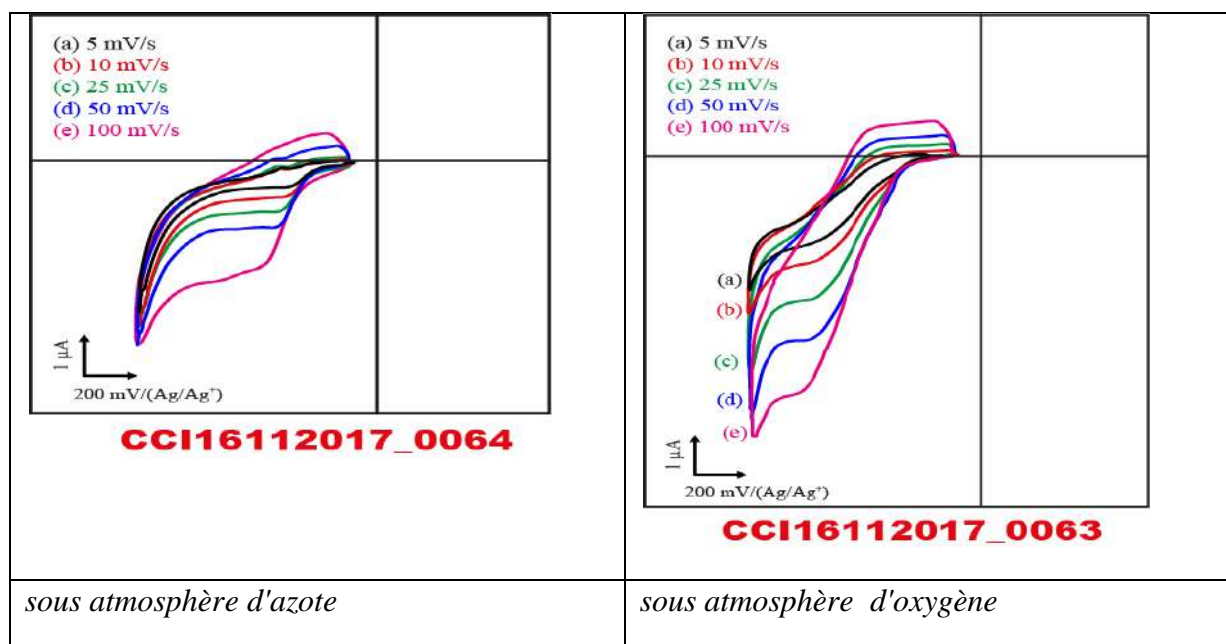


Figure 3-29 Voltampérométrie cyclique du complexe Mn (II)-L1 dans acétonitrile 5mL, 10-3 M du complexe Mn(II)-L1, 10-1 M de tertbutyl-amonium perchlorate (TBAP) électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrode de référence Ag/Ag+ 10-2 M, élec

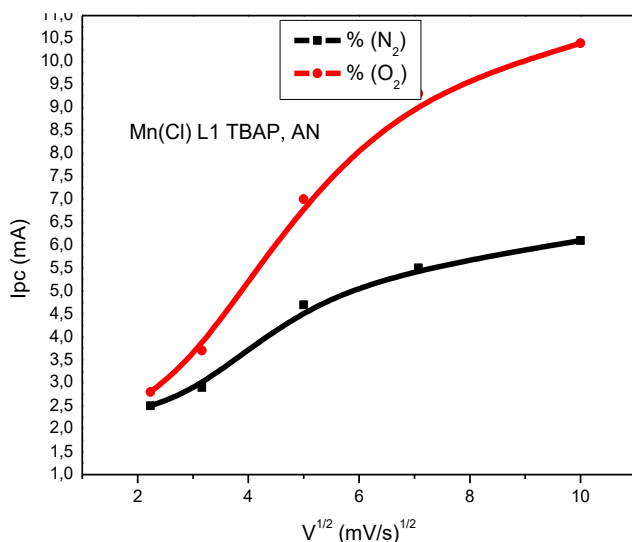


Figure 3-30 variation de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la racine carré de vitesse de balayage du complexe Mn (II)-L1, complexe 10-3M dans acétonitrile (AN), 10-1M en TBAP, 10-2 de 1-méthylimidazole à différentes vitesses de balayage avec une électrode de trava

Table 3-31 Caractéristiques electrochimiques du complexe Mn(II)-L1 à différentes vitesses de balayage

1*MnL <sub>1</sub>	C.V/AN ( E mV/ Ag/Ag <sup>+</sup> )						O <sub>2</sub>						
	N <sub>2</sub>			O <sub>2</sub>			-E <sub>pa</sub>	-E <sub>pc</sub>	ΔE <sub>p</sub>	I <sub>pa</sub>	-I <sub>pc</sub>	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	I <sub>pc</sub> O <sub>2</sub> /I <sub>pc</sub> N <sub>2</sub>
v (mV/s)	-E <sub>pa</sub>	-E <sub>pc</sub>	ΔE <sub>p</sub>	I <sub>pa</sub>	-I <sub>pc</sub>	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	-E <sub>pa</sub>	-E <sub>pc</sub>	ΔE <sub>p</sub>	I <sub>pa</sub>	-I <sub>pc</sub>	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	I <sub>pc</sub> O <sub>2</sub> /I <sub>pc</sub> N <sub>2</sub>
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

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  $I_{pc}(O_2)/I_{pc}(N_2)$  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<sup>II</sup>. Mais, les résultats escomptés semblent être non atteint.

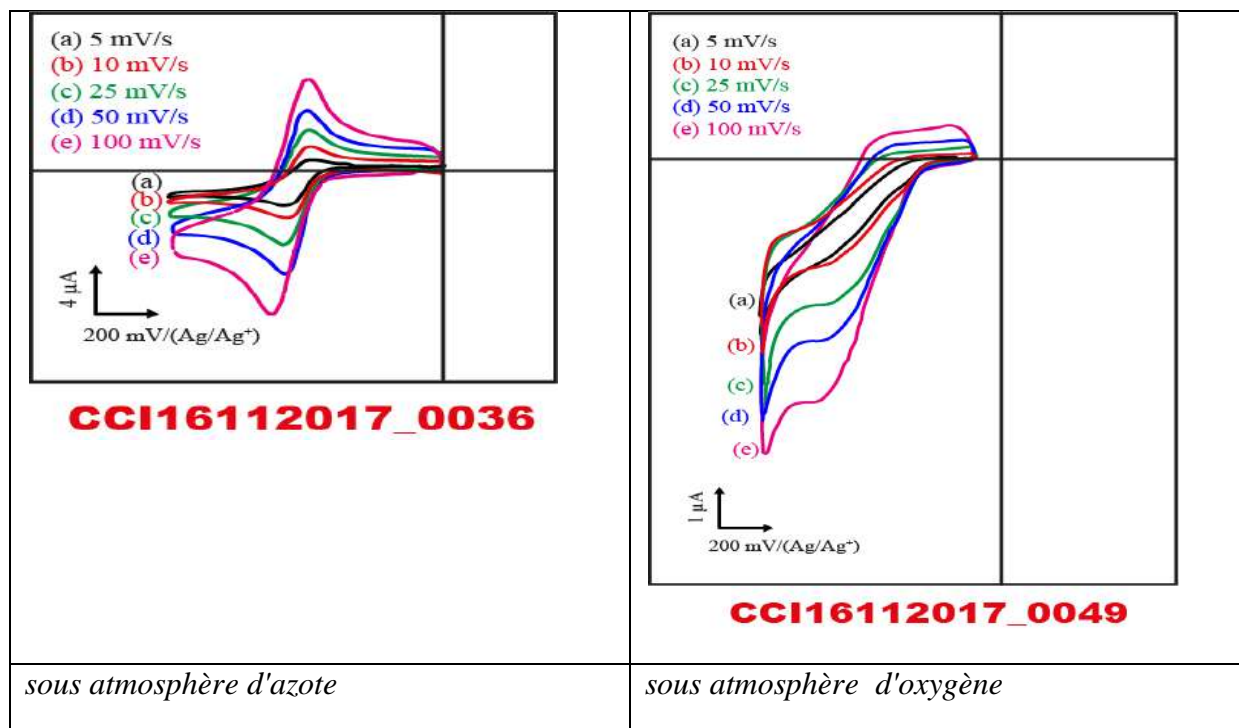


Figure 3-31 Voltampérométrie cyclique du complexe Mn (II)-L1 dans acétonitrile 5mL, 10-3 M du complexe Mn(II)-L1, 10-1 M de tertibutyl-amonium perchlorate (TBAP), 10-2 de 1-méthyl-imidazole, électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrode de r

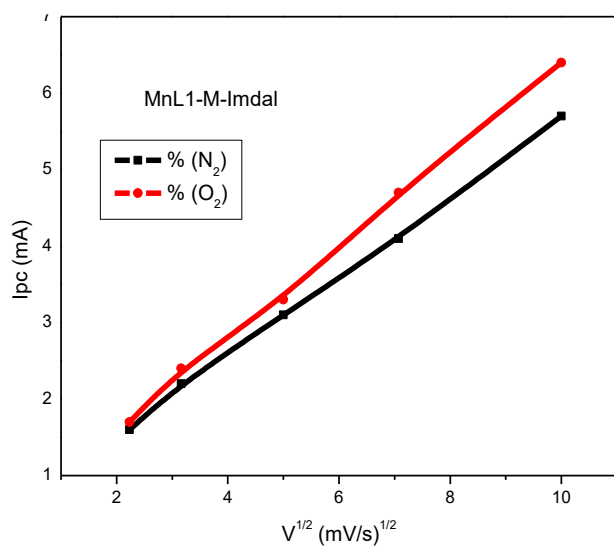


Figure 3-32 variation de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la racine carré de vitesse de balayage du complexe Mn (II)-L1, complexe 10-3M dans acétonitrile (AN), 10-1M en TBAP, 10-2 de 1-méthylimidazole à différentes vitesses de balayage avec une électrode de trava

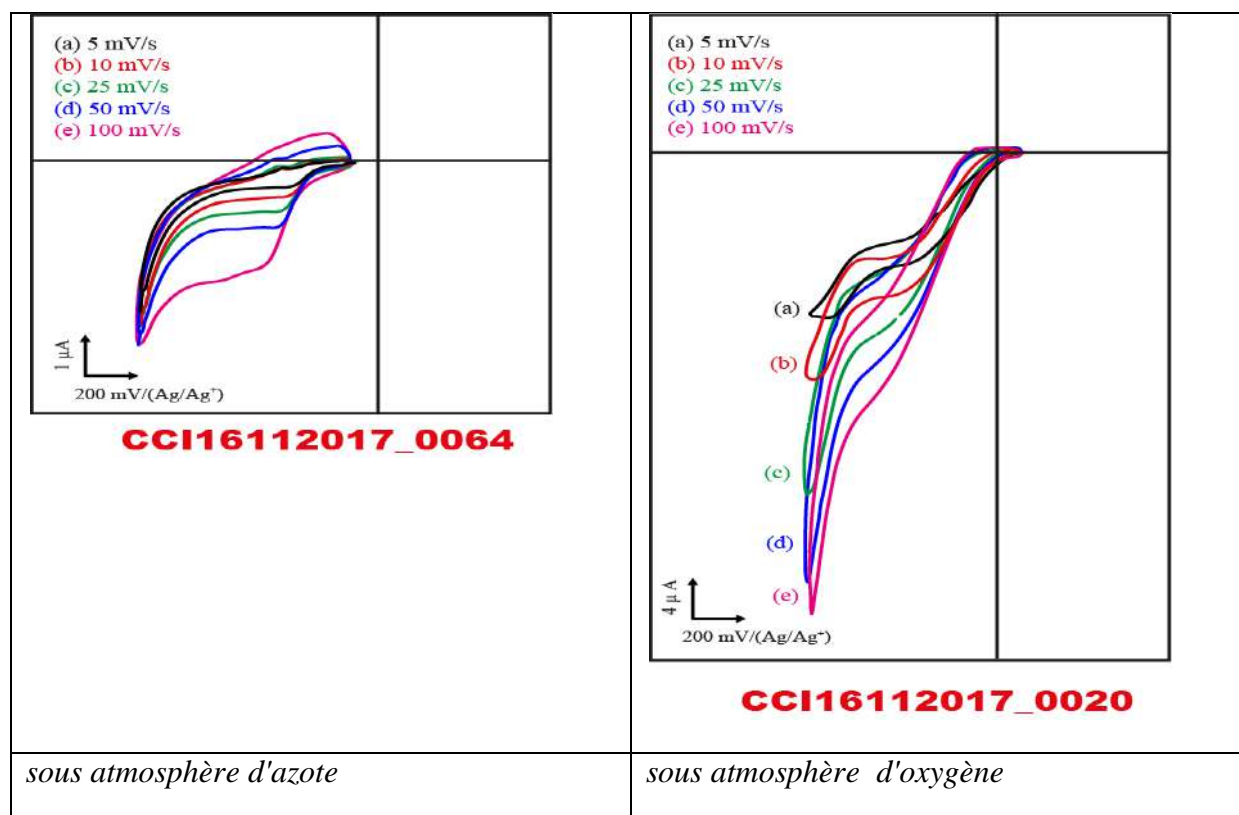
**Table 3-32**Caractéristiques du complexe Mn (II)-L1 10-3M + 1-méthyleimidazole 2.10-2 M dans AN 10-1M en TBAP à différentes vitesses de balayage

MnL <sub>1</sub>	C.V/ AN ( E mV/ Ag/Ag <sup>+</sup> )												
1-m-imid	N <sub>2</sub>						O <sub>2</sub>						
v (mV/s)	-E <sub>pa</sub>	-E <sub>pc</sub>	ΔE <sub>p</sub>	I <sub>pa</sub>	-I <sub>pc</sub>	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	-E <sub>pa</sub>	-E <sub>pc</sub>	ΔE <sub>p</sub>	I <sub>pa</sub>	-I <sub>pc</sub>	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	I <sub>pc</sub> O <sub>2</sub> /I <sub>pc</sub> N <sub>2</sub>
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

**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 ( ) on observe l'apparition d'une nouvelle vague 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.



**Figure 3-33**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 ©

Table 3-33 Caractéristiques électrochimique du complexe Mn (II)- L1 10-3M + 1-méthyleimidazole 2.10-2 M + anhydride benzoïque..

MnL <sub>1</sub>	C.V/ AN ( E mV/ Ag/Ag <sup>+</sup> )												
Imid+AB	N <sub>2</sub>						O <sub>2</sub>						
v (mV/s)	-E <sub>pa</sub>	-E <sub>pc</sub>	ΔE <sub>p</sub>	I <sub>pa</sub>	-I <sub>pc</sub>	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	-E <sub>pa</sub>	-E <sub>pc</sub>	ΔE <sub>p</sub>	I <sub>pa</sub>	-I <sub>pc</sub>	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	I <sub>pc</sub> O <sub>2</sub> /I <sub>pc</sub> N <sub>2</sub>
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

### 3.8.6.2 COMPLEXE Mn(II)-L2

#### 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 celle de  $I_{PC}(N_2)$ , les données sont redressées dans le tableau (IV.)

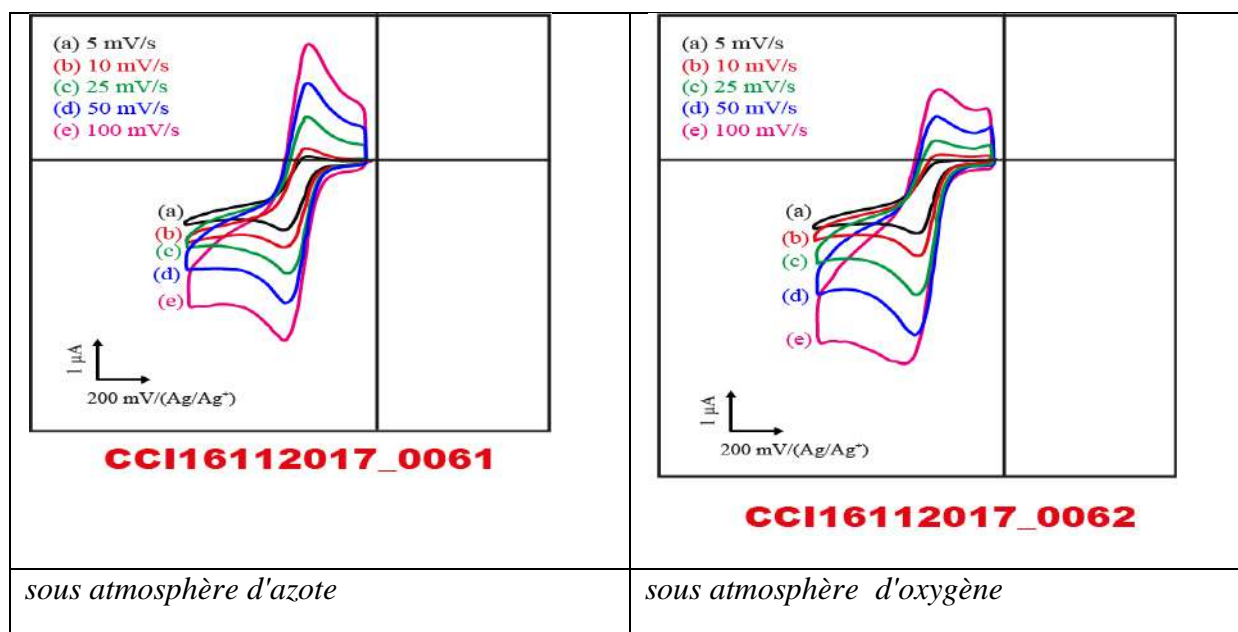


Figure 3-34 Voltampérométrie cyclique du complexe Mn (II)-L2 dans acétonitrile 5mL, 10-3 M du complexe Mn(II)-L1,10-1 M de tertibutyl-amonium perchlorate (TBAP), électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm,électrode de référence Ag/Ag+ 10-2 M ,élec

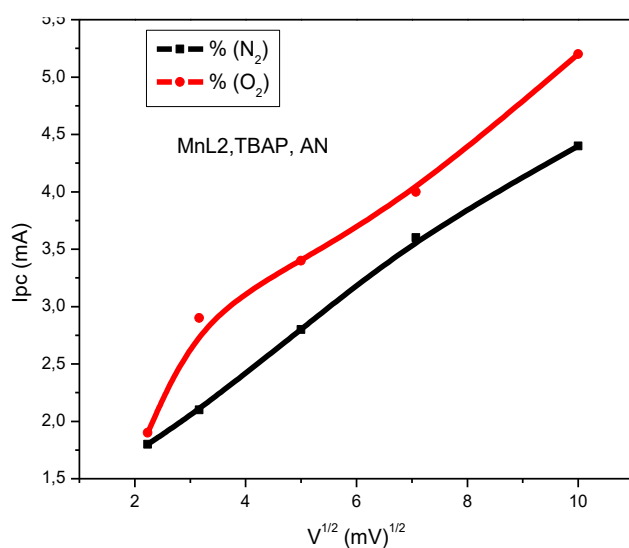


Figure 3-35 variation de pic cathodique ( $i_{pc}$ ) en fonction de la racine carré de vitesse de balayage du complexe Mn (II)-L2, complexe 10-3M dans acétonitrile (AN), 10-1M en TBAP à différentes vitesses de balayage avec une électrode de travail CV (dia = 3mm)

Table 3-34 Caractéristiques électrochimique du complexe Mn(II)-L1 10-3M

MnL <sub>2</sub>	C.V/AN (E mV/ Ag/Ag <sup>+</sup> 10 <sup>-2</sup> M)												
	N <sub>2</sub>						O <sub>2</sub>						
v (mV/s)	-E <sub>pa</sub>	-E <sub>pc</sub>	ΔE <sub>p</sub>	I <sub>pa</sub>	-I <sub>pc</sub>	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	-E <sub>pa</sub>	-E <sub>pc</sub>	ΔE <sub>p</sub>	I <sub>pa</sub>	-I <sub>pc</sub>	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	I <sub>pc</sub> O <sub>2</sub> /I <sub>pc</sub> N <sub>2</sub>
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

## b) 1-méthyl-imidazole

Le cas où on ajoute le 1-méthyl-imidazole, on observe une diminution du rapport  $I_{PC}(O_2) / I_{PC}(N_2)$ , lorsqu'il est comparé (voir figure IV.20). Dans la gamme des vitesses de balayage relativement (5-100 mV/s) par rapport au  $I_{PC}(N_2)$ , une extinction du signal.

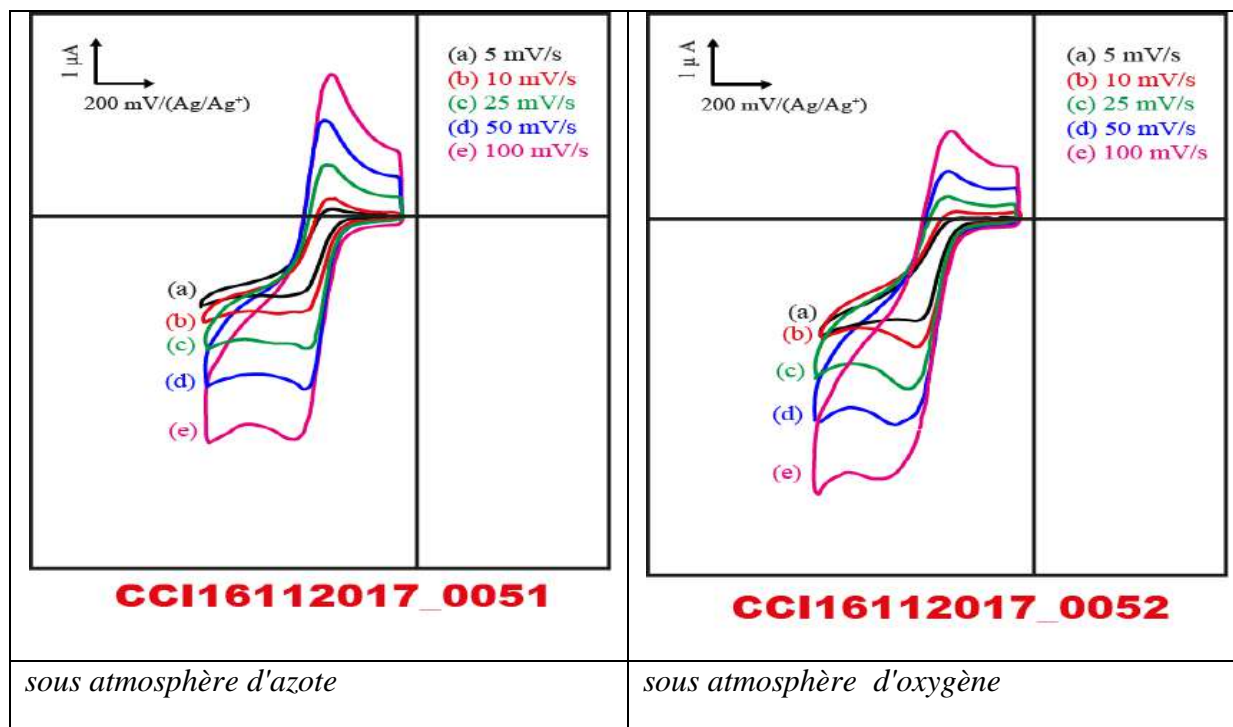


Figure 3-36 Voltampérométrie cyclique du complexe Mn (II)-L2 dans acétonitrile 5mL, 10-3 M du complexe Mn(II)-L2, 10-1 M de tertibutyl-amonium perchlorate (TBAP), 10-2 de 1-méthyl-imidazole, électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrode de

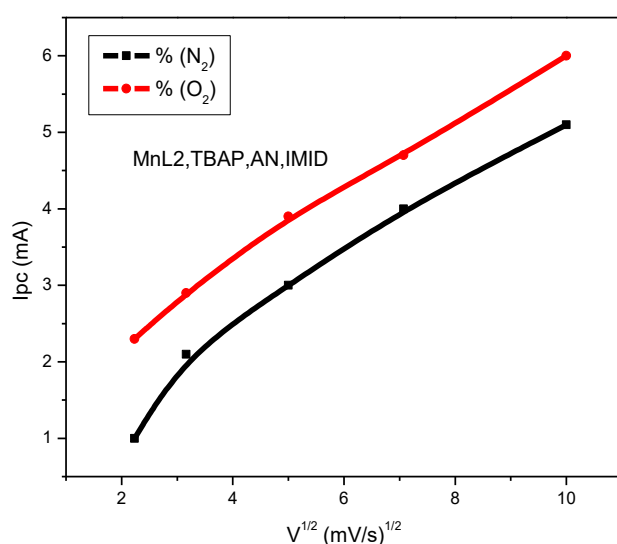


Figure 3-37 variation de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la racine carré de vitesse de balayage du complexe Mn (II)-L2, complexe 10-3M dans acétonitrile (AN), 10-1M en TBAP, 1-méthylimidazole à différentes vitesses de balayage avec une électrode de travail CV (

**Table 3-35**Caractéristiques du complexe Mn (II)-L2 10-3M + 1-méthyleimidazole 2.10-2 M dans AN 10-1M 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 <sub>2</sub> C.V/ AN ( E mV/ Ag/Ag <sup>+</sup> )													
l-m-imid N <sub>2</sub>							O <sub>2</sub>						
v (mV/s)	-E <sub>pa</sub>	-E <sub>pc</sub>	ΔE <sub>p</sub>	I <sub>pa</sub>	-I <sub>pc</sub>	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	-E <sub>pa</sub>	-E <sub>pc</sub>	ΔE <sub>p</sub>	I <sub>pa</sub>	-I <sub>pc</sub>	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	I <sub>pc</sub> O <sub>2</sub> /I <sub>pc</sub> N <sub>2</sub>
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

**c) Anhydride benzoïque :**

L'effet de anhydride benzoïque est contradictoire selon par rapport aux résultats attendus. Puis que nous obtenons des valeurs de I<sub>pc</sub> (O<sub>2</sub>) inférieurs à de I<sub>pc</sub> (N<sub>2</sub>).Ceci explique les résultats précédents indiquant l'insolubilité des espèces oxygénés formés le milieu réactionnel telles que les espèces dimères □-oxo. Ce phénomène a été déjà observé par R.W.Murray et col. [88]



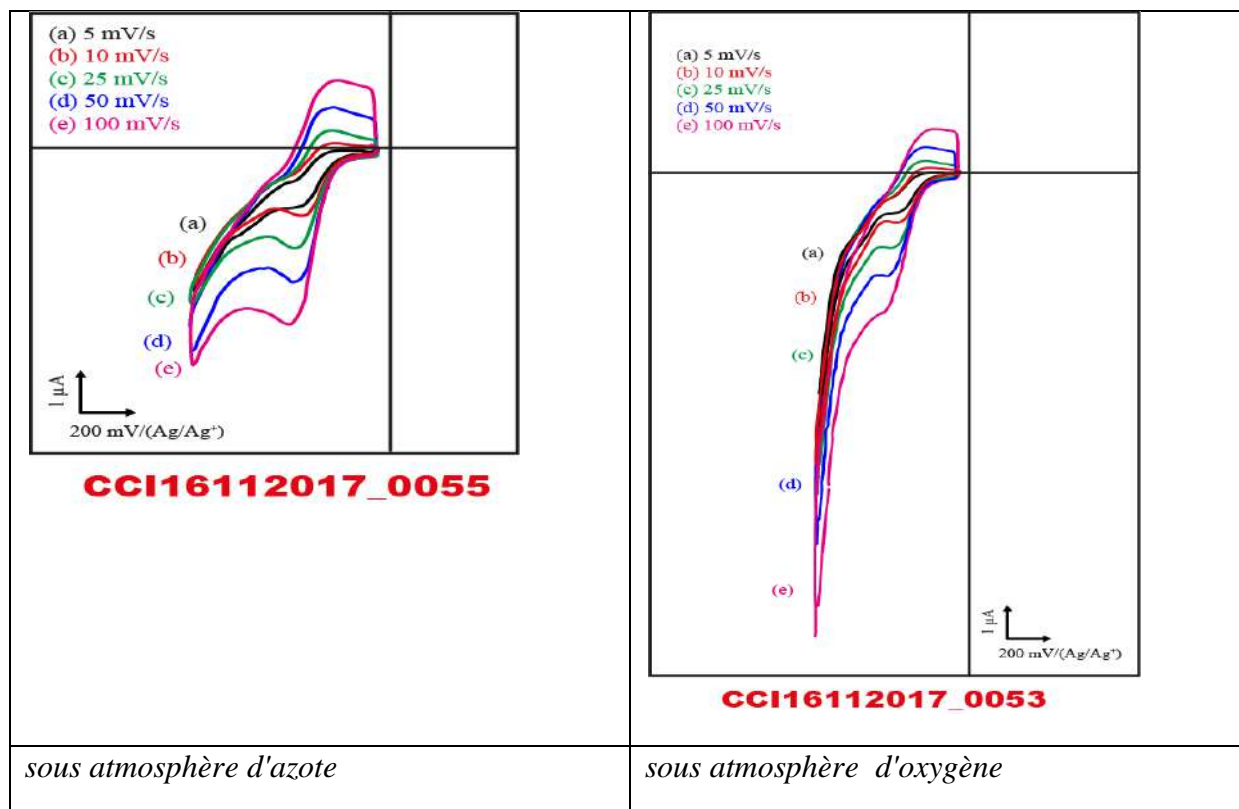


Figure 3-38 Voltampérométrie cyclique du complexe Mn (II)-L2 dans acétonitrile 5mL, 10-3 M du complexe Mn(II)-L2, 10-1 M de tertibutyl-amonium perchlorate (TBAP), 10-2 de 1-méthyl-imidazole 10-1 de l'anhydride benzoïque, électrode de travail est le carbone vitreux (C)

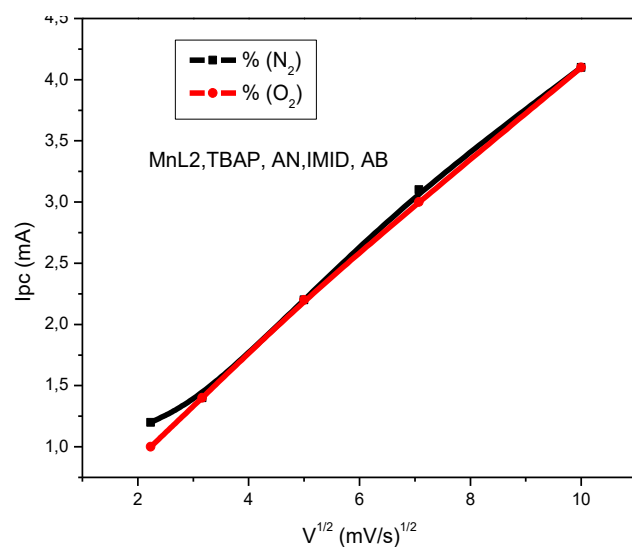


Figure 3-39 variation de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la racine carré de vitesse de balayage du complexe Mn (II)-L2, complexe+ 1-méthyleimidazole 2.10-2 M + Anhydride benzoïque 10-1 M dans AN 10-1M en TBAP à différentes vitesses de balayage avec une électrode

**Table 3-36**Caractéristiques du complexe Mn (II)-L2 10-3M + 1-méthyleimidazole 2.10-2 M + Anhydride benzoïque 10-1 M dans AN 10-1M en TBAP à différentes vitesses de balayage)

3*MnL <sub>2</sub> C.V/ AN (E mV/ Ag/Ag <sup>+</sup> )													
Imid+ AB N <sub>2</sub>							O <sub>2</sub>						
v (mV/s)	-E <sub>pa</sub>	-E <sub>pc</sub>	ΔE <sub>p</sub>	I <sub>pa</sub>	-I <sub>pc</sub>	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	-E <sub>pa</sub>	-E <sub>pc</sub>	ΔE <sub>p</sub>	I <sub>pa</sub>	-I <sub>pc</sub>	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	I <sub>pc</sub> O <sub>2</sub> /I <sub>pc</sub> N <sub>2</sub>
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

### 3.8.6.3 Le complexe Mn(II)-L3

#### a) Sous atmosphère d'azote et d'oxygène :

Le comportement électrocatalytique du complexe Mn (II)-L3 montre que le pic I<sub>PC</sub> (O<sub>2</sub>) est plus faible par rapport au I<sub>PC</sub> (N<sub>2</sub>) dans les domaines de faibles vitesses 5mv/s jusqu'à 25 mV/s. ceci est incompatible avec le 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<sub>PC</sub> (O<sub>2</sub>) devient plus grande que celui obtenu sous atmosphère d'azote.

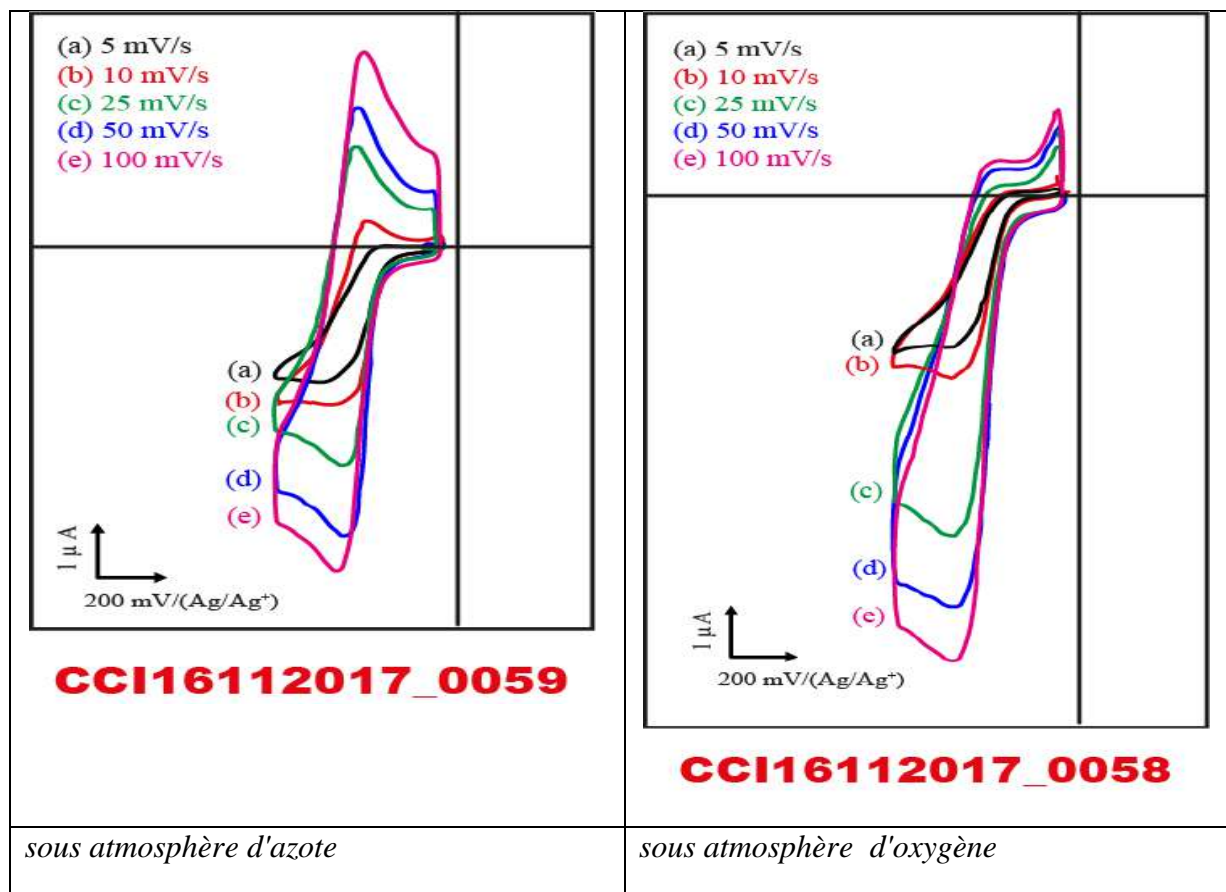


Figure 3-40 Voltampérométrie cyclique du complexe Mn (II)-L3 dans acétonitrile 5mL, 10-3 M du complexe Mn(II)-L2, 10-1 M de tertibutyl-amonium perchlorate (TBAP), 10-2 de 1-méthyl-imidazole, électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrode de

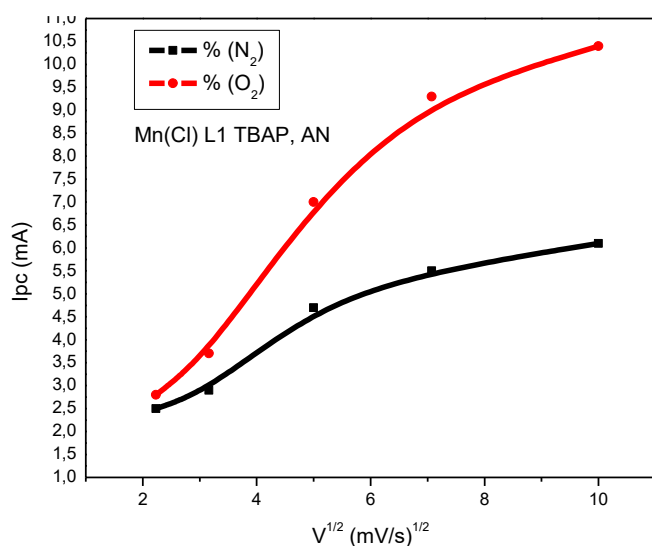


Figure 3-41 variation de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la racine carré de vitesse de balayage du complexe Mn (II)-L3 dans AN, 10-1M en TBAP à différentes vitesses de balayage avec une électrode de travail CV (dia = 3mm) et une électrode de référence Ag / Ag

Table 3-37 Caractéristiques du complexe Mn (II)-L3 10-3M + dans AN 10-1M en TBAP à différentes vitesses de balayage

MnL <sub>3</sub>	C.V / AN ( E mV/ Ag/Ag <sup>+</sup> )													
	N <sub>2</sub>							O <sub>2</sub>						
v (mV/s)	-E <sub>pa</sub>	-E <sub>pc</sub>	ΔE <sub>p</sub>	I <sub>pa</sub>	-I <sub>pc</sub>	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	-E <sub>pa</sub>	-E <sub>pc</sub>	ΔE <sub>p</sub>	I <sub>pa</sub>	-I <sub>pc</sub>	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	I <sub>pc</sub> O <sub>2</sub> /I <sub>pc</sub> N <sub>2</sub>	
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	

**b) 1-méthylimidazole :**

L'ajout de 1-methyl-imidazole fait diminuer le I<sub>PC</sub> (O<sub>2</sub>) par rapport au I<sub>PC</sub> (N<sub>2</sub>) 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<sub>PC</sub> (O<sub>2</sub>)/ I<sub>PC</sub> (N<sub>2</sub>) 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

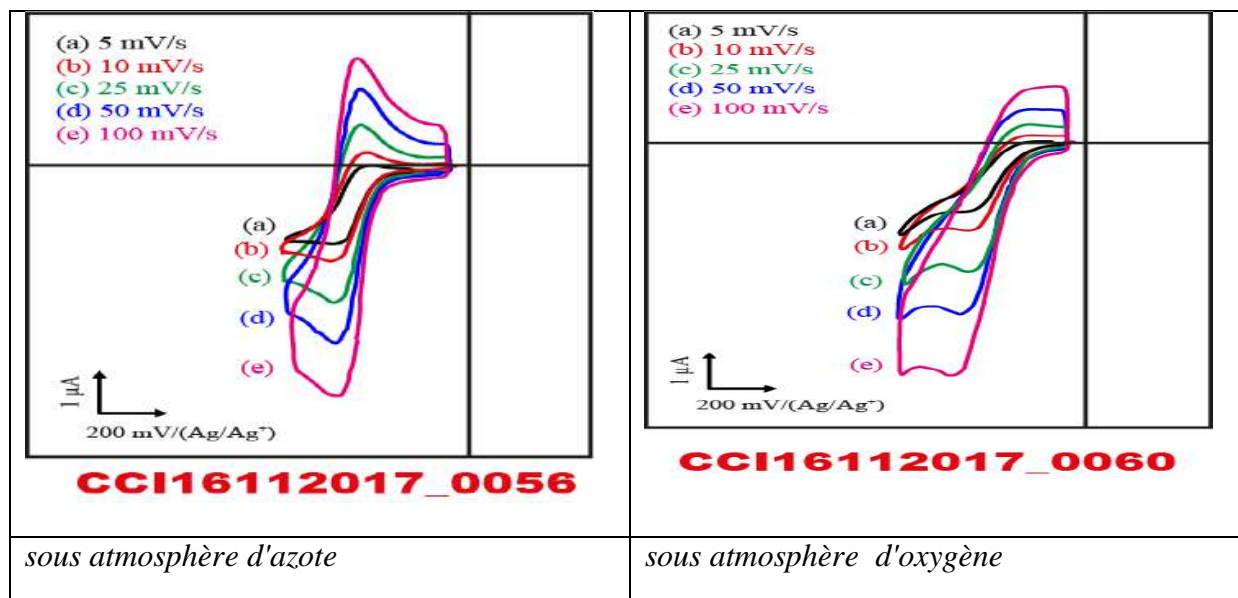


Figure 3-42 Voltampérométrie cyclique du complexe Mn (II)-L3 dans acétonitrile 5mL, 10-3 M du complexe Mn(II)-L2, 10-1 M de tertibutyl-amonium perchlorate (TBAP), 10-2 de 1-méthyl-imidazole, électrode de travail est le carbone vitreux (CV) diamètre 3mm, électrode de

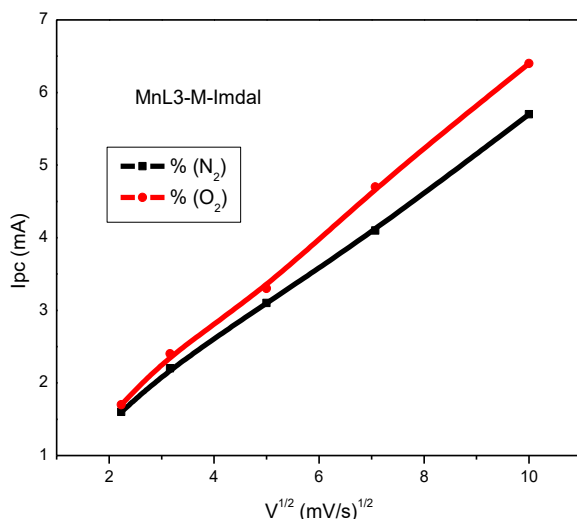


Figure 3-43 variation de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la racine carrée de vitesse de balayage du complexe Mn (II)-L3, complexe 10-3M dans acétonitrile (AN), 10-1M en TBAP, 1-méthylimidazole à différentes vitesses de balayage avec une électrode de travail CV (di)

Table 3-3844 Caractéristiques du complexe Mn (II)-L3 10-3M + 1-méthyleimidazole 2.10-2 M dans AN 10-1M en TBAP à différentes vitesses de balayage .

MnL <sub>3</sub>	C.V / AN ( E mV/ Ag/Ag <sup>+</sup> )													
Imid	N <sub>2</sub>							O <sub>2</sub>						
v (mV/s)	-E <sub>pa</sub>	-E <sub>pc</sub>	ΔE <sub>p</sub>	I <sub>pa</sub>	-I <sub>pc</sub>	I <sub>pa</sub> / I <sub>pc</sub>	-E <sub>pa</sub>	-E <sub>pc</sub>	ΔE <sub>p</sub>	I <sub>pa</sub>	-I <sub>pc</sub>	I <sub>pa</sub> / I <sub>pc</sub>	I <sub>pc</sub> O <sub>2</sub> / I <sub>pc</sub> N <sub>2</sub>	
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	

### c) 1-méthylimidazole+ anhydride benzoïque :

L'effet de anhydride benzoïque est observe par une nette augmentation du courant catalytique  $I_{PC}$  (O<sub>2</sub>) par apport au  $I_{PC}$  (N<sub>2</sub>), 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 repositoïque représentant l'étape limitante qui est la réaction des espèces Mn(II) avec l'oxygène moléculaire (voir l'équation éq (4)).

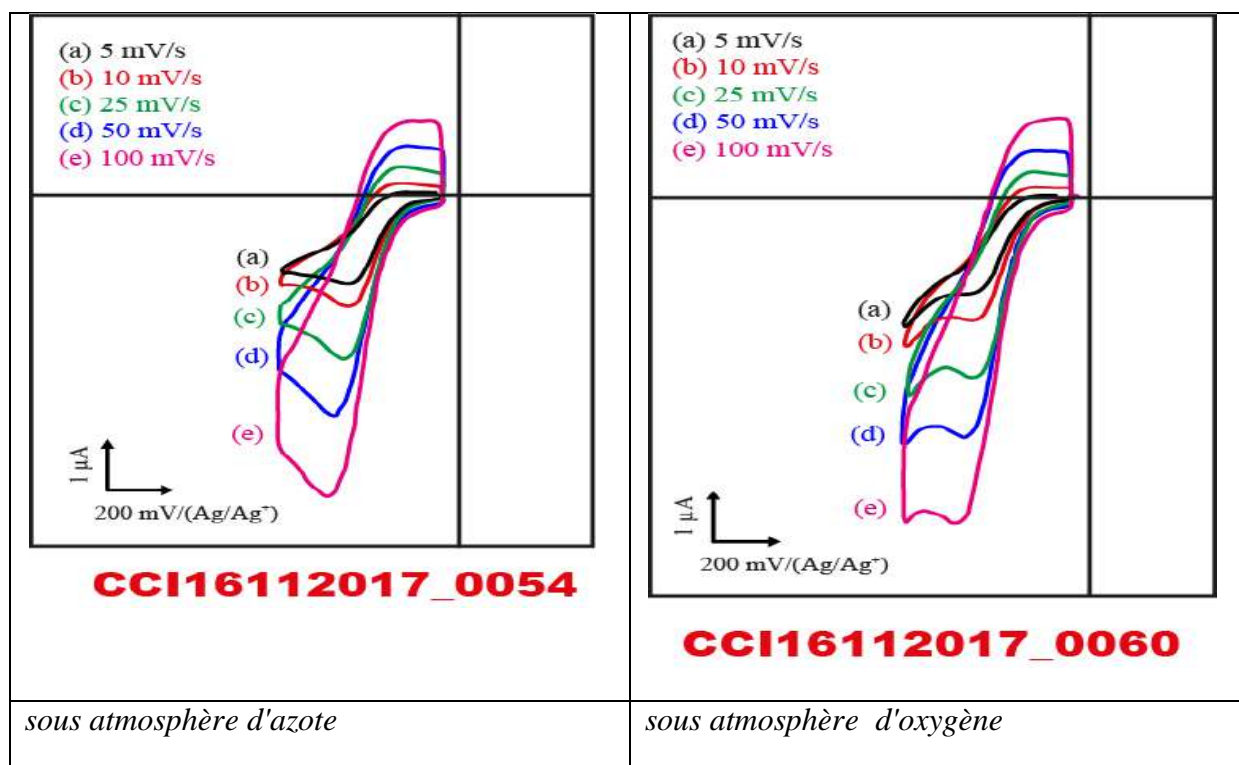


Figure 3-44: Voltampérométrie cyclique du complexe Mn (II)-L3 dans acétonitrile 5mL, 10<sup>-3</sup> M du complexe Mn(II)-L3, 10<sup>-1</sup> M de tertbutyl-amonium perchlorate (TBAP), 10<sup>-2</sup> de 1-méthyl-imidazole 10<sup>-1</sup> de l'anhydride benzoïque, électrode de travail est le carbone vitreux

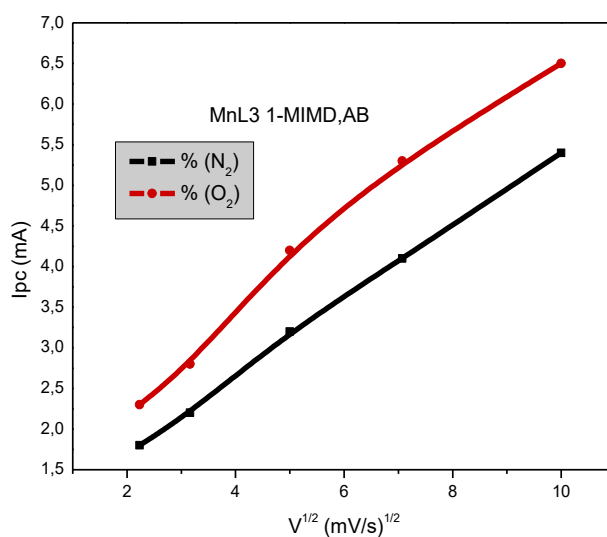


Figure 3-45 variation de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la racine carré de vitesse de balayage du complexe Mn (II)-L3, complexe+ 1-méthyleimidazole 2.10<sup>-2</sup> M + Anhydride benzoïque 10<sup>-1</sup> M dans AN 10<sup>-1</sup>M en TBAP à différentes vitesses de balayage avec une électrode

Table 3-39 Caractéristiques du complexe Mn (II)-L2 10-3M + 1-méthyleimidazole 2.10-2 M + Anhydride benzoïque 10-1 M dans AN 10-1M en TBAP à différentes vitesses de balayage avec une électrode de travail CV (dia = 3mm ) et une électrode de référence Ag / Ag + (10-2

MnL <sub>3</sub>	C.V / AN ( E mV/ Ag/Ag <sup>+</sup> )													
1-m-imid+AN	N <sub>2</sub>							O <sub>2</sub>						
v (mV/s)	-E <sub>pa</sub>	-E <sub>pc</sub>	ΔE <sub>p</sub>	I <sub>pa</sub>	-I <sub>pc</sub>	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	-E <sub>pa</sub>	-E <sub>pc</sub>	ΔE <sub>p</sub>	I <sub>pa</sub>	-I <sub>pc</sub>	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	I <sub>pc</sub> O <sub>2</sub> / I <sub>pc</sub> N <sub>2</sub>	
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<sup>II</sup>), 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 .

Quand 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<sup>2</sup>) 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  $\Delta E_p$  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 substances telles que 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.

### 3.8.7 ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES PROPRIETES ELECTROCATALYTIQUE DE L'INTERACTION ENTRE LES COMPLEXES DE MANGANESE ET L'OXYGENE MOLECULAIRE DANS DIFFERENTS SOLVANTS (DMF, DMSO) ET ELECTRODES (Au, Pt, CV).

L'étude de comportement électrochimique de complexe Mn (III)-Cl L2 en milieu organique est portée essentiellement sur la détermination des conditions de la catalyse homogène, pour cela on a utilisée la voltampérométrie cyclique comme méthode électrochimique aux cours de cette étude.

Cette analyse est basée sur l'étude du comportement électrochimique de complexe

Mn (III)-Cl L2, elle consiste à étudier le système catalytique sous atmosphère d'azote puis d'oxygène en présence de la base axiale (1-méthylimidazole) et l'agent activant (l'anhydride benzoïque), dans différents solvants (DMF, DMSO) et électrodes (Au, Pt, CV) pour illustrer l'effet de ces derniers sur les propriétés catalytiques de complexe de Manganèse.

Avant d'aborder cette étude électrochimique, les tracés des domaines d'électroactivité des milieux sont importants à déterminer afin que l'on observe le comportement de ces catalyseurs dans le domaine investigué.

#### a) Détermination des domaines d'électroactivité

Les voltamogrammes cycliques ont été enregistrés à partir des tensions négatives jusqu'aux tensions positives avec une vitesse de balayage de 100 mV/s sur des électrodes de travail telle que CV, Pt et Au.

On utilise comme milieu organique DMF  $10^{-1}$ M en TBAP et DMSO  $10^{-1}$ M en TBAP, ainsi que l'électrode de référence Ag / Ag<sup>+</sup> ( $10^{-2}$  M) et une électrode auxiliaire en platine (plaque de 2 cm<sup>2</sup>).

#### b) Milieu DMSO $10^{-1}$ M en TBAP sur l'électrode de Pt (dia = 6 mm).

Un balayage de potentiel a été effectué de -2.6 à +2.4 V/ (Ag /Ag<sup>+</sup>  $10^{-2}$  M). On a remarqué l'existence des courants qui augmentent avec l'augmentation du potentiel aux limites des parcours anodiques et cathodiques correspondants aux murs du solvant. Dans la plage de tension -1.5 à 1 V/ (Ag/Ag<sup>+</sup>  $10^{-2}$  M) en présence d'électrode de travail de platine **Pt**, il n'y a aucun pic à signaler. Cette étape préliminaire est faite avant chaque étude électrochimique des produits.

Domaine d'électroactivité sur différentes électrodes des trois milieux est représenté dans le tableau suivant :



Domaine d'activité		
	DMSO	DMF
Au	-1.5 → 1 V/ (Ag/Ag <sup>+</sup> 10 <sup>-2</sup> M)	-1.4 → 1 V/ (Ag/Ag <sup>+</sup> 10 <sup>-2</sup> M)
Pt	- 2 → 1 V/ (Ag/Ag <sup>+</sup> 10 <sup>-2</sup> M)	-1.5 → 1 V/ (Ag/Ag <sup>+</sup> 10 <sup>-2</sup> M)
CV	-2.8 → 1.2 V/ (Ag/Ag <sup>+</sup> 10 <sup>-2</sup> M)	-2 → 1.2 V/ (Ag/Ag <sup>+</sup> 10 <sup>-2</sup> M)

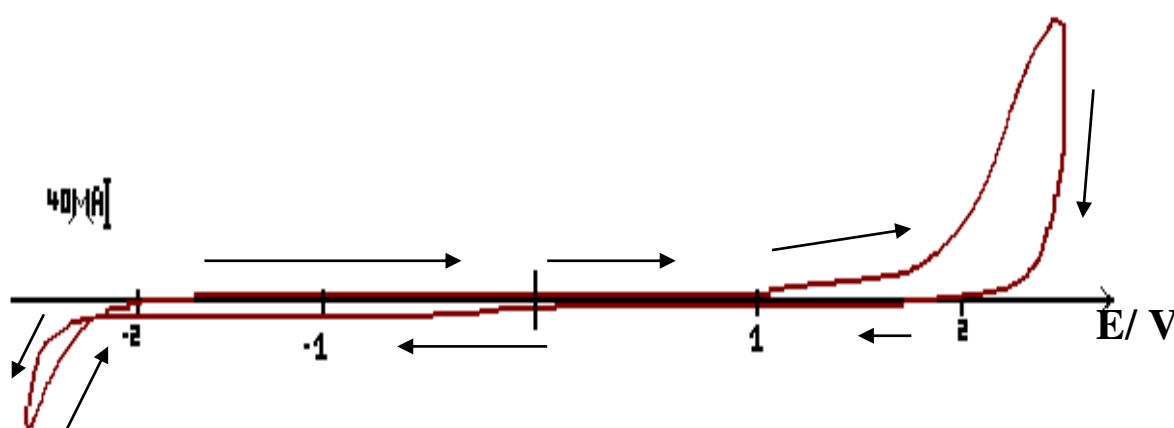


Figure 3-46 Courbe de voltampérométrie cyclique sur l'électrode de Pt (dia. = 6 mm) dans une solution DMSO 0,1 M en TBAP à  $v = 100$  mV/s, sous N<sub>2</sub>

(Electrode de référence (Ag/Ag<sup>+</sup> 10<sup>-2</sup> M)).

### 3.8.7.1 Comportement électrochimique du complexe-base de Schiff (Mn (III)-Cl L2)

Une étude de voltampérométrie cyclique a été effectuée dans une solution DMF 10<sup>-1</sup>M en TBAP et DMSO 10<sup>-1</sup>M en TBAP, contient du complexe Mn (III)-Cl L2 10<sup>-3</sup> M dans les deux régions anodique et cathodique (positif et négatif) avec une vitesse de balayage 100 mV/s, on présence d'N<sub>2</sub>.

On observe sur voltamogramme du complexe Mn (III)-Cl L2 trois vagues d'oxydation aux potentiels -0.1, -0.5, -1.2 (V / (Ag/Ag<sup>+</sup> 10<sup>-2</sup> M)) respectivement. Parmi ces trois vagues d'oxydation il n'y a seulement que la première pour qu'il y ait en vague de réduction au balayage de retour constituant ainsi le couple redox Mn<sup>III</sup> / Mn<sup>II</sup> contrairement aux deux autres vagues qui correspondent à des systèmes non réversibles.

En ce qui concerne de coté cathodique nous observons seulement le pic de réduction correspondant mur du solvant limitant l'électroactivité du milieu de -1.4 à 0.5 V / (Ag/Ag<sup>+</sup> 10<sup>-2</sup> M). (Voir l'électroactivité du milieu figure précédente).

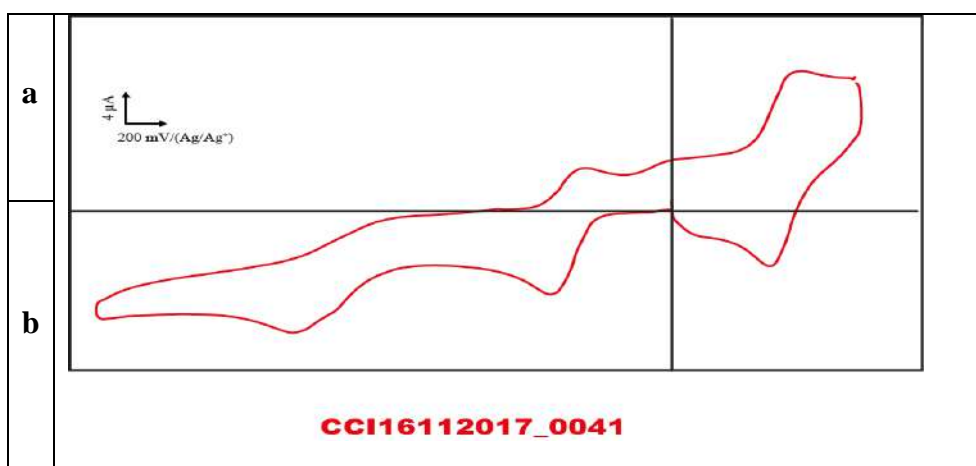


Figure 3-47 Courbe de voltampérométrie cyclique de complexe Mn (III)-Cl L2 10-3M sur l'électrode de CV (dia = 3 mm) dans une solution DMSO 10-1M en TBAP à v=100mV/s, sous N2 (Electrode de référence (Ag/Ag<sup>+</sup> 10<sup>-2</sup> M)) : (a) région anodique (positif) ; (b) région cathod

#### ⚡ Influence de la vitesse de balayage

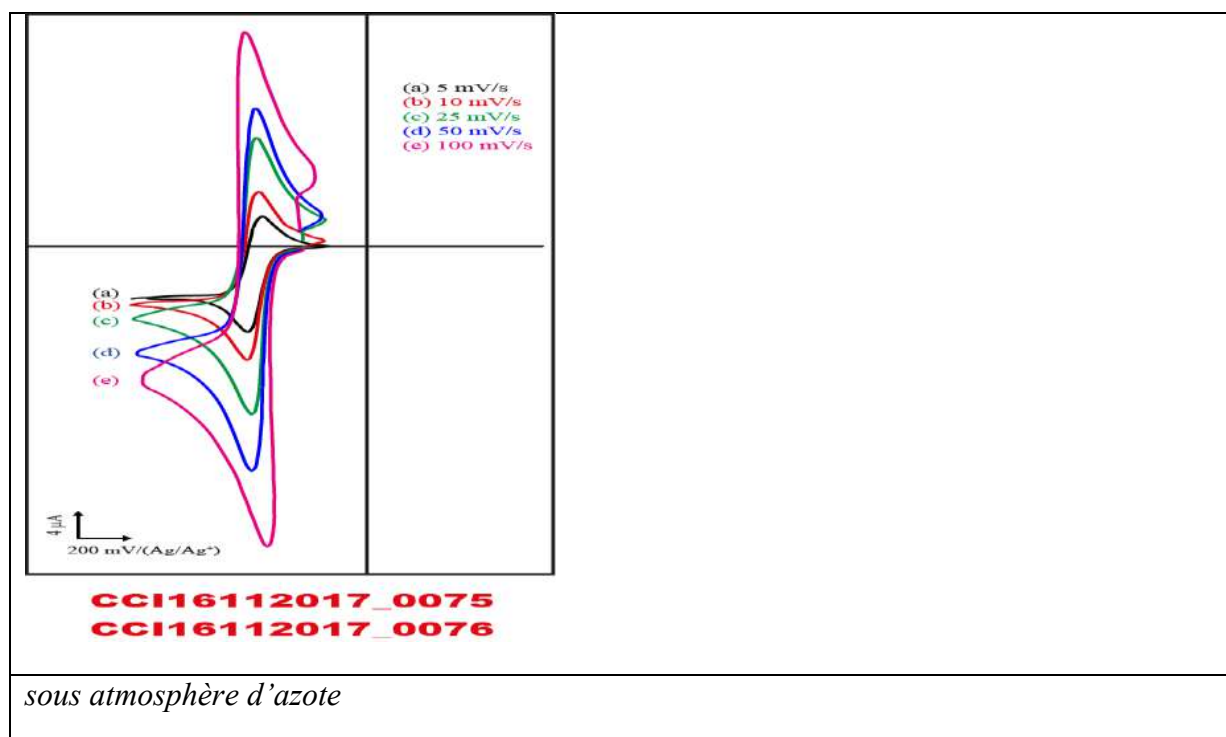


Figure 3-48 Courbes de voltampérométrie cyclique pour le complexe Mn (III)-Cl L2 10 -3 M dans DMF 10 -1 M en TBAP sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de balayage sur une électrode de CV (Electrode de référence Ag/Ag<sup>+</sup> (10<sup>-2</sup>M)).

### ⚡ Influence de l'oxygène

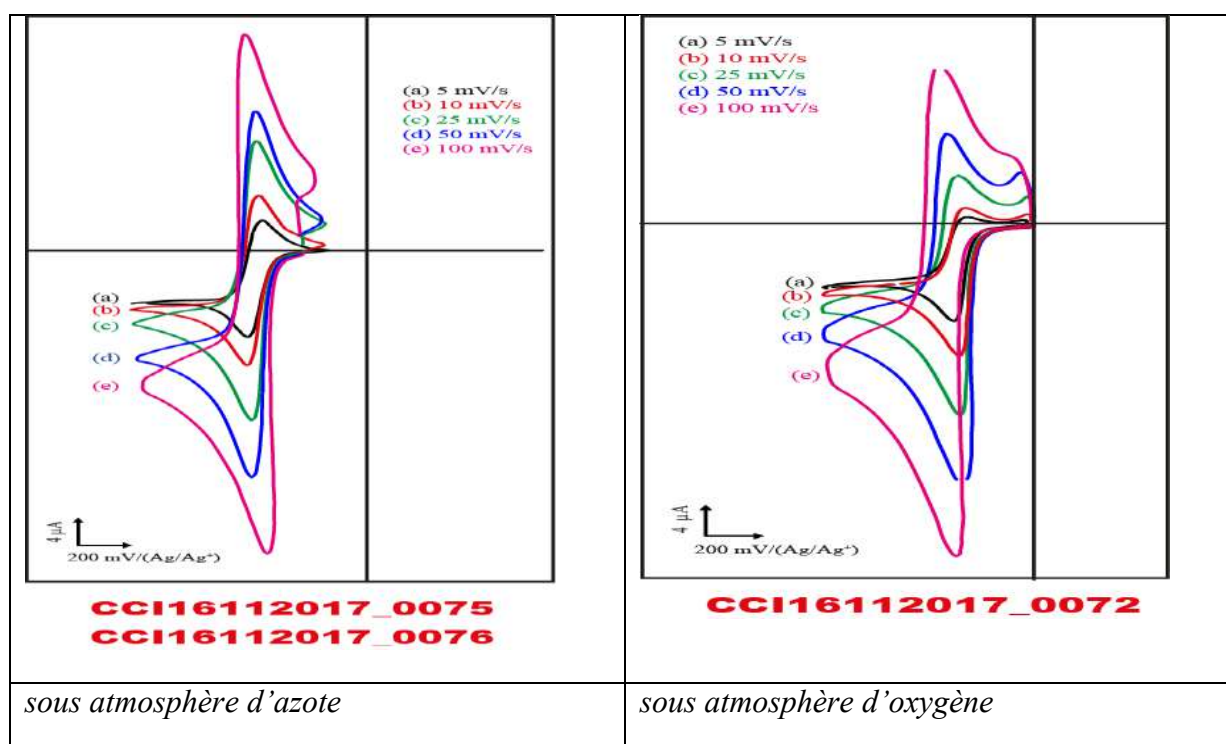


Figure 3-49 Courbes de voltampérométrie cyclique pour le complexe Mn (III)-Cl L2 10<sup>-3</sup>M dans DMF 10<sup>-1</sup> M en TBAP sous atmosphère d'azote et d'oxygène à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de CV (Electrode de référence Ag/Ag<sup>+</sup> (10<sup>-2</sup>M)).

### ⚡ Influence de l'électrode de travail (CV, Au, Pt)

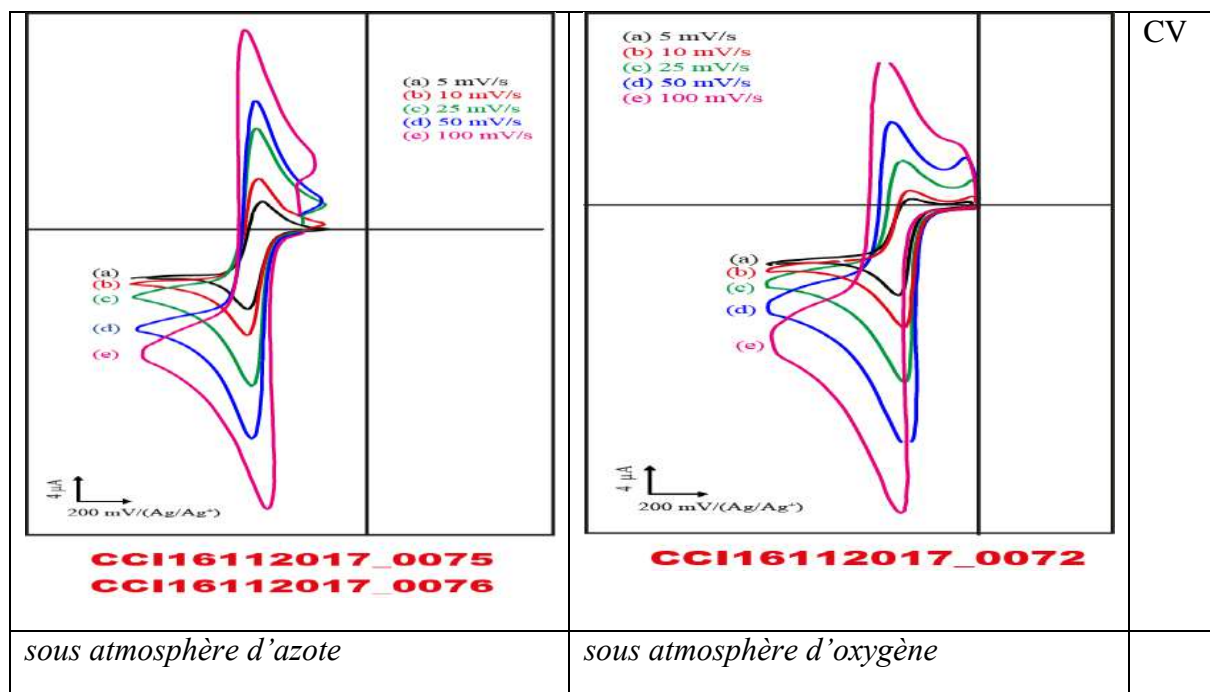


Figure 3-50 Courbes de voltampérométrie cyclique pour le complexe Mn (III)-Cl L2 10<sup>-3</sup>M dans DMF 10<sup>-1</sup> M en TBAP sous atmosphère d'azote et d'oxygène, à différentes vitesses de balayage (100, 25, 5) mV/s et à différentes électrodes de travail (Au, Pt, CV) (Electrode

### + Influence des solvants ( DMSO, DMF)

Figure 3-51 Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10 -3M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de CV (dia. = 3mm) (Electrode de référence Ag/Ag+ (10-2M)).

Vitesses (mV/s)	Solvants	N <sub>2</sub>				O <sub>2</sub>				I <sub>pc</sub> (O2)/I <sub>pc</sub> (N2)
		-E <sub>pa</sub> (mV)	-E <sub>pc</sub> (mV)	I <sub>pa</sub> (μA)	-I <sub>pc</sub> (μA)	-E <sub>pa</sub> (mV)	-E <sub>pc</sub> (mV)	I <sub>pa</sub> (μA)	-I <sub>pc</sub> (μA)	
100	DMSO	500	600	17.6	19.6	480	600	18.8	28.4	1.44
	DMF	480	440	47.2	45.6	520	500	32.8	45.6	1
50	DMSO	520	600	12.8	15.2	500	600	13.2	21.6	1.42
	DMF	480	470	34.8	34	480	540	22	34.8	1.02
25	DMSO	500	600	9.2	10.8	500	600	8.4	16	1.48
	DMF	480	450	25.2	25.6	480	530	14.4	25.6	1
10	DMSO	500	600	6	7.6	500	600	4.4	10.4	1.36
	DMF	460	450	16.8	16.4	460	500	10	17.2	1.04
5	DMSO	500	600	3.6	5.6	500	560	3.4	7.6	1.35
	DMF	460	450	12.8	12.4	440	540	8	12.8	1.03

Figure 3-52 Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10 -3M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de CV (dia. = 3mm) (Electrode de référence Ag/Ag+ (10-2M)).

		N <sub>2</sub>			O <sub>2</sub>		
Vitesses ( mV/s)	Solvants	$\Delta E$ (mV)	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub> ( $\mu A$ )	E <sub>1/2</sub> ( mV)	$\Delta E$ ( mV)	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub> ( $\mu A$ )	E <sub>1/2</sub> ( $\mu A$ )
	DMSO	100	0.89	550	120	0.66	540
100	DMF	40	1.03	460	20	0.71	510
	DMSO	80	0.84	560	100	0.61	550
50	DMF	10	1.02	475	60	0.63	510
	DMSO	100	0.85	550	100	0.52	550
25	DMF	30	0.98	465	50	0.56	505
	DMSO	100	0.78	550	100	0.42	550
10	DMF	30	1.02	455	40	0.58	480
	DMSO	100	0.64	550	60	0.44	530
5	DMF	10	1.03	455	100	0.62	490

L'ensemble des caractéristiques électrochimiques de complexe Mn (III)-Cl L2 est résumé dans les tableaux suivants :

**Table 3-40**Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10 -3M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de Pt (dia. = 6mm) (Electrode de référence Ag/Ag+ (10-2M)).

Vitesses ( mV/s)	Solvants	N <sub>2</sub>				O <sub>2</sub>				I <sub>pc</sub> (O2)/I <sub>pc</sub> (N2)
		-E <sub>pa</sub> ( mV )	-E <sub>pc</sub> ( mV )	I <sub>pa</sub> ( μA )	-I <sub>pc</sub> ( μA )	-E <sub>pa</sub> ( mV )	-E <sub>pc</sub> ( mV )	I <sub>pa</sub> ( μA )	-I <sub>pc</sub> ( μA )	
<b>100</b>	DMSO	480	580	45	67	480	300	64	86	1.28
	<b>DMF</b>	340	540	142	144	420	540	93	144	1
<b>50</b>	DMSO	480	590	41	52	480	300	44	68	1.30
	<b>DMF</b>	440	560	108	110	440	520	36	103	0.93
<b>25</b>	DMSO	500	590	26.5	38	500	300	33	52	1.36
	<b>DMF</b>	440	560	72	78	420	540	39	80	1.02
<b>10</b>	DMSO	500	590	16	26	500	300	19	34	1.3
	<b>DMF</b>	440	540	42	52	420	520	27	35	0.67
<b>5</b>	DMSO	500	590	12	18.5	500	300	13	25	1.35
	<b>DMF</b>	440	540	30	40	420	540	22	34	0.85

**Table 3-41**Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10<sup>-3</sup>M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de Pt (dia = 6mm) (Electrode de référence Ag / Ag + (10<sup>-2</sup> M)).

		N <sub>2</sub>			O <sub>2</sub>		
Vitesses ( mV/s)	Solvants	$\Delta E$ (mV)	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub> ( $\mu A$ )	E <sub>1/2</sub> ( mV )	$\Delta E$ ( mV )	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub> ( $\mu A$ )	E <sub>1/2</sub> ( $\mu A$ )
	DMSO	100	0.67	530	180	0.74	390
100	DMF	110	0.99	440	120	0.64	280
	DMSO	110	0.78	535	180	0.64	390
50	DMF	120	0.98	500	80	0.34	480
	DMSO	90	0.69	545	200	0.63	400
25	DMF	120	0.92	500	120	0.48	480
	DMSO	90	0.61	545	200	0.56	400
10	DMF	100	0.81	490	100	0.77	470
	DMSO	90	0.64	545	200	0.52	400
5	DMF	100	0.75	490	120	0.64	480

**Table 3-42** Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10 -3M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de Au (dia =3mm) (Electrode de référence Ag/Ag+ (10-2M)).

Vitesses (mV/s)	Solvants	<b>N<sub>2</sub></b>				<b>O<sub>2</sub></b>				<b>I<sub>pc</sub> (O2)/I<sub>pc</sub> (N2)</b>
		<b>-E<sub>pa</sub></b> (mV)	<b>-E<sub>pc</sub></b> (mV)	<b>I<sub>pa</sub></b> ( $\mu$ A)	<b>-I<sub>pc</sub></b> ( $\mu$ A)	<b>-E<sub>pa</sub></b> (mV)	<b>-E<sub>pc</sub></b> (mV)	<b>I<sub>pa</sub></b> ( $\mu$ A)	<b>-I<sub>pc</sub></b> ( $\mu$ A)	
<b>100</b>	DMSO	520	590	75	80	480	580	36	46	0.57
	<b>DMF</b>	480	540	78	78	520	540	60	76	0.97
<b>50</b>	DMSO	520	590	55	61	490	600	24	35	0.57
	<b>DMF</b>	480	550	56	57	500	540	39	55	0.96
<b>25</b>	DMSO	520	590	32	45	520	590	16	26	0.57
	<b>DMF</b>	460	550	39	42	480	520	26	40	0.95
<b>10</b>	DMSO	520	590	24	30	520	590	10	17	0.56
	<b>DMF</b>	460	550	25	27	460	540	17	26	0.96
<b>5</b>	DMSO	520	590	18.5	21	510	590	8	12	0.57
	<b>DMF</b>	480	540	18	19	450	540	14	20	1.05



**Tableau II.b. 5 : Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2  $10^{-3}M$  dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de Au (dia = 3mm) (Electrode de référence Ag / Ag<sup>+</sup> ( $10^{-2}M$ )).**

Vitesses ( mV/s)	Solvants	N <sub>2</sub>			O <sub>2</sub>		
		ΔE (mV)	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub> ( μA )	E <sub>1/2</sub> ( mV )	ΔE ( mV )	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub> ( μA )	E <sub>1/2</sub> ( μA )
100	DMSO	70	0.93	555	100	0.78	530
	DMF	60	1	510	20	0.78	530
50	DMSO	70	0.90	555	70	0.61	545
	DMF	70	0.98	515	40	0.70	520
25	DMSO	70	0.71	555	70	0.61	555
	DMF	90	0.92	505	40	0.65	500
10	DMSO	70	0.80	555	70	0.58	555
	DMF	90	0.92	505	80	0.65	500
5	DMSO	90	0.88	555	90	0.56	550
	DMF	60	0.94	510	90	0.7	495

#### Influence de 1-méthylimidazole

L'effet de l'ajout de 1-méthyleimidazole sur le comportement électrochimique du complexe Mn (III)-CIL2 est indiqué dans les tableaux suivants (tableau):

**Table 3-43**Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10 -3M+1-méthyle imidazole 2.10-2 M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de CV (dia. =3mm) (Electrode de référence Ag/Ag+ (10-2M)).

		<b>N<sub>2</sub></b>				<b>O<sub>2</sub></b>				
Vitesses (mV/s)	Solvants	-E <sub>pa</sub> (mV)	-E <sub>pc</sub> (mV)	I <sub>pa</sub> (μA)	-I <sub>pc</sub> (μA)	-E <sub>pa</sub> (mV)	-E <sub>pc</sub> (mV)	I <sub>pa</sub> (μA)	-I <sub>pc</sub> (μA)	I <sub>pc</sub> (O2)/I <sub>pc</sub> (N2)
<b>100</b>	DMSO	500	580	18	18.8	500	600	19.6	25.6	1.36
	DMF	440	590	40	43	420	540	32	45.2	1.05
<b>50</b>	DMSO	500	580	13.4	14.1	500	600	13.2	20.8	1.47
	DMF	460	580	32	32	140	540	20.8	34	1.06
<b>25</b>	DMSO	500	580	10	10.2	500	600	8.4	15.6	1.52
	DMF	460	560	24	24	460	540	14	25.2	1.05
<b>10</b>	DMSO	500	590	6.4	6.8	500	600	4.8	10.4	1.52
	DMF	460	540	14	17	460	540	10	16.8	0.98
<b>5</b>	DMSO	500	590	4.8	4.6	500	600	3.6	7.6	1.65
	DMF	480	540	10	11	440	540	8	12.8	1.16

Table 3-44 Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10<sup>-3</sup>M+ 1-méthyleimidazole 10<sup>-2</sup>M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de CV (dia = 3mm) (Electrode de référence Ag / Ag + (10<sup>-2</sup> M)).

Vitesse mV/s	Solvants	N <sub>2</sub>			O <sub>2</sub>		
		ΔE (mV)	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub> (μA)	E <sub>1/2</sub> (mV)	ΔE (mV)	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub> (μA)	E <sub>1/2</sub> (μA)
100	DMSO	80	0.95	540	100	0.76	550
	DMF	150	0.93	515	120	0.71	480
50	DMSO	80	0.95	540	100	0.63	550
	DMF	120	1	520	100	0.60	320
25	DMSO	80	0.98	540	100	0.53	550
	DMF	100	1	510	80	0.55	500
10	DMSO	90	0.94	545	100	0.46	550
	DMF	80	0.82	500	80	0.59	500
5	DMSO	90	1.04	545	100	0.47	550
	DMF	60	0.90	510	100	0.62	490

**Table 3-45**Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10 -3M+1-méthyle imidazole 2.10-2 M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de Pt (dia. = 6mm) (Electrode de référence Ag/Ag+ (10-2M)).

		<b>N<sub>2</sub></b>				<b>O<sub>2</sub></b>				
Vitesses (mV/s)	Solvants	-E <sub>pa</sub> (mV)	-E <sub>pc</sub> (mV)	I <sub>pa</sub> (μA)	-I <sub>pc</sub> (μA)	-E <sub>pa</sub> (mV)	-E <sub>pc</sub> (mV)	I <sub>pa</sub> (μA)	-I <sub>pc</sub> (μA)	I <sub>pc</sub> (O2)/I <sub>pc</sub> (N2)
<b>100</b>	DMSO	520	600	60	63.5	440	620	54	81	1.27
	DMF	360	620	80	120	400	560	76	130	1.08
<b>50</b>	DMSO	510	600	45	44	440	620	24	63	1.43
	DMF	380	620	78	96	420	500	50	95	0.98
<b>25</b>	DMSO	500	600	33	34	500	600	31	49	1.44
	DMF	360	620	40	66	420	520	39	73	1.10
<b>10</b>	DMSO	510	600	23	22	500	600	17.5	33	1.5
	DMF	360	620	20	42	420	520	32	47	1.12
<b>5</b>	DMSO	520	600	15	16	500	590	12	25	1.56
	DMF	360	620	10	26	420	520	19	36	1.38

Table 3-46 Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10<sup>-3</sup>M + 1-méthyleimidazole 10<sup>-2</sup>M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de Pt (dia = 6mm) (Electrode de référence Ag / Ag + (10<sup>-2</sup> M)).

Vitesses ( mV/s)	Solvants	N <sub>2</sub>			O <sub>2</sub>		
		ΔE (mV)	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub> ( μA )	E <sub>1/2</sub> ( mV )	ΔE ( mV )	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub> ( μA )	E <sub>1/2</sub> ( μA )
100	DMSO	80	0.94	560	180	0.66	530
	DMF	260	0.66	490	160	0.58	480
50	DMSO	90	1.02	555	180	0.38	530
	DMF	240	0.81	500	80	0.52	460
25	DMSO	100	0.97	550	100	0.63	550
	DMF	260	0.60	490	100	0.53	470
10	DMSO	90	1.04	555	100	0.53	550
	DMF	260	0.45	490	100	0.68	470
5	DMSO	80	0.94	560	90	0.48	545
	DMF	260	0.38	490	100	0.52	470

**Table 3-47**Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10-3 M +1-méthyle imidazole 2.10-2 M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de Au (dia =3mm) (Electrode de référence Ag/Ag+ (10-2M)).

Vitesses (mV/s)	Solvants	N <sub>2</sub>				O <sub>2</sub>				I <sub>pc</sub> (O2)/I <sub>pc</sub> (N2)
		-E <sub>pa</sub> (mV)	-E <sub>pc</sub> (mV)	I <sub>pa</sub> (μA)	-I <sub>pc</sub> (μA)	-E <sub>pa</sub> (mV)	-E <sub>pc</sub> (mV)	I <sub>pa</sub> (μA)	-I <sub>pc</sub> (μA)	
<b>100</b>	DMSO	590	520	32	27.2	500	640	36	45	1.65
	DMF	460	540	74	73	480	580	54	59	0.80
<b>50</b>	DMSO	590	520	23.6	22.4	500	600	26	34	1.51
	DMF	470	540	54	56	480	580	36	53	0.94
<b>25</b>	DMSO	590	520	16.8	16.4	500	590	17	25	1.52
	DMF	470	540	39	39	460	560	23	39	1
<b>10</b>	DMSO	590	520	10.4	10.2	500	590	9	16	1.56
	DMF	470	540	31	26	460	540	14	26	1
<b>5</b>	DMSO	590	520	8.2	7.6	500	580	6	12	1.57
	DMF	460	540	20	21	460	560	12	20	0.95

Table 3-48 Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10<sup>-3</sup>M +1-méthyleimidazole 10<sup>-2</sup>M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de Au (dia = 3mm) (Electrode de référence Ag / Ag + (10<sup>-2</sup> M)).

Vitesses ( mV/s)	Solvants	N <sub>2</sub>			O <sub>2</sub>		
		ΔE (mV)	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub> ( μA )	E <sub>1/2</sub> ( mV )	ΔE ( mV )	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub> ( μA )	E <sub>1/2</sub> ( μA )
100	DMSO	70	1.17	555	140	0.8	570
	DMF	80	1.01	500	100	0.91	530
50	DMSO	70	1.05	555	100	0.76	550
	DMF	70	0.96	505	100	0.67	530
25	DMSO	70	1.02	555	90	0.68	545
	DMF	70	1	505	100	0.58	510
10	DMSO	70	1.01	555	90	0.56	545
	DMF	70	1.19	505	80	0.53	500
5	DMSO	70	1.07	555	80	0.50	540
	DMF	80	0.95	500	100	0.60	510

### Influence d'anhydride benzoïque

L'effet de l'ajout de l'anhydride benzoïque sur le comportement électrochimique du complexe Mn (III)-CIL2 est indiqué dans les tableaux suivants (tableau) :

**Table 3-49: Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10<sup>-3</sup>M + 1-méthyleimidazole 2.10<sup>-2</sup> M + Anhydride benzoïque 10<sup>-1</sup> M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de CV (dia. =3mm) (Electrode de référence Ag/Ag<sup>+</sup>)**

		N <sub>2</sub>				O <sub>2</sub>				
Vitesses	Solvants	-E <sub>pa</sub>	-E <sub>pc</sub>	I <sub>pa</sub>	-I <sub>pc</sub>	-E <sub>pa</sub>	-E <sub>pc</sub>	I <sub>pa</sub>	-I <sub>pc</sub>	I <sub>pc</sub> (O <sub>2</sub> )/I <sub>pc</sub> (N <sub>2</sub> )
(mV/s)		(mV)	(mV)	(μA)	(μA)	(mV)	(mV)	(μA)	(μA)	
<b>100</b>	DMSO	320	540	3	15.8	360	600	5.6	20.4	1.29
	DMF	420	540	24	35.6	280	620	25	72	2.02
<b>50</b>	DMSO	320	540	2.4	11.6	360	600	3.6	16.4	1.42
	DMF	420	540	14.8	25.6	320	580	17	47	1.83
<b>25</b>	DMSO	320	540	2	8.8	380	560	2.4	12	1.36
	DMF	420	540	9.6	17.6	360	520	14	34	1.93
<b>10</b>	DMSO	320	540	1.4	5.4	380	540	1.6	7.6	1.40
	DMF	420	520	6.4	11.2	360	500	9	22	1.96
<b>5</b>	DMSO	320	540	3	4.8	380	540	1.6	5.2	1.08
	DMF	420	520	4	7.6	360	500	12	20	2.63



Table 3-50 Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10<sup>-3</sup>M + 1-méthyleimidazole 10<sup>-2</sup>M + anhydride benzoïque 10<sup>-1</sup>M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de CV (dia. = 3mm) (Electrode de référence Ag / Ag)

Vitesses ( mV/s)	Solvants	N <sub>2</sub>			O <sub>2</sub>		
		ΔE (mV)	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub> ( μA )	E <sub>1/2</sub> ( mV )	ΔE ( mV )	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub> ( μA )	E <sub>1/2</sub> ( μA )
100	DMSO	220	0.8	430	240	0.27	480
	DMF	120	0.67	480	340	0.34	450
50	DMSO	220	0.20	430	240	0.21	480
	DMF	120	0.58	480	260	0.36	450
25	DMSO	220	0.22	430	180	0.20	470
	DMF	120	0.54	480	160	0.41	440
10	DMSO	220	0.25	430	160	0.21	460
	DMF	100	0.57	470	140	0.40	430
5	DMSO	220	0.18	430	160	0.30	460
	DMF	100	0.52	470	140	0.60	430

Table 3-51 Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10-3M+ 1-méthyleimidazole 2.10-2 M + Anhydride benzoïque (10-1 M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de Pt (dia. = 6mm) (Electrode de référence Ag/Ag+ (

		<b>N<sub>2</sub></b>				<b>O<sub>2</sub></b>				
Vitesses (mV/s)	Solvants	-E <sub>pa</sub> (mV)	-E <sub>pc</sub> (mV)	I <sub>pa</sub> (μA)	-I <sub>pc</sub> (μA)	-E <sub>pa</sub> (mV)	-E <sub>pc</sub> (mV)	I <sub>pa</sub> (μA)	-I <sub>pc</sub> (μA)	I <sub>pc</sub> (O2)/I <sub>pc</sub> (N2)
<b>100</b>	DMSO	320	500	6	53.6	440	550	18	68.5	1.27
	DMF	320	560	33	102	300	600	25	94	0.92
<b>50</b>	DMSO	320	500	12	34.8	460	540	15	55	1.58
	DMF	360	550	23	75	300	600	0	64	0.85
<b>25</b>	DMSO	320	490	5.6	26	460	560	9	39	1.50
	DMF	360	560	16	55	300	600	0	44	0.80
<b>10</b>	DMSO	320	490	4.4	18	440	560	5	25	1.38
	DMF	360	520	12	35	300	600	2	26	0.74
<b>5</b>	DMSO	320	490	5.2	14.8	400	540	5	19	1.28
	DMF	360	520	10	24	320	500	2	14	0.58

Table 3-52 Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10<sup>-3</sup>M + 1-méthyleimidazole10<sup>-2</sup>M + anhydride benzoïque 10<sup>-1</sup>M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de travail Pt (dia = 6mm) (Electrode de référence :

Vitesses ( mV/s)	Solvants	N <sub>2</sub>			O <sub>2</sub>		
		ΔE (mV)	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub> ( μA )	E <sub>1/2</sub> ( mV )	ΔE ( mV )	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub> ( μA )	E <sub>1/2</sub> ( μA )
100	DMSO	180	0.12	410	110	0.26	495
	DMF	240	0.32	440	300	0.27	450
50	DMSO	180	0.34	410	80	0.27	500
	DMF	190	0.31	455	300	0	450
25	DMSO	170	0.21	405	100	0.23	510
	DMF	200	0.29	460	300	0	450
10	DMSO	170	0.24	405	120	0.20	500
	DMF	160	0.34	440	300	0.07	450
5	DMSO	170	1.08	405	140	0.26	470
	DMF	60	0.41	440	180	0.14	410

Table 3-53 Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10-3M + 1-méthyleimidazol 2.10-2 M+ Anhydride benzoïque 10-1 M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de Au (dia = 3mm) (Electrode de référence Ag/Ag+ (1

		<b>N<sub>2</sub></b>				<b>O<sub>2</sub></b>				
Vitesses (mV/s)	Solvants	-E <sub>pa</sub> (mV)	-E <sub>pc</sub> (mV)	I <sub>pa</sub> (μA)	-I <sub>pc</sub> (μA)	-E <sub>pa</sub> (mV)	-E <sub>pc</sub> (mV)	I <sub>pa</sub> (μA)	-I <sub>pc</sub> (μA)	I <sub>pc</sub> (O2)/I <sub>pc</sub> (N2)
<b>100</b>	DMSO	310	480	4.2	25.6	440	560	15.5	36	1.40
	DMF	400	500	35	58	360	540	42	108	1.86
<b>50</b>	DMSO	290	470	4	18.4	440	540	10	25	1.35
	DMF	400	500	21	42	400	520	32	72	1.71
<b>25</b>	DMSO	340	480	3	12.8	440	540	5	18	1.40
	DMF	400	500	14	29	380	480	22	50	1.72
<b>10</b>	DMSO	300	460	2.8	8.4	440	520	3	12	1.42
	DMF	400	500	10	18	380	460	12	32	1.77
<b>5</b>	DMSO	300	450	2	6	400	500	3	9	1.5
	DMF	400	480	4	15	380	480	6	22	1.46

**Table 3-54**Caractéristiques électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L2 10<sup>-3</sup>M + 1-méthyleimidazole 10<sup>-2</sup>M + anhydride benzoïque 10<sup>-1</sup>M dans différents solvants à différentes vitesses de balayage sur l'électrode de travail Au (dia = 3mm) (Electrode de référence A

Vitesses ( mV/s)	Solvants	N <sub>2</sub>			O <sub>2</sub>		
		ΔE (mV)	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub> ( μA )	E <sub>1/2</sub> ( mV )	ΔE ( mV )	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub> ( μA )	E <sub>1/2</sub> ( μA )
100	DMSO	170	0.16	395	120	0.43	500
	DMF	100	0.60	450	180	0.38	450
50	DMSO	180	0.21	380	100	0.40	490
	DMF	100	0.50	450	120	0.44	460
25	DMSO	140	0.23	410	100	0.27	490
	DMF	100	0.48	450	100	0.44	430
10	DMSO	160	0.33	380	80	0.25	480
	DMF	100	0.55	450	80	0.38	420
5	DMSO	150	0.33	375	100	0.33	450
	DMF	80	0.25	440	100	0.25	430

Après cette étude globale sur les propriétés électrochimiques du complexe Mn (III)-Cl L<sub>2</sub>, nous avons concentré notre attention sur le couple redox Mn<sup>III</sup>/Mn<sup>II</sup>. Dans ce cas nous avons tracé ces voltamogrammes à différentes vitesses de balayage telle que 100mV/s, 50mV/s, 25mV/s, 10 mV/s et 5 mV/s en vue de mieux connus les propriétés électrochimiques et électrocatalytiques de ce catalyseur par exemple, on note une parfaite réversibilité des systèmes Mn<sup>III</sup> /Mn<sup>II</sup> dans la mesure ou les valeurs de ΔE sont comprises entre 70 et 100 mV/ (Ag/Ag<sup>+</sup> 10<sup>-2</sup> M) (voir les tableaux) répandant ainsi a la condition de réversibilité Nernstienne. Aussi la quantité du complexe donnant le courant d'oxydation I<sub>pa</sub> et le courant de réduction I<sub>pc</sub> conduit à un rapport faisant l'unité confirmant également le phénomène de la réversibilité. Quant à la valeur du potentiel de demi vague E<sub>1/2</sub> il semble qu'elle ne varie pas de façon significative ni en fonction de la variation de la vitesse de balayage.

### 3.8.8 L'ETUDE DES COMPLEXES DANS LES CONDITIONS DE LA CATALYSE HOMOGENE

#### a) Sous l'atmosphère d'oxygène :

L'introduction de l'oxygène moléculaire dans le milieu réactionnel entraîne une nette modification des courbes de voltammétrie cyclique pour ces complexes car on observe une augmentation du pic de réduction (équation 1), accompagnée d'une perte de réversibilité du système (Mn (III) / Mn (II)).



Ce comportement s'explique bien par la réaction entre l'espèce Mn (II) avec l'oxygène moléculaire et la consommation d'un deuxième électron pour former l'intermédiaire superoxo comme le montre le cycle catalytique présente dans le schéma suivante :

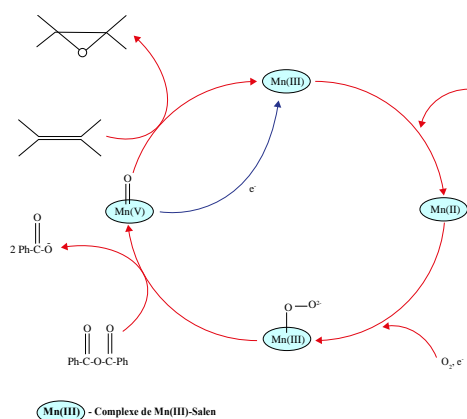


Figure 3-53 Cycle catalytique d'époxydation d'une oléfine en présence de l'oxygène moléculaire électrocatalysé par un complexes Mn (III)-salen [51] .

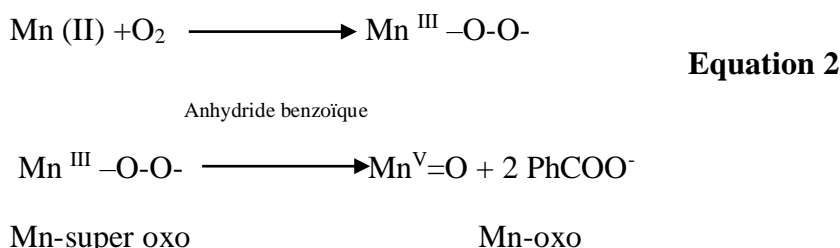
#### Base axiale

L'ajout de la base axiale a pour effet d'augmenter la réactivité du complexe vis-à-vis de l'oxygène moléculaire, cela conduit à l'augmentation de courant catalytique du système et ce par l'exaltation du courant de réduction qui exprime la réaction d'espèces Mn (II) avec l'oxygène moléculaire conduisant à la formation d'espèce manganèse superoxo comme cela indiqué dans l'équation 2.

#### Anhydride benzoïque

En présence de l'anhydride benzoïque, on observe un changement spectaculaire dans les courbes de voltampérométrie cyclique avec l'apparition d'un pic très intense. Ce courant  $I_{PC}$  exprime la réduction d'espèce métal oxo qui se produit au même potentiel de sa formation. Cette espèce est généralement formée après rupture de la liaison O-O dans l'espèce manganèse superoxo par l'action d'un agent électrophile qui est dans ce cas l'anhydride

benzoïque. Ce comportement s'explique bien par la formation de l'intermédiaire Mn-oxo (MnV = O),



L'efficacité catalytique du complexe Mn (III)-Cl L2 peut être probablement estimée à partir du rapport du courant de pic cathodique sous atmosphère d'oxygène sur celui obtenu sous atmosphère d'azote  $I_{\text{PC}}(\text{O}_2) / I_{\text{PC}}(\text{N}_2)$ .

### 3.8.8.1 Le complexe Mn<sup>III</sup>L2

#### b) Electrode carbone vitreux CV :

Le comportement électrocatalytique du complexe Mn (III)-Cl L2 montre que  $I_{\text{PC}}(\text{O}_2)$  est plus grand par rapport au  $I_{\text{PC}}(\text{N}_2)$  dans les domaines de faibles vitesses 5mV/s jusqu'à 25 mV/s. ceci est compatible avec un mécanisme de la réaction obéissant à un processus ECE dont l'étape limitante est la réaction avec l'oxygène mais à partir de 25mV/s jusqu'au 100mV/s le  $I_{\text{PC}}(\text{O}_2)$  devient plus faible que celui obtenu sous atmosphère d'azote. Ceci peut être attribué probablement à la formation de dimères oxo qui sont insolubles, en général, dans l'acetonitrile<sup>[52]</sup> de  $I_{\text{PC}}(\text{N}_2)$ .

L'ajout de 1-méthyl-imidazole fait augmenter le  $I_{\text{PC}}(\text{O}_2)$  dans la gamme des vitesses de balayage relativement faible (5,10 à 25 mV/s) par apport au  $I_{\text{PC}}(\text{N}_2)$ .

A partir de 50 à 100 mV/s, on observe des valeurs de  $I_{\text{PC}}(\text{O}_2)$  inférieures à celles obtenues sous atmosphère d'azote  $I_{\text{PC}}(\text{N}_2)$  ce qui exprime une insolubilité partielle du complexe ou la formation d'espèces oxygénées insolubles conduisant à une extinction du signal comme est montré dans la figure IV-10.

L'effet de anhydride benzoïque est compatible avec les résultats de la littérature<sup>[53]</sup> mais seulement à faibles vitesses de balayage entre 5 ,10 et 25 (mV/s) alors que à des vitesses plus élevées 50 et 100 (mV/ s) les résultats obtenues semblent contradictoire par rapport à ceux attendus, puisque nous obtenons des valeurs de  $I_{\text{PC}}(\text{O}_2)$  inférieurs à de  $I_{\text{PC}}(\text{N}_2)$ . Ceci explique

<sup>[52]</sup>Colin P.Horwitz, Patrick J.Winslow, Joseph T. warden, and Carol A. Lisek; Inorg. Chem.. ; **32**, (1993) 82 – 88.

<sup>[53]</sup> Thèse de doctorat A. Ourari ; Université Joseph Fourier - Grenoble 1, (1995).

les résultats précédents indiquant l'insolubilité des espèces oxygénés formés le milieu réactionnel telles que les espèces dimères □-oxo.

### ✚ Diméthyl formamide (DMF)

L'étude de la cinétique électrochimique du complexe Mn (III)-Cl L2 montre que l'intensité du pic cathodique  $I_{PC} (O_2)$  est légèrement supérieure à celle du pic cathodique  $I_{PC} (N_2)$ , ce qui confirme la formation des espèces le superoxo (Mn=O) dans le milieu réactionnel (voir figure).

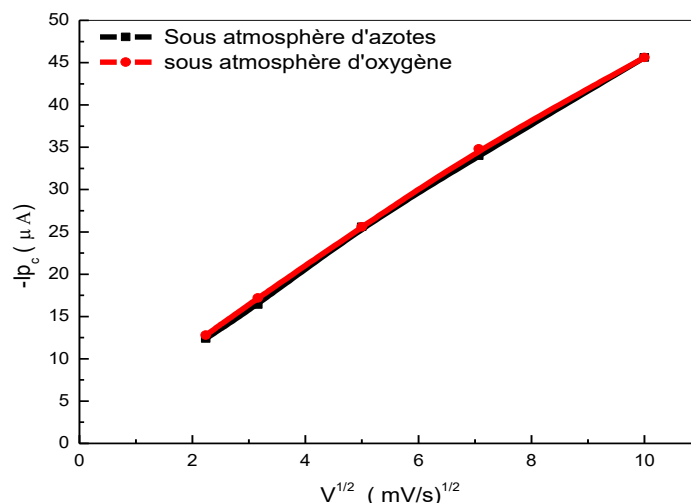


Figure 3-54 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ); Mn (III)-Cl L2 10-3 M, TBAP 0.1 M dans DMF sur l'électrode de CV (dia = 3mm).

En revanche l'ajout du 1-méthyl-imidazole fait augmenter l'intensité de  $I_{PC} (O_2)$  par rapport à l'intensité de pic  $I_{PC} (N_2)$ . Ceci indique la formation des espèces superoxo qui a été indiquée dans l'équation IV.2.

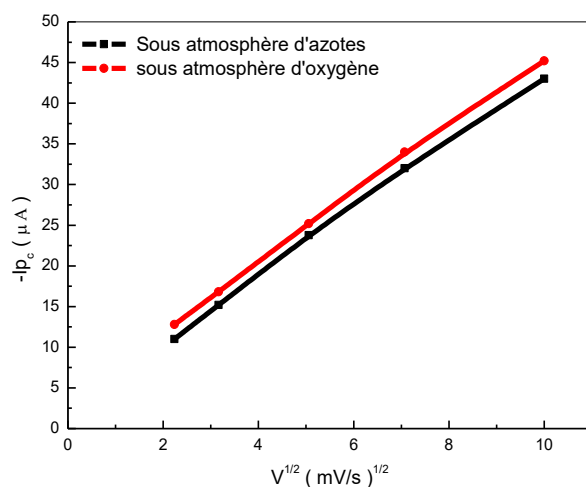


Figure 3-55 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ); Mn (III)-Cl L2 10-3 M, TBAP 0.1 M dans DMF, 10-2 M 1-méthylimidazole Sur l'électrode de CV (dia = 3mm).



En présence de l'anhydride benzoïque, on observe une nette augmentation du courant catalytique  $I_{PC}(O_2)$  par rapport au  $I_{PC}(N_2)$ , 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 épothétique représentant l'étape limitante qui est la réaction des espèces

Mn (II) avec l'oxygène moléculaire. Cette augmentation de  $I_{PC}(O_2)$  devrait plutôt être observée essentiellement avec les faibles vitesses de balayage sachant que l'étape chimique aura suffisamment le temps de se produire.

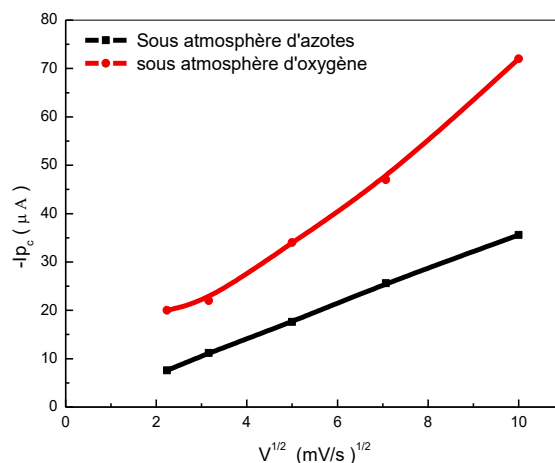


Figure 3-56 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{PC}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10<sup>-3</sup> M, TBAP 0.1 M dans, DMF, 2.10<sup>-2</sup> M 1-méthylimidazole, 10<sup>-1</sup> M anhydride benzoïque sur l'électrode de CV (dia = 3mm).

#### ✚ Diméthyl sulfoxyde (DMSO)

L'étude électrocatalytique du complexe Mn (III)-Cl L2 dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) montre un comportement identique à celui observé avec le diméthylformamide (DMF) mais, en notant un pouvoir solubilisant plus important. Ainsi, le pic  $I_{PC}(O_2)$  est plus important que celui obtenu sous azote  $I_{PC}(N_2)$ . Ceci est attribué au l'effet supplémentaire joué par le diméthylsulfoxyde (DMSO) comme base axiale qui fait accélérer la formation de l'espèce superoxo l'équation IV.2.

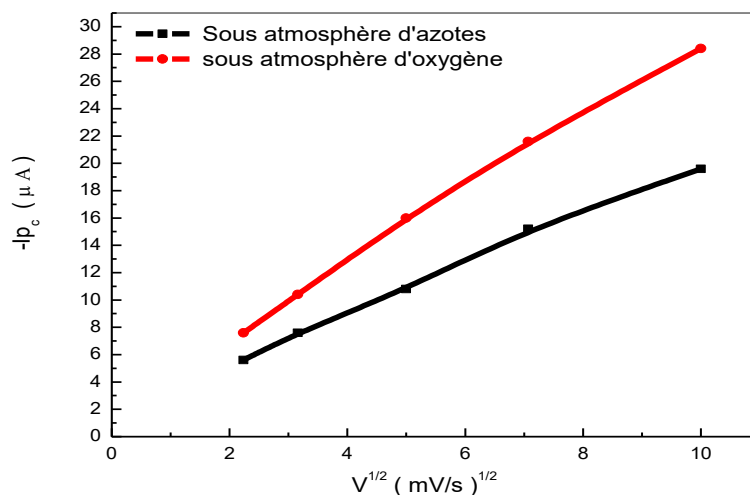


Figure 3-57 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10-3 M, TBAP 0.1 M dans DMSO sur l'électrode de CV (dia = 3mm).

Le cas où on ajoute le 1-méthyl-imidazole, on observe une augmentation du rapport  $I_{PC}(O_2) / I_{PC}(N_2)$ , lorsqu'il est comparé au cas où cette base est absente (voir figure IV.16).

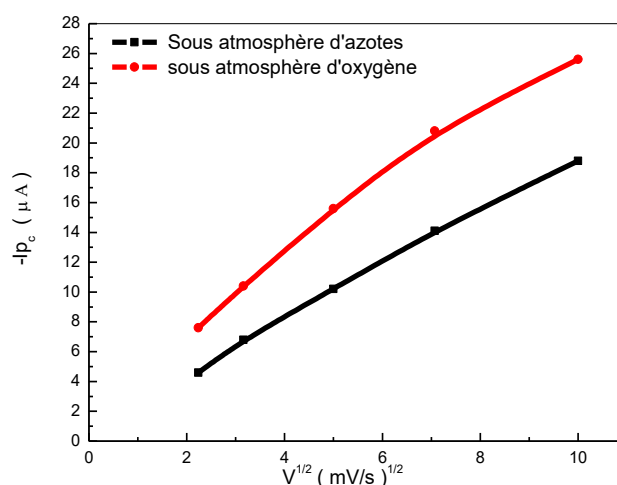


Figure 3-58 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10-3 M, TBAP 0.1 M dans DMSO, 2.10-2 M 1-méthylimidazole sur l'électrode de CV (dia = 3mm)

En présence d'anhydride benzoïque, agent activant la formation de l'espèce catalytiquement active  $[Mn^v=O]^+$  sous atmosphère d'oxygène, on remarque une augmentation du courant du pic de réduction de l'espèce Mn(II), par la réaction de cette dernière avec l'oxygène moléculaire suivant la réaction suivante l'équation IV.2 précédemment indiquée.

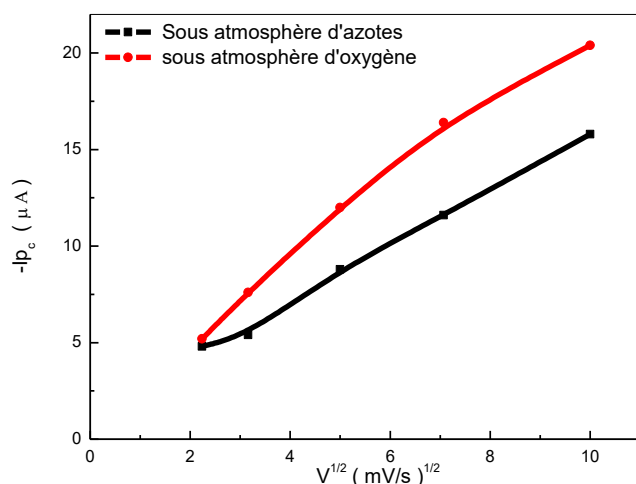


Figure 3-59 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10<sup>-3</sup> M, TBAP 0.1 M dans, CH<sub>3</sub>CN 10<sup>-2</sup> M, 10<sup>-2</sup> M 2. 1-méthylimidazole, 10<sup>-1</sup> M anhydride benzoïque sur l'électrode de CV (dia = 3mm).

### c) Electrode de l'or (Au)

Le comportement électrocatalytique du complexe Mn (III)-Cl L2 enregistré, montre la formation des espèces superoxo comme cela est spécifié dans le cycle catalytique. Dans les gammes de faibles vitesses de balayage, allant de 5, 10, 25 mV/s le courant de pic  $I_{PC}(O_2)$  est plus intense que celui obtenu sous atmosphère d'azote  $I_{PC}(N_2)$ . A des vitesses plus élevées, on observe une diminution des valeurs  $I_{pc}(O_2)$  par rapport à celles des  $I_{pc}(N_2)$ . Ce comportement est identique à celui observé dans les mêmes conditions opératoires en utilisant l'électrode de travail de carbone vitreux.

L'ajout de 1-méthylimidazole a un fait d'augmenter sensiblement le courant de pic  $I_{PC}(O_2)$  vis-à-vis de courant de pic  $I_{PC}(N_2)$ , en particulier à faibles vitesses de balayage de 25, 10 et 5 mV/s.

Par contre en présence de anhydride benzoïque aucun courant catalytique n'apparaît. Cela peut s'expliquer par la formation des espèces dimères  $\square$ -oxo qui sont insolubles

$I_{PC}(O_2) < I_{PC}(N_2)$  par la dégradation du complexe lui-même ou en fin la formation d'espèces non encore identifiées.

### ✚ Diméthylformamide (DMF).

Dans le DMF, l'intensité de pic cathodique de  $I_{PC}(N_2)$  est plus importante que celle de  $I_{PC}(O_2)$  ce qui nous informe que la base axiale intramoléculaire (NH) n'exerce pas d'effet de base axiale au sens d'une base axiale externe au système catalytique considéré.

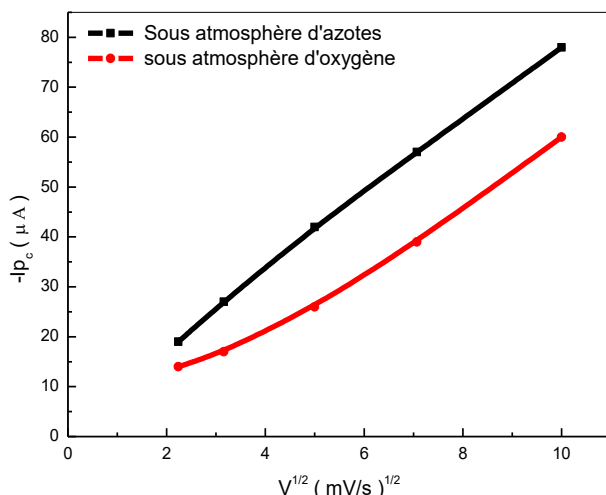


Figure 3-60 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10-3 M, TBAP 0.1 M dans DMF sur l'électrode de Au (dia = 3mm)

Le 1-méthylimidazole lui aussi présente une faible action sur le changement du courant de pic  $I_{PC}$  ( $O_2$ ) à partir de vitesse 50mv/s jusqu'au 100mv/s. Ceci est attribué au fait que le

1-méthylimidazole augmente la solubilité du complexe par la fixation de cette base axiale sur le centre métallique en le rendant plus hydrophobe d'où une meilleure solubilité dans les solvants organiques.

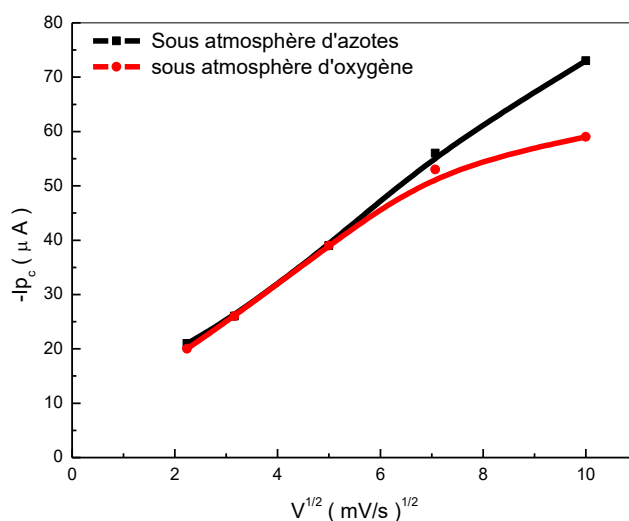


Figure 3-61 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10-3 M, TBAP 0.1 M dans DMF, 2. 10-2 M 1-méthylimidazole, sur l'électrode de Au (dia = 3mm).

En revanche, l'introduction de l'anhydride benzoïque provoque un changement de courant de pic par l'augmentation de l'intensité du pic de réduction  $I_{PC}$  ( $O_2$ ) par apport de  $I_{PC}$  ( $N_2$ ), et cela de façon graduelle en allant de faibles vitesses vers les grandes vitesses de balayage. Ces courants catalytiques augurent de bonnes efficacités électrocatalytiques pour les réactions d'oxydation.

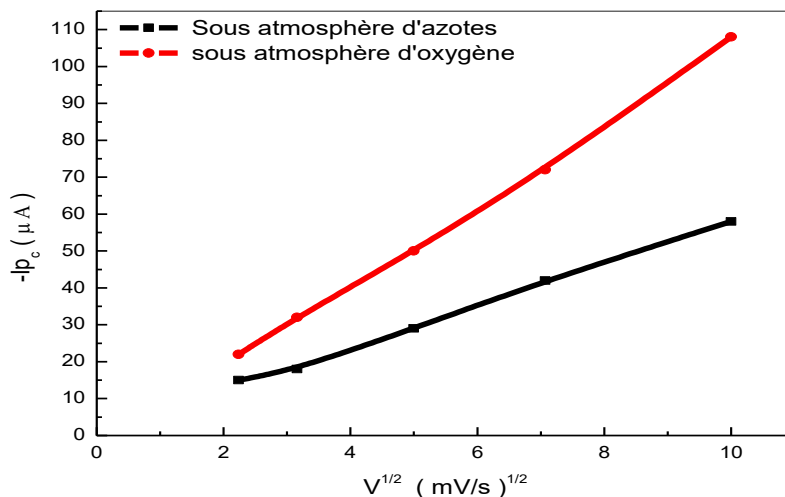


Figure 3-62 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v/2$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10-3 M, TBAP 0.1 M dans, DMF, 10-2 M de 1-méthylimidazole, 2.10-1 M, 10-1M anhydride benzoïque, sur l'électrode de Au (dia = 3mm).

### ✚ Diméthylsulfoxyde (DMSO)

En présence de l'oxygène moléculaire ( $O_2$ ) et la base axiale, le comportement électrocatalytique est absent de fait que le rapport  $I_{PC}(O_2) / I_{PC}(N_2) < 1$ . Ceci indique que la formation d'espèces insolubles conduisant à extinction partielle du signal  $I_{pc}(O_2)$ .

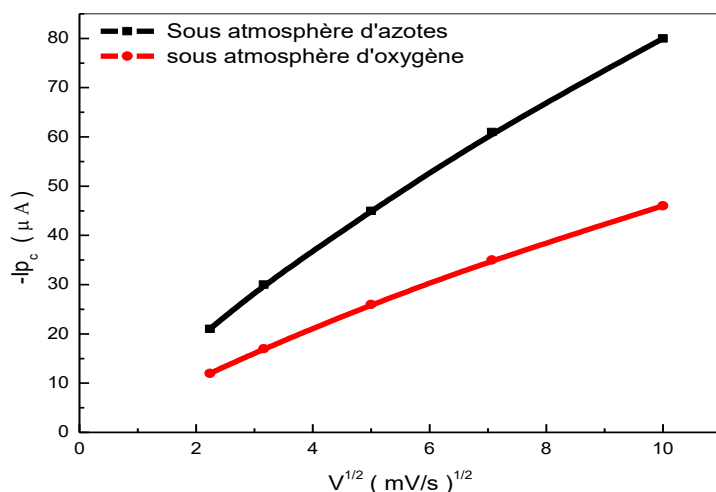


Figure 3-63 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v/2$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10-3 M, TBAP 0.1 M dans DMSO, sur l'électrode de Au (dia = 3mm).

L'ajout de 1-méthylimidazole a comme effet d'augmenter sensiblement le courant de pic  $I_{PC}(O_2)$  vis-à-vis du courant de pic  $I_{PC}(N_2)$ , en allant de faibles vitesses de balayage de 5, 10 et

25 mV/s, le courant de pic  $I_{PC}(O_2)$  est plus intense que celui obtenu sous atmosphère d'azote  $I_{PC}(N_2)$ . A des vitesses plus élevées 50 et 100 mV/s.

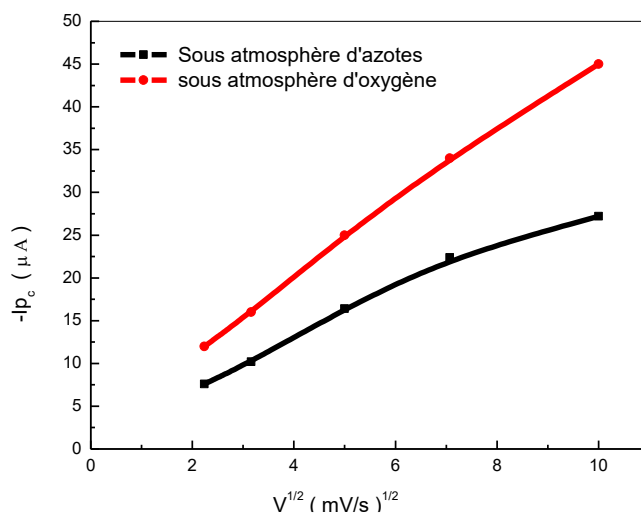


Figure 3-64 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v/2$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10-3 M, TBAP 0.1 M dans CH3CN 10-2 M, 2.10-2 M 1-méthylimidazole, sur l'électrode de Au (dia = 3mm).

En présence de l'anhydride benzoïque, on observe une nette augmentation de courant catalytique  $I_{pc}(O_2)$  qui s'accompagne par la formation de l'espèce Mn-oxo catalytiquement active vis-à-vis des réactions d'époxydation ou d'oxydation de façon générale

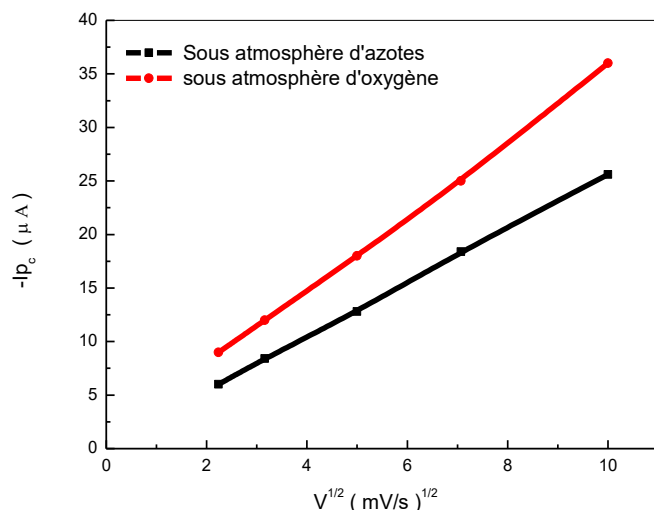


Figure 3-65 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v/2$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10-3 M, TBAP 0.1 M dans, DMSO, 2.10-2 M de 1-méthylimidazole, 10-1 M anhydride benzoïque sur l'éle

#### Electrode de platine :

Le comportement électrochimique du complexe Mn (III) Cl-L2 dans les conditions catalytiques présente un courant catalytique  $I_{pc}(O_2) > I_{pc}(N_2)$  dans les faibles vitesses

(5 et 10mV/s) alors que ces résultats s'inversent en allant vers les vitesses de balayages supérieures à 10mV/s (25, 50 et 100mV) suivant la figure IV.27

L'effet de 1-methylimidazole comme base axiale s'exprime par l'augmentation de courant de réduction  $I_{PC}(O_2)$  qui s'accompagne par l'appariation d'un nouveau système redox dans la zone de potentiel explorée qui est l'espèce superoxo  $Mn-O-O^-$ .

La diminution du courant de réduction  $I_{PC}(O_2)$  en présence de l'anhydride benzoïque sous atmosphère d'oxygène confirme une interaction électrocatalytique entre l'oxygène moléculaire et la surface du platine ce qui empêche l'attaque de notre complexe en solution par l'oxygène moléculaire. Ce phénomène a été déjà observé par R.W.Murray et coll.<sup>[51]</sup> lors de l'étude des complexes porphyriniques de manganèse sur une électrode de platine.

### ✚ Diméthylformamide (DMF)

Le courant de pic  $I_{PC}(N_2)$  est plus grand que celui obtenu sous atmosphère d'oxygène  $I_{PC}(O_2)$ . L'effet catalytique du complexe Mn(III)-Cl L2 dans le diméthylformamide (DMF) sous atmosphère d'oxygène est faible en raison du faible rapport  $I_{PC}(O_2)/I_{PC}(N_2) < 1$ .

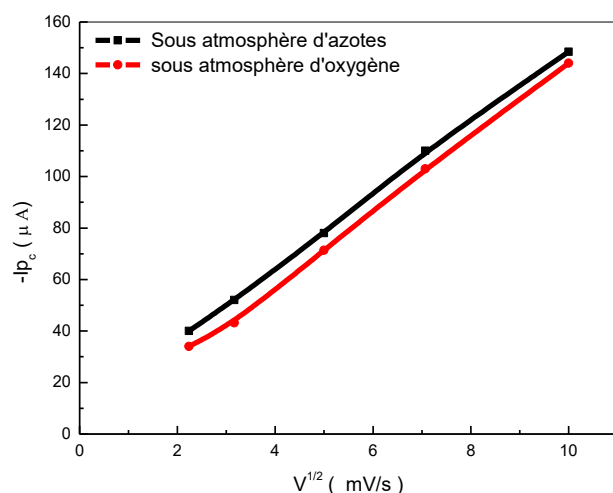


Figure 3-66 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn(III)-Cl L2 10-3 M, TBAP 0.1 M dans DMF sur l'électrode de Pt (dia. = 6mm).

Dans le cas où on introduit le 1-methylimidazole, le courant de réduction  $I_{PC}(O_2)$  augmente sensiblement par rapport au  $I_{PC}(N_2)$ , par l'effet solubilisant de la base axiale suivant la relation  $I_{PC} = K C_{PC}$ .

<sup>[51]</sup>C. P. Horwitz, S. E. Greager, R. W. M. Murry; Inorg. Chem. ; 29 (1990)1006.

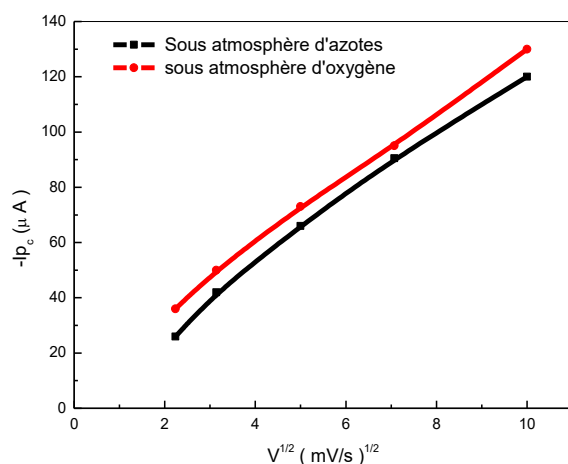


Figure 3-67 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10-3 M, TBAP 0.1 M dans DMF, sur l'électrode de Pt (dia = 6mm).

Le complexe perd son activité catalytique par l'introduction de l'anhydride benzoïque, ce qui indique probablement la formation des espèces dimères  $\square$ -oxo (Mn-O-O-Mn) catalytiquement inactives, ceci est dû à la réaction de l'espèce superoxo avec l'électrode de platine pour former des espèces inactives et insoluble. Ce phénomène a été déjà observé par R.W.Murray et coll.<sup>[54]</sup>.

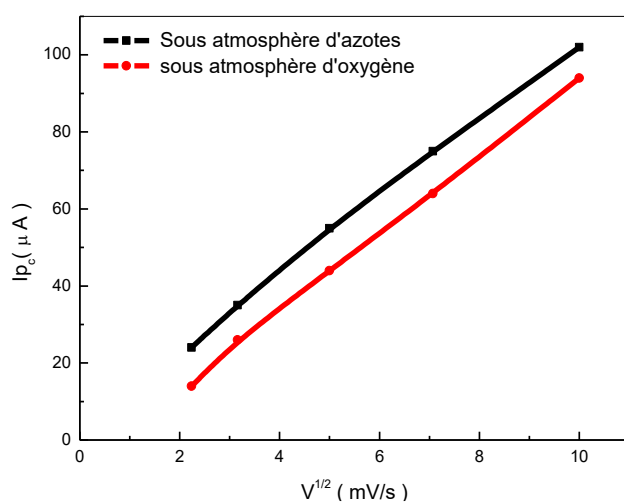


Figure 3-68 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10-3 M, TBAP 0.1 M dans DMF, 2.10-2 M de 1-méthylimidazole, 10-1 M anhydride benzoïque sur l'électrode de Pt (dia. = 6mm).

### ⚡ Diméthylsulfoxyde (DMSO)

<sup>[54]</sup> S.ECreager and Royce W. Murray; Inorg. Chem. **26**, (1987) 2612 – 2618.



Le complexe Mn (III)-Cl L2 présente un meilleur comportement électrocatalytique dans le diméthylsulfoxyde par rapport à ceux obtenus dans l'acétonitrile et le diméthylformamide car le courant de pic  $I_{PC}(O_2)$  est plus grand que celui obtenu sous atmosphère d'azote  $I_{PC}(N_2)$

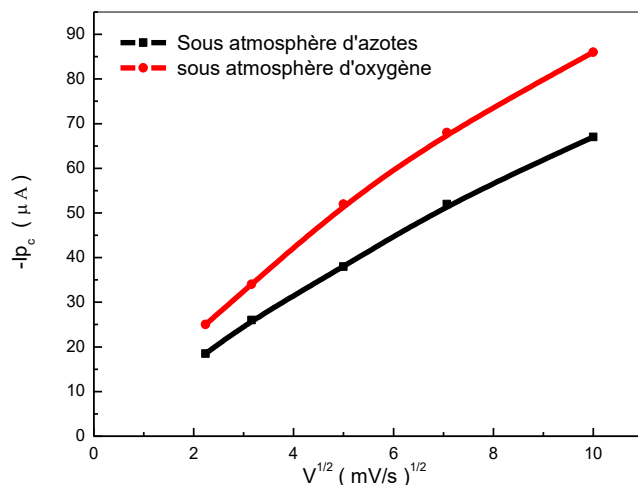


Figure 3-69 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10-3 M, TBAP 0.1 M dans DMSO sur l'électrode de Pt (dia = 6mm).

Le 1-méthyl-imidazole augmente sensiblement le rapport  $I_{PC}(O_2) / I_{PC}(N_2)$ . Ceci indique la formation des espèces superoxo comme est présenté dans l'équation IV.2

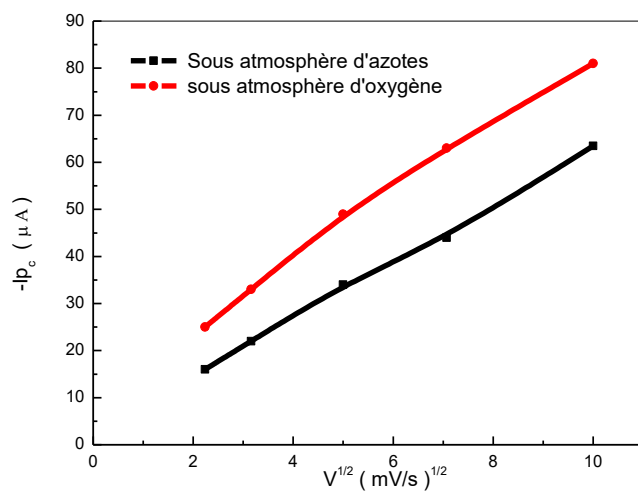


Figure 3-70 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10-3 M, TBAP 0.1 M dans DMSO, 2. 10-2 M 1-méthylimidazole sur l'électrode de Pt (dia = 6mm).

L'ajout de l'anhydride benzoïque fait augmenter le rapport  $I_{PC}(O_2) / I_{PC}(N_2)$ , jugé par la formation des espèces superoxo  $Mn=O$  qui sont pratiquement solubles dans le milieu réactionnel.

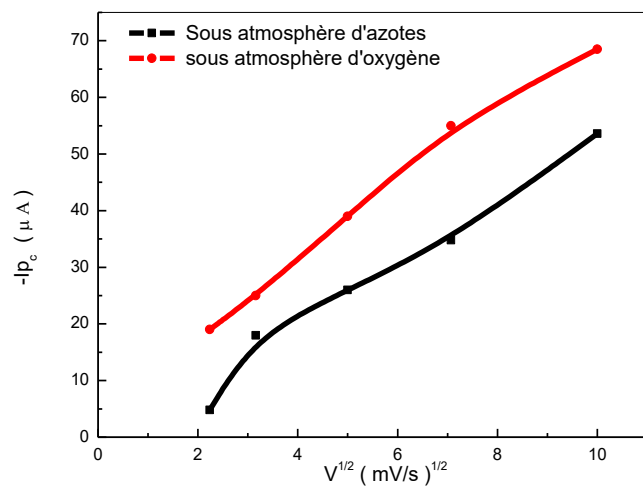


Figure 3-71 Variation du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la vitesse ( $v^{1/2}$ ) ; Mn (III)-Cl L2 10<sup>-3</sup> M, TBAP 0.1 M dans, DMSO, 2. 10<sup>-2</sup> M de 1-méthylimidazole, 10<sup>-1</sup> M anhydride benzoïque sur l'électrode de Pt (dia = 6mm).

## **Chapitre IV**

# **Électrodes modifiées par des films polypyrrole et polypyrrole fonctionnalisés incorporés par des microparticules des dioxyde de manganèse (MnO<sub>2</sub>)**

## 4 ÉLECTRODES MODIFIÉES PAR DES FILMS POLYPYRROLE ET POLYPYRROLE FONCTIONNALISER INCORPORÉES PAR DES MICROPARTICULES DES DIOXYDES DE MANGANESE (MNO<sub>2</sub>)

### 4.1 Généralités sur les électrodes modifiées et les polymères conducteurs

L'électrode modifiée englobe tous les [1] procédés basés sur la fixation d'un réactif à la surface de l'électrode. Ce concept d'électrode modifiée (EM) est né de l'hypothèse que l'électrode acquiert les propriétés (électrochimiques, catalytiques et optiques, photosensibilisation, conductivité, complexation, etc. ....) des espèces ancrées à sa surface.

Depuis 1980[5], les recherches sont essentiellement orientées vers la préparation d'EM par des espèces déposées non plus sous forme de monocouches mais de multicouches, ce qui est réalisé par le dépôt des films de polymères à la surface des électrodes.

L'absorption reste le moyen le plus simple pour fixer des composés électroactifs à la surface d'une électrode, de nouvelles méthodes ont été développées au cours des années récentes. Ainsi les méthodes les plus étudiées sont [6]:

- le greffage chimique à la surface l'électrode solide, par liaison covalente de l'espèce électroactive souhaitée ;
- la formation d'un film, généralement polymère du composé électroactif lui-même ou polymère dans lequel ce composé est fixé ;
- le dépôt à la surface d'électrode de couche de mélange de graphite et du composé électroactif dont le modèle est inspiré de l'électrode à pâte de graphite.

### 4.2 Modification des électrodes par un film de polymère

Le développement de ce nouveau domaine d'électrochimie a provoqué un essor important dans la diversification des voies d'immobilisation de molécules électrochimiquement actives.

Différents modes d'obtention des films de polymère à la surface de l'électrode ont été réalisés. Ces films sont obtenus : soit chimiquement (polymère préformé), solubilisé puis déposé à la surface de l'électrode, soit généré directement à la surface de celle-ci par électropolymérisation d'un monomère

#### 4.2.1 Formation d'un film de polymère par électropolymerisation

L'électropolymérisation est actuellement la technique la plus prometteuse et la plus développées, cette méthode consiste à introduire électro chimiquement la polymérisation d'un monomère en solution, ce polymère peut être déposé par réduction ou par oxydation du monomère selon sa nature sur l'électrode.

Pour obtenir une épaisseur significative, le polymère doit être lui-même électro actif au potentiel appliqué lors de sa formation. Dans la mesure où le polymère formé est peu soluble et ne diffuse pas dans la solution, il se dépose alors sous forme de film à la surface de l'électrode. Les films ainsi préparés sont soit isolants (passivation de la surface de l'électrode) soit électroactifs<sup>[7]</sup>.

Le principal intérêt de l'électropolymérisation par rapport aux autres méthodes de modification d'électrodes par des films de polymères réside dans la facilité du contrôle de l'épaisseur des films par contrôle de la coulométrie. Un second avantage est la grande stabilité et la forte adhérence à la surface de l'électrode des films ainsi obtenus.

### 4.3 les polymères conducteurs

L'utilisation des polymères conducteurs pour les applications électrochimiques potentiel; ces dans les domaines des capteurs, des électrodes contenant des catalyseurs, électrode à air, ainsi que dans les autres domaines ; biomédical, électronique anticorrosifs ....etc. a fait l'objet de nombreuses études académiques<sup>[11]</sup>. Dans, ces études , des propriétés similaires avec le premier polymère conducteur dopé (polyacétyène) ont été découverts, tels que pour les polypyrrole, et les polythiophènes.

#### 4.3.1 Mécanisme de l'électropolymerisation

L'électrosynthèse des polymères organiques conducteurs possède deux avantages particuliers : le polymère est obtenu directement sur l'électrode à l'état dopé (état conducteur) et possède, des propriétés mécaniques favorables. Aussi, le processus d'électropolymérisation[10], exige très peu d'électricité.

Le mécanisme d'électropolymérisation, en particulier, l'étape d'initiation de mécanisme n'est pas encore complètement connue, et que le monomère est oxydé en un radical cation. Pour les polymères conducteurs et les polyhétérocycles préparés

---

<sup>[7]</sup>A.Zouaoui ;thèse doctorat ;UFA, Setif(2001).

<sup>[11]</sup>Fauvarque, SFIP; 1992.

électrochimiquement, le mécanisme d'électropolymérisation est décrit selon le schéma général suivant (figure4-1)

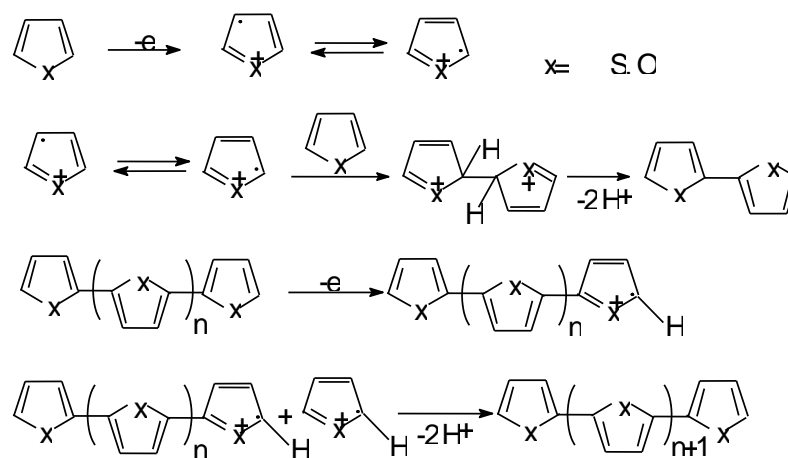


Figure 4-1 Mécanisme d'électropolymérisation des hétérocycles pentagonaux[12].

#### 4.4 électrodes modifiées par des films de polypyrrole et ses dérivées :

Les films de polypyrrole et poly (N-alkyl pyrrole) peuvent être obtenus par oxydation des monomères pyrroliques à potentiel contrôlé de 1 à 1.3 V/ECS[16], en milieu organique ou aqueux.

L'électropolymérisation est amorcée par l'oxydation du pyrrole suivie de la dimérisation du radical cation et de l'aromatisation qui conduit au dimère, ce dernier s'oxyde et la réaction se déroulera jusqu'à l'obtention du polymère qui a un potentiel d'oxydation inférieur à ce lui du pyrrole. Le polypyrrole est caractérisé par un système redox réversible; il est conducteur sous sa forme oxydée et isolant sous sa forme réduite (schéma....) :

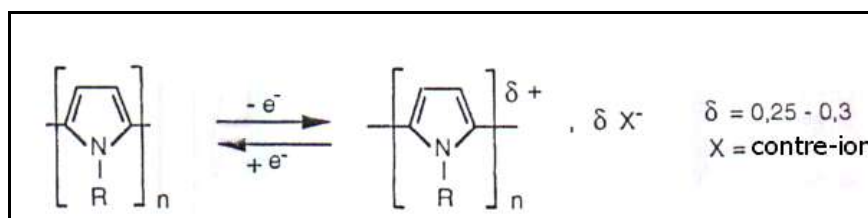
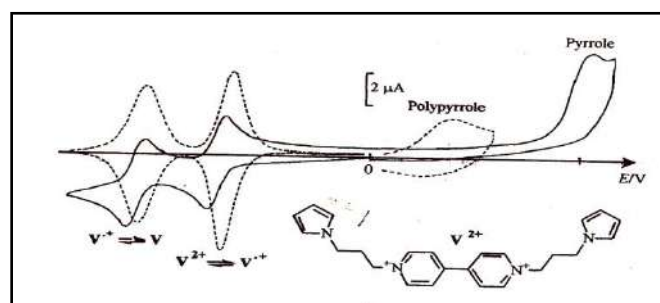


Tableau I.1: Schéma : Mécanisme redox polypyrrole

Les expériences de polymérisation de différents dérivés monomères de polypyrrole montrant que seulement les dérivés  $\alpha$ - substitué ne se polymérisent pas[17]. De ces

résultats il a été conclu que la polymérisation du pyrrole linéaire ou les unités monomères sont coupées entre elles par les position  $\alpha$ - $\alpha'$ . Dans ce processus les protons de la position  $\alpha$  sont ainsi éliminés<sup>[27]</sup>.

Il est important de noter que bien que la substitution du pyrrole induise une importante diminution de la conductivité du film par rapport à celle du polypyrrole non substitué<sup>[18]</sup>, la conductivité résiduelle reste suffisante pour permettre l'électropolymérisation du monomère au potentiel redox de l'espèce fonctionnalisant le polymère; citons par exemple le cas du polypyrroleviologène représenté dans la figure ....



**Figure :** Courbe de voltammétrie cyclique tracées sur une électrode de pt (diamm 1mm) dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  0.1 M en TBAP,  $V=100$  mV/s ; (A—) solution de pyrrole-viologène ( $\text{V}^{+2}$ )  $5 \cdot 10^{-4}$  M, (B ) EM obtenue par électrolyse à 0.85 du monomère<sup>[16]</sup>.

#### 4.5 Électrodes modifiées par incorporation des espèces électroactives dans des films de polypyrroles

Outre le simple emprisonnement d'une espèce électroactive dans la matrice polypyrrole lors de son élaboration<sup>[21]</sup>, une autre possibilité de fonctionnalisation offerte par un film de polypyrrole consiste à utiliser ses propriétés d'échangeuses d'anions dans son état oxydé. Des espèces électroactives anioniques peuvent être incorporées dans le polypyrrole comme contre-ions, soit pendant l'électropolymérisation le site actif étant alors l'anion de l'électrolyte support, soit après son électropolymérisation, par une procédure d'échange d'ions avec des anions tels que  $\text{RuO}_4^{2-}$ <sup>[22]</sup> et  $\text{PtCl}_6^{2-}$ <sup>[23]</sup>. Une réduction ultérieure permet de précipiter dans

<sup>[27]</sup> T.A.Skothein; Handbook of conducting polymers, Ed, Marcel Dekker NewYork, 1 (1986).

le film de polypyrrole des microparticules de RuO<sub>2</sub> et Pt, cette technique a été utilisée aussi pour incorporer l'ion glutamate[24], l'ion ferri- ou ferrocyanure[25] des porphyrines de cobalt, de fer et de manganèse[26] ou des phtalocyanines de fer[27] et de cobalt[28] anioniques ainsi que des complexes anioniques de cobalt[29]. Des microparticules de catalyseur hétérogène ont pu également être incorporés dans la matrice polypyrrole comme dans le cas de diverses particules des oxydes métalliques (WO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, etc....)[30] ou de métaux[31]. Toutefois, ce type d'EM présente une stabilité des sites électroactifs inférieure à celle des EM dans lesquelles ces sites sont immobilisés par une liaison covalente. En effet, l'incorporation de ces anions est réversible et lorsque l'EM est plongée dans une solution contenant un électrolyte support classique, il se produit un équilibre en solution conduisant à la perte partielle de l'espèce immobilisée par l'EM.

#### 4.6 Actualité des électrodes modifiées par des films de polypyrrole et leurs application

Depuis la première modification d'une électrode par un film de poly pyrrole obtenu par l'électropolymerisation du pyrrole, un grand nombre des recherches a été effectuées sur la modification des électrodes à cause de son large utilisation dans plusieurs domaines, on peut citer quelques exemples :

A.ZOUAOUI et coll.[35] Ont préparé une électrode à base de polypyrrole - alkylammonium .L' incorporation du métal de nickel en film de polymère a été effectuée par l'électroréduction des électrodes enduites par le polymère dans une solution aqueuse contenant des complexes de nickel . La voltampérométrie cyclique et la microscopie électronique ont été utilisées pour la caractérisation de cette nouvelle électrode. L'hydrogénation électrocatalytique d'une variété de cyclohexanones et des cyclohexenones sur ces matériaux d'électrode a été effectuée avec de bons rendements de courant et de produits d'hydrogénation.

Le même travail a été effectué par A.ZOUAOUI<sup>[7]</sup> par l'incorporation des métaux nobles (Pt , Pd) et les métaux de transition (Cu, Ni). Ces électrodes présentent une

---

<sup>[7]</sup>A.Zouaoui, thèse doctorat, UFA, Setif 2001



stabilité et une bonne efficacité électrocatalytique pour la réduction des dérivés nitrés et l'hydrogénation des azides, des cétones et d'enones conjuguées.

J. P. KULESZA et coll.[36] ont démontré l'utilisation de poly-N-méthylpyrrole comme une matrice pour la fabrication des films composite qui contiennent des particules de Ru dispersées dans le matériau. La voltammétrie cyclique a été utilisée pour la caractérisation de l'oxydation du méthanol. Ils ont démontré que la présence de Ru dans le film augmente l'activité catalytique sur l'oxydation de méthanol.

L.M.ABRANTES et coll.[37] ont réalisé une nouvelle électrode modifiée obtenue par le polypyrrole contenant des particules dispersées de Ni-P (environ 20% de phosphore) et ils ont étudié les conditions pour une bonne dispersion des petites particules. L'influence de la taille des particules sur les propriétés électrocatalytique de ces nouvelles électrodes est illustrée par l'étude de la réaction de dégagement d'hydrogène.

L'exécution vers l'oxydation d'ion de nitrite indique que le dépôt électrolytique sur les polymères conducteurs peut être envisagé comme méthode attrayante pour la fabrication de bons matériaux électrocatalytique pour leurs applications multiples.

K.BOUZEK et coll.[38] ont réalisé des électrodes modifiées par des films de polymère conducteur comme un agent électrocatalytique pour l'oxydation anodique d'hydrogène. Trois voies ont été étudiées :

- dépôt de platine par le hexachloro- platine  $[PtClO_4^-]$  sur le film de polymère synthétisé.
- incorporation des particules colloïdales de Pt dans le film de polymère pendant l'électropolymérisation.
- incorporation d'un complexe de tetrachloro-platine  $[PtClO_4]^{-2}$  pendant l'électropolymérisation suivi de la réduction cathodique de contre ions.

Les applications des électrodes modifiées concernant des domaines variés ; tels que l'électroanalyse[40], le stockage de l'énergie électrique[41], l'électrochromisme[41], la fabrication de composants moléculaires pour circuits électroniques[42], la libération in situ de

micro-dose de médicaments[42]. Mais surtout l'électrosynthèse [synthèse stéréospécifique[43], électrocatalyse rédox[43] et la conversion de l'énergie solaire

Ces deux derniers domaines, l'électrosynthèse et la conversion de l'énergie solaire, ont été plus particulièrement développés, faisant ainsi l'objet de nombreux travaux et publications.

## 4.7 ELECTROSYNTHESE

### 4.7.1 électrosynthèse stéréospécifique

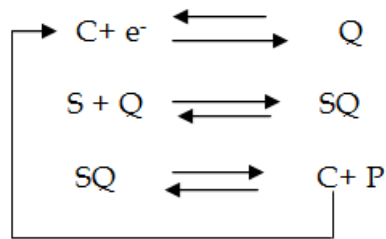
Le premier exemple d'induction de chiralité sur une EM a été réalisé par MILLER[2]. Des alcools enrichis en un de leur isomère optiquement actif ont été synthétisés par réduction de cétones sur une électrode de graphite modifiée par des groupes amino ester optiquement actifs.

Par la suite, les recherches sont essentiellement orientées vers la réalisation d'EM par des enzymes capables d'induire des électrosyntheses stéréospécifiques de produits pharmaceutiques à forte valeur ajoutée[44].

### 4.7.2 électrocatalyse

Une motivation importante des EM est la catalyse des réactions d'électrode. Son principe réside dans l'accélération des processus d'oxydo-réduction obtenue par immobilisation à la surface de l'électrode d'un médiateur approprié. Ce catalyseur diminue la surtension existant entre le potentiel thermodynamique et le potentiel auquel intervient l'oxydation ou la réduction du substrat. Deux types principaux de catalyse ont été distingués par SAVEANT et Coll.[45] : la catalyse redox et la catalyse chimique.

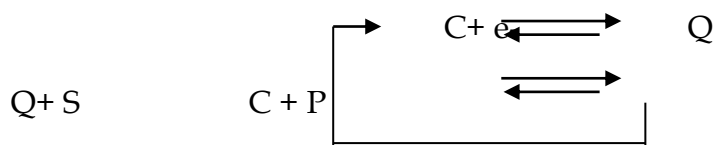
La catalyse chimique est un système hétéromédiateur où la réaction redox est combinée à une réaction chimique qui se traduit par une forte interaction ou par un échange de particules entre la catalyse C activé électrochimiquement et le substrat S son mécanisme est le suivant :



La catalyse électrochimique redox est un système homomédiateur dans lequel la réaction redox est un simple transfert d'électrons entre le médiateur et le substrat S celle-ci est réalisable si :

- les formes oxydées et réduites du catalyseur sont chimiquement stables et constituent un couple redox rapide et réversible.
- les échanges d'électrons entre le catalyseur et l'électrode d'une part, C et le substrat d'autre part sont rapides.
- les potentiels redox du catalyseur et du substrat sont proches
- les deux espèces redox S et C sont solubles dans l'électrolyte utilisé

Son mécanisme est le suivant :



## 4.8 propriétés de bioxyde de manganèse

### 4.9 propriétés chimiques

Le  $\text{MnO}_2$  est le composé de manganèse le plus stable, ses propriétés résultent des fonctions chimiques qu'il possède. C'est un oxyde très peu soluble dans l'eau ( $k_s = 10^{-56}$ ), légèrement amphotère<sup>[65]</sup>, il se comporte comme un acide faible dans les bases, il possède aussi une fonction basique très faible, il se comporte comme un oxydant dans beaucoup de réaction, comme il peut quelque fois agir comme réducteur.

<sup>[65]</sup>Encyclopedia universalise ,281-285.

#### 4.9.1 propriétés électrochimique

De par son utilisation comme matériau d'électrode le  $\text{MnO}_2$  le plus électroactif est celui qui réunit les deux propriétés suivantes :

- La tension la plus élevée possible.
- Durée de décharge la plus longue possible.

#### 4.10 réalisation des électrodes modifiées par des films polypyrrole et polypyrrole fonctionnalisés incorporées par des microparticules des dioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ )

##### 4.10.1 Résultats et discussion

Ce chapitre est consacré pour la réalisation des électrodes modifiées par des films polypyrrole et polypyrrole fonctionnalisés incorporées par des microparticules des dioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) dans le but d'améliorer leurs propriétés électrochimiques.

Nous avons procédé à une étude électrochimique pour la réalisation des électrodes modifiées par des films polymériques à différentes épaisseurs puis l'incorporation des microparticules de dioxyde de manganèse par deux techniques par oxydation directe et en suspension de dioxyde de manganèse naturel et  $\gamma$   $\text{MnO}_2$ .

Les deux monomères utilisés sont :

- A :pyrrole
- B :méthylpyrrole

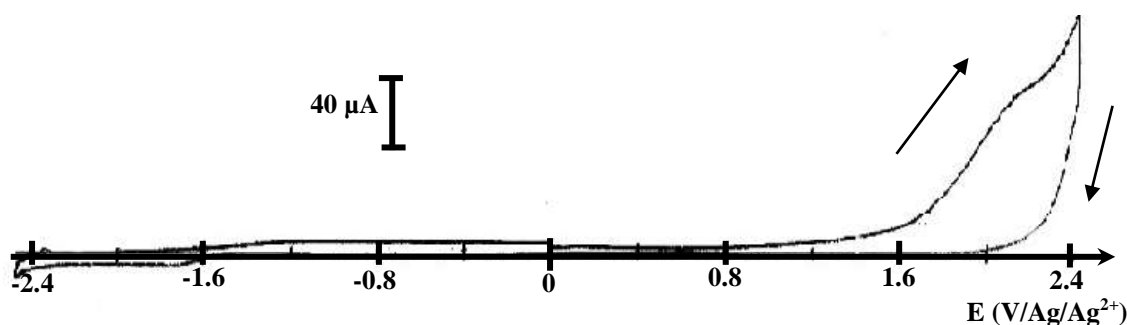
##### 4.10.1.1 Domaine de stabilité de l'électrolyte

Avant d'étudier le comportement électrochimique des monomères A et B, nous avons effectué une étude par voltampérométrie cyclique de la solution d'acétonitrile 0.1M en tétrabutylammonium perchlorate (TBAP) sur une électrode de carbone vitreux ( $\varnothing=3\text{cm}$ ) sous atmosphère d'azote. On remarque d'après la

courbe que le domaine de stabilité de l'électrolyte est très large et se situe entre (1.8 et - 2.4 V/ (Ag/Ag<sup>+</sup>)).

On n'observe aucun pic ni au balayage aller ni au balayage retour, mais on remarque: un fort courant positif dès qu'on dépasse (1.8V/(Ag/Ag<sup>+</sup>)) qui est caractéristique de l'oxydation du solvant qui est dans ce cas l'acétonitrile (figure).

Cette étape préliminaire se répète avant chaque étude électrochimique des monomères A et B.



**Figure :** Courbe de voltampérométrie cyclique sur électrode de carbone vitreux ( $\varnothing=3\text{mm}$ ) dans une solution d'acétonitrile 0.1 M en TBAP à  $V=100\text{mVs}^{-1}$  sous atmosphère d'azote.

#### 4.10.2 Préparation des électrodes modifiées

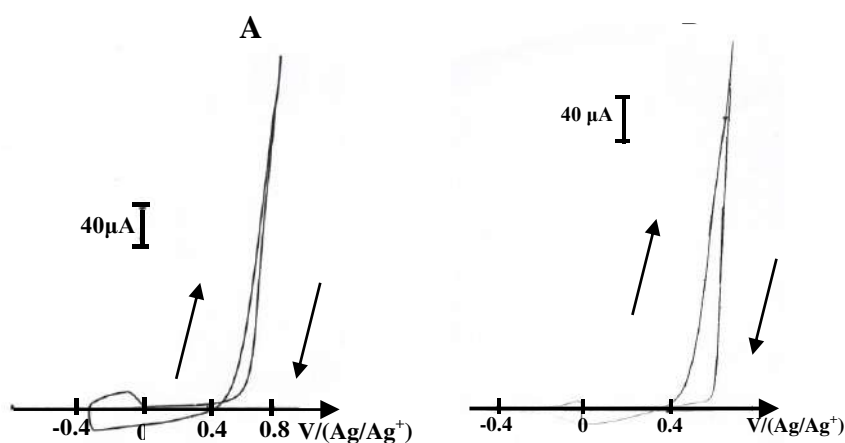
La préparation des électrodes modifiées se fait en deux étapes, la première étant le dépôt du polymère par électropolymérisation, la seconde est l'incorporation des particules de dioxyde de manganèse.

#### 4.10.3 électropolymérisation de pyrrole et de méthylpyrrole

Le comportement électrochimique des monomères A et B a été étudié par voltampérométrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux ( $\varnothing=3\text{mm}$ ) en milieu  $\text{CH}_3\text{CN}$  0.1M en TBAP et sous atmosphère d'azote.

Les courbes de voltampérométrie cyclique présentent un pic d'oxydation vers 0.9V/(Ag/Ag<sup>+</sup>) pour le monomère A et 0.7V/(Ag/Ag<sup>+</sup>) pour le monomère B, caractéristique d'oxydation irréversible des monomères (figure III.3). Cette oxydation conduit à la formation d'un poly A et d'un poly B. L'apparition d'une vague

cathodique vers 0.2 V/ (Ag/Ag<sup>+</sup>) pour le monomère A et vers 0.02 V/ (Ag/Ag<sup>+</sup>) Pour le monomère B en balayage retour indique aussi la formation du film polymère.



**Figure :** Courbe devoltampérométrie cyclique des monomères 1 et 2 sur électrode de carbone vitreux ( $\varnothing=3\text{mm}$ ) dans une solution d'acétonitrile 0.1 M en TBAP premier cycle vers les potentiels positifs. A : pyrrole, B : méthylpyrrole

A partir de ces voltammogrammes, on a tiré le potentiel de pied de la vague qui correspond au début d'oxydation du monomère A et monomère B. Cette étude a été effectuée à différentes vitesses de balayage (100, 50, 25, 10,5 mV/s) et a conduit aux résultats mentionnés dans le tableau.

Table 4-1 Effet de la vitesse de balayage sur le potentiel de pied de la vague.

Vitesse de balayage (mV/s)	Potentiel de pied de la vague $E_{1/2}$ (V/Ag/Ag <sup>+</sup> )pyrrole	Potentiel de pied de la vague $E_{1/2}$ (V/Ag/Ag <sup>+</sup> )méthylpyrrole
100	0.68	0.63
50	0.66	0.61
25	0.63	0.60
10	0.61	0.59
5	0.60	0.59

Les valeurs de  $E_{1/2}$  ont été déterminé à la même valeur de l'intensité de courant (120  $\mu$ A) qui correspond a l'oxydation de la même quantité de monomère A et B. On remarque que le potentiel de pied de la vague augmente au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente.

Le dépôt d'un film sur l'électrode peut être effectué soit par un balayage successif de potentiel, soit par une oxydation à potentiel contrôlé.

#### 4.10.4 Formation de film par balayages successifs

Des balayages successifs entre -0.3 et +0.7V/(Ag/Ag<sup>+</sup>) pour le monomère A et entre -0.4 et +0.68V/(Ag/Ag<sup>+</sup>) pour le monomère B entraînent la formation d'un système rédox vers 0 et 0.18 V/ (Ag/Ag<sup>+</sup>) qui correspond à l'oxydation des poly A

et poly B respectivement (figure III.4). L'augmentation des pics d'oxydation et de réduction du système rédox du poly A ou (poly B) s'explique par la croissance des films de polymère déposé sur la surface de l'électrode.

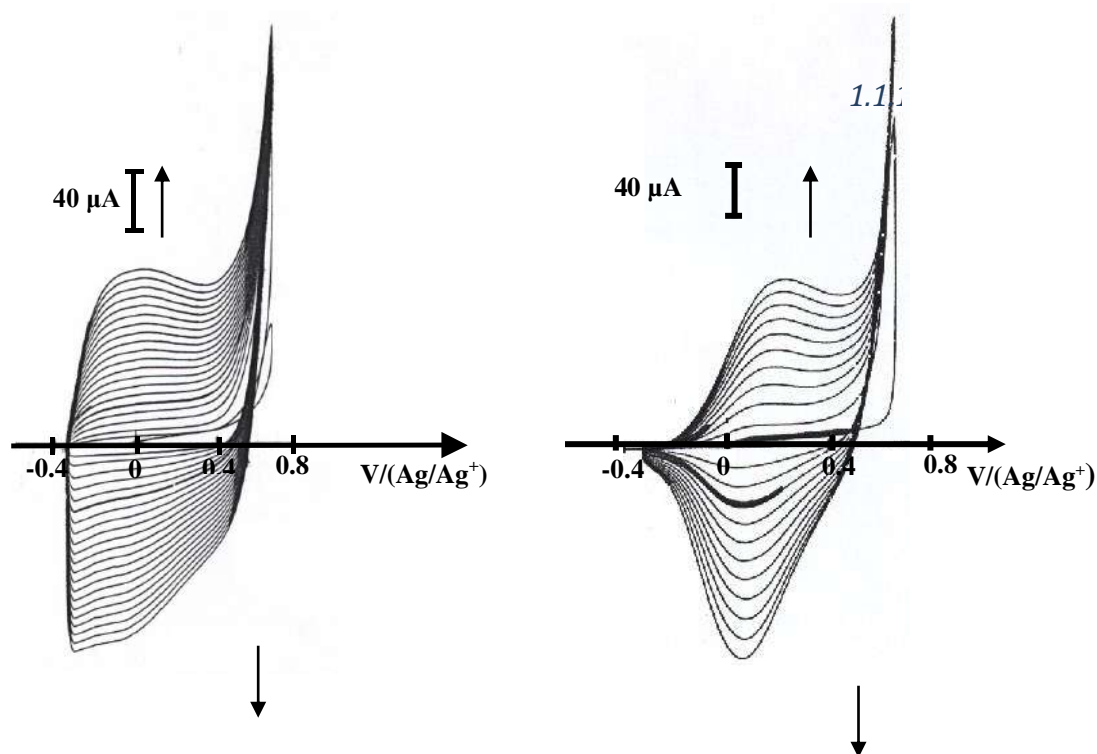


Figure 4-2 Electropolymérisation des monomères A et B par balayage successifs sur électrode de carbone vitreux ( $\varnothing=3\text{mm}$ ) dans une solution d'acétonitrile 0.1 M en TBAP les potentiels sont référés par rapport au système  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  10<sup>-2</sup>M : A :pyrrole ( $5 \times 10^{-3}\text{M}$ ) B :méthylepyr Les électrodes ainsi modifiées, transférées dans un électrolyte exempt de monomère présentent une vague d'oxydation réversible caractéristique d'un dépôt irréversible d'un film de poly A et poly B à la surface d'une électrode de carbone vitreux (figure).

La charge mesurée par intégration du courant sous la vague anodique ou cathodique, à faible vitesse de balayage, permet de déterminer la quantité de polymère déposée ou l'épaisseur de film qui est caractérisé par une grandeur  $\Gamma$  qui est la concentration apparente par unité de surface. Cette grandeur est calculée en utilisant la formule  $\Gamma = Q/nFA$ , et en considérant que le poly A (ou poly B) s'oxyde à raison de un électron pour trois cycles pyrrole ( $n=0.3$ ), A est la surface de l'électrode et F le nombre de faraday.



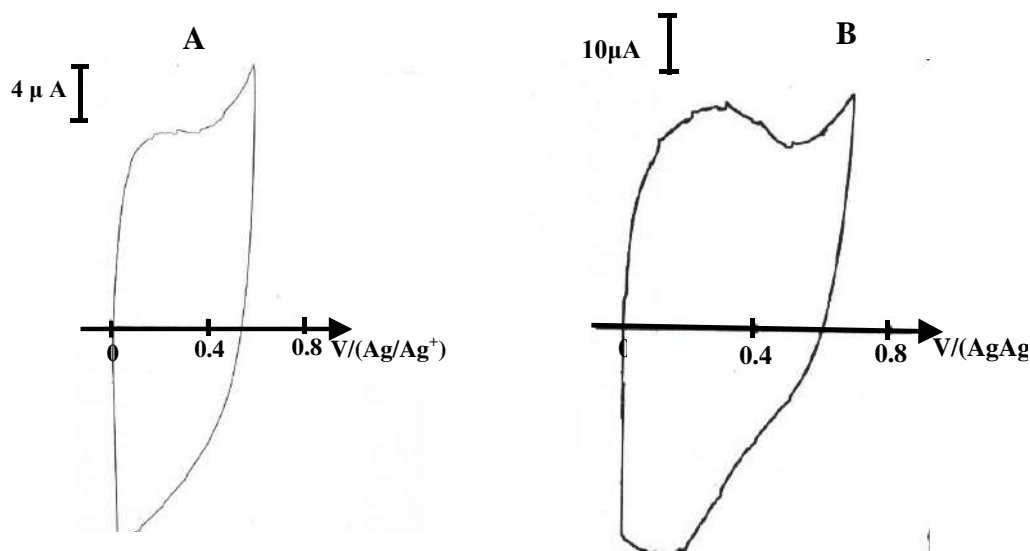


Figure 4-3 Courbe de voltampérométrie cyclique de l'électrode de carbone vitreux ( $\Phi = 3\text{mm}$ ) modifiée par un film de polymère tracées après transfert de l'électrode dans un électrolyte ne contenant pas le monomère ;  $v=5\text{ mV/s}$ ; (A) électrode modifiée par poly A; (B) électrode modifiée par poly B.

L'étude de l'effet de la vitesse de balayage sur l'épaisseur de film déposée a été effectuée à différentes vitesses (100, 50, 25, 10, 5 mV/s). Les résultats sont mentionnés dans les deux tableaux suivants :

Table 4-2 Effet de la vitesse de balayage sur l'épaisseur du film de poly A

$Q_{th}=14\text{mC}$ ,  $\Gamma_{th}=8,89 \times 10^{-7}(\text{moles/cm}^2)$ .

Vitesse de balayage (mv/s)	Nombres de cycles	$Q_{exp}(\text{mC})$	$\Gamma_{exp}(\text{moles/cm}^2)$	Rt(%)
5	2	0.6	$2.69 \times 10^{-7}$	30.27
10	3	0.7	$3.14 \times 10^{-7}$	35.32
25	8	0.4	$1.79 \times 10^{-7}$	20.18
50	14	0.5	$2.24 \times 10^{-7}$	25.23
100	20	0.5	$2.24 \times 10^{-7}$	25.23

Table 4-3 Effet de la vitesse de balayage sur l'épaisseur de film de polyméthylpyrrole

$Q_{th}=15.5\text{mC}$ ,  $\Gamma_{th}=9.78 \times 10^{-7}(\text{moles/cm}^2)$ .

Vitesse de balayage (mv/s)	Nombres de cycles	$Q_{\text{exp}}(\text{mC})$	$\Gamma_{\text{exp}}(\text{moles/cm}^2)$	Rt(%)
5	4	1.9	$8.52 \times 10^{-7}$	87.07
10	6	1.2	$5.3 \times 10^{-7}$	54.98
25	9	1	$4.48 \times 10^{-7}$	45.78
50	14	0.9	$4.03 \times 10^{-7}$	41.18
100	20	0.8	$3.58 \times 10^{-7}$	36.58

$Q_{\text{th}}$  : Charge passée théoriquement

$Q_{\text{exp}}$  : Charge passée expérimentalement.

$\Gamma_{\text{th}}$  : Concentration apparente théorique.

$\Gamma_{\text{exp}}$  : Concentration apparente expérimentale.

Pour le monomère B on remarque que l'épaisseur du film est tributaire de la vitesse de balayage. Elle diminue avec la vitesse de balayage, cela est dû au monomère qui exige plus de temps pour qu'il s'oxyde, ce qui n'est pas été observé avec le monomère A, ce phénomène peut être associé à l'étape chimique de dimérisation radicalaire après formation du radical qui est considérée comme unique étape qui est mise en évidence lors de l'obtention des films de poly A (voir la figure mécanisme de polymérisation).

On remarque d'après l'intégration des pics anodiques que la quantité déposée du poly A est toujours inférieure à celle du poly B, le rendement d'électropolymérisation est donc meilleur pour le poly B que pour le poly A. ceci est essentiellement imputable à la présence d'une densité électronique accrue sur le cycle pyrrolique à cause de l'effet inducteur d'électrons exercé par le groupement méthyle.

#### 4.10.5 Formation de film par potentiel contrôlé

L'oxydation à potentiel contrôlé, choisi entre 0.63 et 0.7V/(Ag/Ag<sup>+</sup>), permet également de déposer des films de polymères étudiés poly A et poly B à la surface de l'électrode.

➤ **Effet de la charge passée sur l'épaisseur de film**

Table 4-4 Effet de la charge électrique sur l'épaisseur de film de polypyrrole.

$Q_{th}(mC)$	$Q_{exp}(mC)$	$\Gamma_{th}(\text{moles/cm}^2)$	$\Gamma_{exp}(\text{moles/cm}^2)$	Rt(%)
10	0.8	$6.35 \times 10^{-7}$	$3.58 \times 10^{-7}$	56.48
20	1.8	$1.27 \times 10^{-6}$	$8.07 \times 10^{-6}$	63.35
30	2.48	$1.9 \times 10^{-6}$	$1.11 \times 10^{-6}$	58.36
40	4.4	$2.55 \times 10^{-6}$	$1.18 \times 10^{-6}$	46.77
50	2.65	$3.17 \times 10^{-6}$	$2.19 \times 10^{-7}$	69.19

Table 4-5 Effet de la charge électrique sur l'épaisseur de film de polyméthyl-pyrrole.

$Q_{th}(mC)$	$Q_{exp}(mC)$	$\Gamma_{th}(\text{moles/cm}^2)$	$\Gamma_{exp}(\text{moles/cm}^2)$	Rt(%)
10	1.2	$6.4 \times 10^{-7}$	$1.38 \times 10^{-7}$	83.88
20.2	2.5	$1.28 \times 10^{-6}$	$1.12 \times 10^{-6}$	87.38
30	3.2	$1.9 \times 10^{-6}$	$1.43 \times 10^{-6}$	75.31
40.2	4.4	$2.55 \times 10^{-6}$	$1.97 \times 10^{-6}$	77.28
50.1	5.3	$3.18 \times 10^{-6}$	$2.37 \times 10^{-7}$	74.69

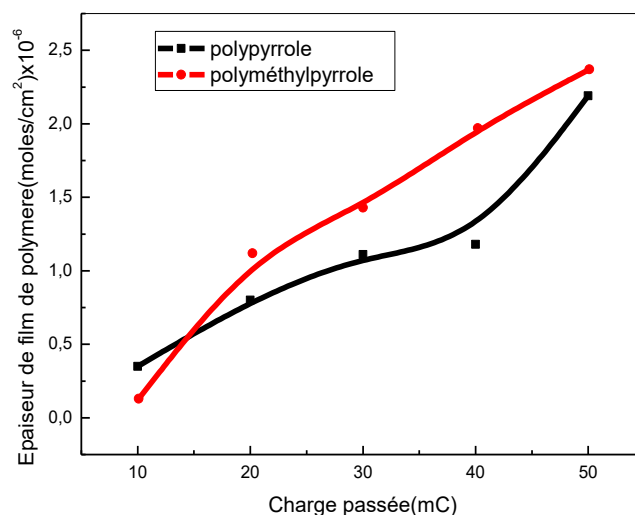


Table 4-6 Variation de l'épaisseur de film de polymère en fonction de la charge passée.

La figure montre que la quantité de polymère déposée sur l'électrode augmente avec l'accroissement de la charge passée pour l'électropolymérisation de poly A et poly B. Pour la même charge passée on intègre une quantité différente

pour les deux polymères. On remarque d'après l'intégration des pics anodiques que la quantité déposée de poly A est toujours inférieure à celle de poly B.

#### 4.11 Incorporation des particules de bioxyde de manganèse dans les films de polymère

##### 4.11.1 Étude de comportement électrochimique de bioxyde de manganèse

Le comportement électrochimique de bioxyde de manganèse a été étudié par voltampérométrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux ( $\varnothing=3\text{mm}$ ), dans des solutions aqueuses contenant  $10^{-3}\text{M}$  en  $\text{MnCl}_2$  à différents pH (4, 7, 10) et à différentes vitesses de balayage (100, 50, 25, 10, 5  $\text{Mv/s}$ ).

La réaction d'oxydation de  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{MnO}_2$  est<sup>[78]</sup> :



##### ➤ Effet de pH de la solution sur le potentiel d'oxydation de $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$

Les voltammogrammes cycliques enregistrés à une vitesse de balayage égale à  $100\text{mV/s}$  dans une gamme de potentiel comprise entre 0 et  $1500\text{mV/ECS}$  montrent lors du balayage de potentiel positif un pic d'oxydation de  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{Mn}^{4+}$  ( $\text{MnO}_2$ ) observé à un potentiel  $E=0.98\text{V/ECS}$  pour la solution de  $\text{pH}=4$  ;  $E=0.79\text{V/ECS}$  pour la solution de  $\text{pH}=7$  et aucun pic d'oxydation n'a été observé pour la solution de  $\text{pH}=10$ .(Figure).

---

<sup>[78]</sup> O.M.S.Filipe, C.M.A.Bret ;J.Talanta **61** (2003) 643-650.

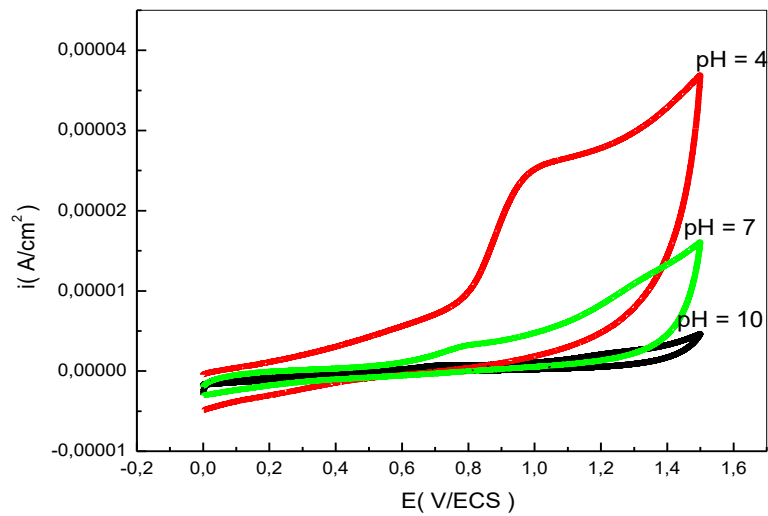
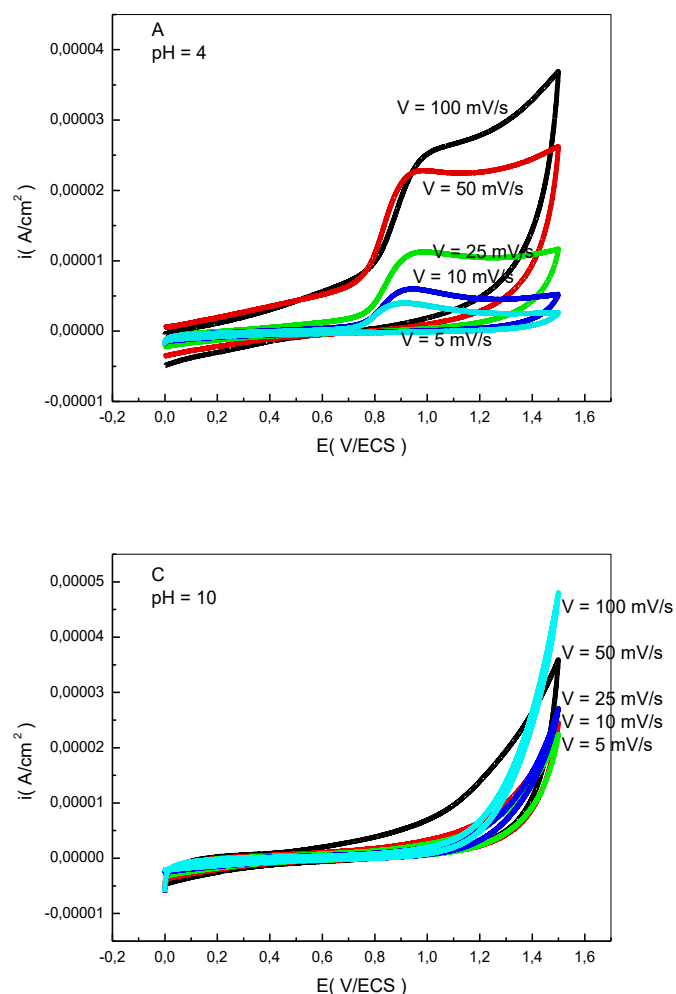


Figure 4-4 Effet du pH sur le potentiel d'oxydation de  $Mn^{2+}$  en  $MnO_2$  sur une

➤ **Effet de la vitesse de balayage sur le potentiel d'oxydation de  $Mn^{2+}/Mn^{4+}$**

L'étude par voltampérométrie cyclique d'une solution de  $MnCl_2$   $10^{-3}M$  a été effectuée à différentes vitesses de balayage (100, 50, 25, 10, 5 mV/s) et a conduit aux voltammogrammes représentés dans la figure.



**Figure :** Effet de la vitesse de balayage sur le potentiel d'oxydation de  $Mn^{2+}/Mn^{4+}$  Sur une électrode de CV ( $\varnothing=3mm$ ) Solution de  $MnCl_2$  à pH = 4. Solution de  $MnCl_2$  à pH = 10.

La figure montre que la vitesse de balayage n'a aucun effet sur le potentiel d'oxydation de  $MnCl_2$  en  $MnO_2$  ( $Mn^{2+}/Mn^{4+}$ ) contrairement à celui du pH qui semble être déterminant car à pH = 4 et 7 on observe de façon claire la vague d'oxydation du manganèse. Pour ce qui est de pH = 4, on observe clairement une vague d'oxydation à  $E=0.98$  V/ECS que l'on attribue à l'oxydation du manganèse alors qu'à pH = 7 on note une oxydation qui se produit à environ 0.78 V/ECS, qui est repoussée à des potentiels plus inférieurs. Quand au pH = 10, on n'observe pratiquement aucune vague d'oxydation du manganèse.

#### 4.12 Technique d'incorporation de dioxyde de manganèse

L'incorporation des particules de dioxyde de manganèse dans le film de poly A ou de poly B peut être réalisée selon quatre techniques qui sont résumées dans le schéma.

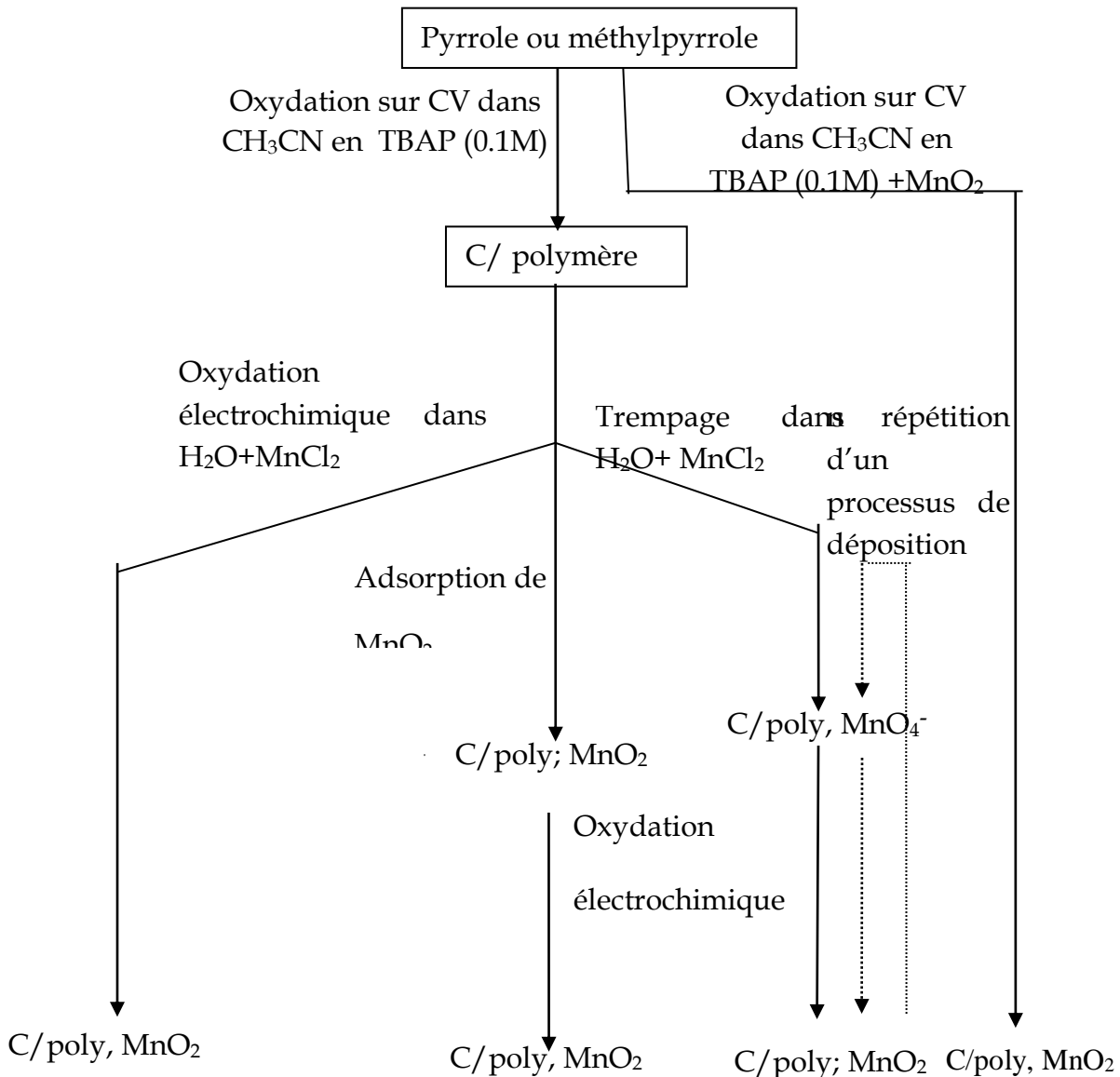


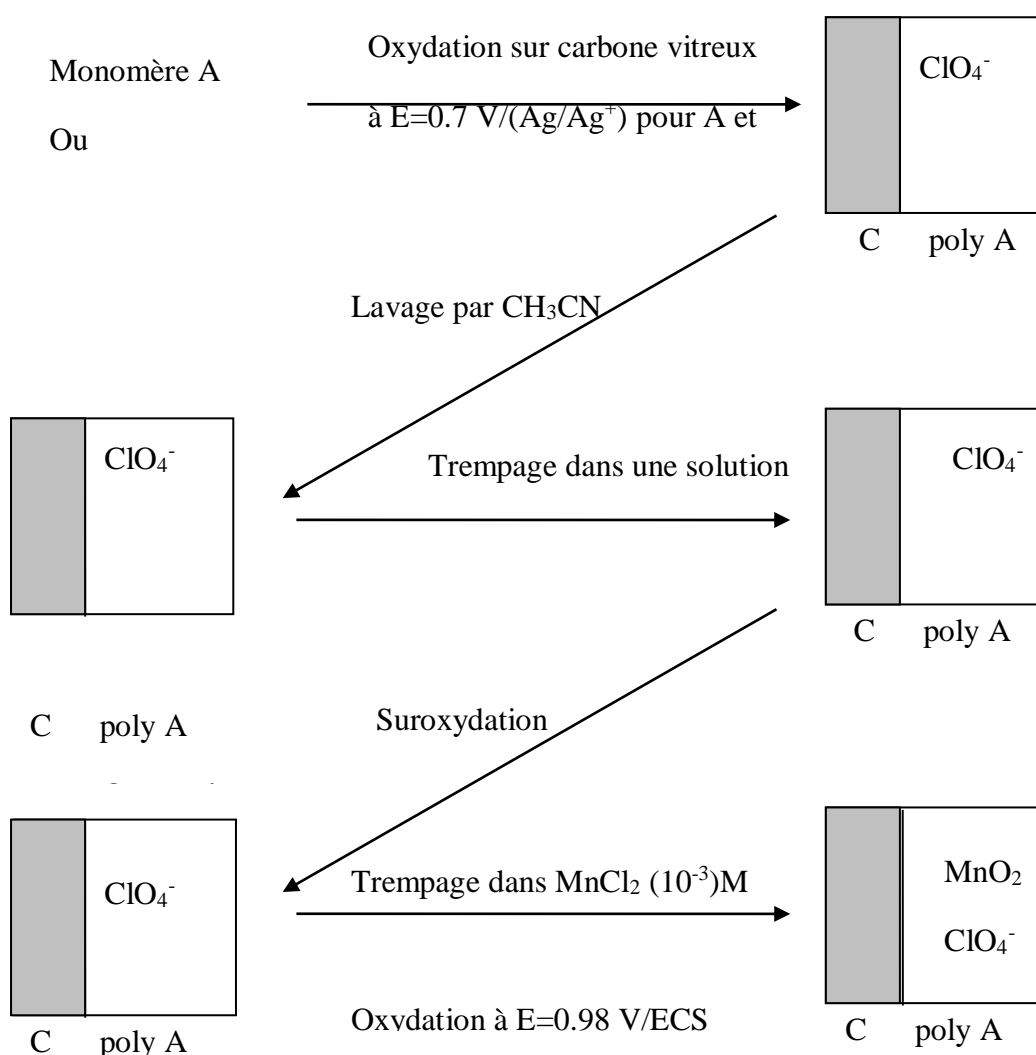
Figure 4-5 Les quatre techniques d'incorporation de MnO<sub>2</sub>

##### 4.12.1 Incorporation par oxydation directe

Les électrodes de carbone vitreux modifiées par des films de poly A et poly B ont été plongées dans une solution de MnCl<sub>2</sub> 10<sup>-3</sup>M pour permettre l'incorporation des particules de dioxyde de manganèse par oxydation électrochimique directe à

potentiel contrôlé. Des études ont été effectuées en jouant sur l'épaisseur des films et la variation de pH du milieu (pH= 4, et pH= 7) pour ressortir les meilleures conditions d'incorporation de MnO<sub>2</sub> dans les films de polymère (poly A et poly B).

Après chaque dépôt de polymère sur une électrode de carbone vitreux, cette dernière a subi à une oxydation à potentiel imposé de 0.98 V/ECS pour la solution de pH=4 et 0.79V/ECS pour la solution de pH= 7. L'électrolyse est arrêtée après 30 secondes. Toutes les étapes de préparation d'une électrode modifiée par cette technique sont représentées dans le schéma .



La quantité incorporée de MnO<sub>2</sub> est mesurée par Coulométrie et par spectroscopie d'absorption atomique (SAA), sachant que la récupération a été effectuée dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud. Les résultats sont mentionnés dans les tableaux suivants :



**Tableau :** Effet de l'épaisseur de film de polypyrrole sur la quantité incorporée de MnO<sub>2</sub> à pH=4

Q <sub>th</sub> (mC)	Q <sub>exp</sub> (mC)	Γ <sub>exp</sub> (moles/cm <sup>2</sup> )	Q <sub>inc</sub> (mC)	Γ'(coulométrie) (moles/l)	Γ'(SAA)(mol es/l)
10	0.8	3.58 X10 <sup>-7</sup>	0.076	3.93X10 <sup>-8</sup>	3.68x10 <sup>-8</sup>
20	1.8	8.07X10 <sup>-6</sup>	0.15	7.77 X10 <sup>-8</sup>	5.38x10 <sup>-8</sup>
30	2.48	1.11 X10 <sup>-6</sup>	0.51	2.64 X10 <sup>-8</sup>	6.19x10 <sup>-8</sup>
40	2.65	1.18 X10 <sup>-6</sup>	0.66	3.41 X10 <sup>-8</sup>	8.37x10 <sup>-8</sup>
50	4.9	2.19 X10 <sup>-6</sup>	0.8	4.14 X10 <sup>-8</sup>	7.36x10 <sup>-8</sup>

**Tableau :** Effet de l'épaisseur de film de polypyrrole sur la quantité incorporée de MnO<sub>2</sub> à pH =7

Q <sub>th</sub> (mC)	Q <sub>exp</sub> (mC)	Γ <sub>exp</sub> (moles/cm <sup>2</sup> )	Q <sub>inc</sub> (mC)	Γ'(Coulométrie) (moles/l)	Γ(SAA)' (moles/l)
10	0.9	4.03 X10 <sup>-7</sup>	0.093	4.81X10 <sup>-8</sup>	4.08x10 <sup>-8</sup>
20.08	2.24	1.00 X10 <sup>-6</sup>	0.129	6.68 X10 <sup>-8</sup>	5.10x10 <sup>-8</sup>
30.1	3	1.34 X10 <sup>-6</sup>	0.162	8.39 X10 <sup>-8</sup>	8.07x10 <sup>-8</sup>
40.03	3.06	1.37 X10 <sup>-6</sup>	0.135	6.99 X10 <sup>-8</sup>	6.41x10 <sup>-8</sup>
50.00	4.9	2.19 X10 <sup>-6</sup>	0.132	6.83 X10 <sup>-8</sup>	5.43x10 <sup>-8</sup>

**Tableau :** Effet de l'épaisseur de film de polyméthylpyrrole sur la quantité incorporée de MnO<sub>2</sub> à pH =4

Q <sub>th</sub> (mC)	Q <sub>exp</sub> (mC)	Γ <sub>exp</sub> (moles/cm <sup>2</sup> )	Q <sub>inc</sub> (mC)	Γ'(coulométrie) (moles/l)	Γ' (SAA) (moles/l)
10	1	4.48 X10 <sup>-7</sup>	0.13	7.15X10 <sup>-8</sup>	6.72 X10 <sup>-8</sup>
20.09	2.05	9.19 X10 <sup>-7</sup>	0.19	9.84 X10 <sup>-8</sup>	7.52 X10 <sup>-8</sup>
30.07	3.34	1.49 X10 <sup>-6</sup>	0.29	15.02 X10 <sup>-8</sup>	7.05 X10 <sup>-8</sup>
40	4.6	2.06 X10 <sup>-6</sup>	0.57	29.5 X10 <sup>-8</sup>	--
501.01	5.3	2.37 X10 <sup>-6</sup>	0.18	9.63 X10 <sup>-8</sup>	7.08 X10 <sup>-8</sup>

**Tableau :** Effet de l'épaisseur de film de polyméthylpyrrole sur la quantité incorporée de MnO<sub>2</sub> à pH =7

Q <sub>th</sub> (mC)	Q <sub>exp</sub> (mC)	Γ <sub>exp</sub> (moles/cm <sup>2</sup> )	Q <sub>inc</sub> (mC)	Γ'(coulométrie) (moles/l)	Γ'(SAA) (moles/l)
10	1.1	4.93 X10 <sup>-7</sup>	0.054	2.79 X10 <sup>-8</sup>	2.11 X10 <sup>-8</sup>
20.1	2.2	9.86 X10 <sup>-7</sup>	0.069	3.57 X10 <sup>-8</sup>	3.24 X10 <sup>-8</sup>
30	3.2	1.43 X10 <sup>-6</sup>	0.087	4.5 X10 <sup>-8</sup>	4.29 X10 <sup>-8</sup>
40	4.7	2.10 X10 <sup>-6</sup>	0.102	5.28 X10 <sup>-8</sup>	4.55 X10 <sup>-8</sup>
50	5.4	2.42 X10 <sup>-6</sup>	0.078	4.03 X10 <sup>-8</sup>	3.57 X10 <sup>-8</sup>

#### 4.12.2 Incorporation en suspension

L'électrode de carbone vitreux a été immergée dans une solution d'acétonitrile en TBAP contenant le pyrrole ou le méthylepyrrole et le dioxyde de manganèse (γ MnO<sub>2</sub> ou naturel 10<sup>-3</sup> M). La déposition du MnO<sub>2</sub> se fait simultanément avec la formation de film de polymère à potentiel contrôlé comprise entre 0.63 et 0.7V/(Ag/Ag<sup>+</sup>) et à différentes charge passée. La quantité de MnO<sub>2</sub> incorporée est estimée par l'absorption atomique.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux suivants:

**Tableau :** la quantité incorporée de MnO<sub>2</sub> dans les films de poly A et poly B

Par la technique de suspension estimée par la SAA.

Charge passée (mC)	Quantité incorporée (moles/l)			
	Polypyrrole		Polyméthylpyrrole	
	N- MnO <sub>2</sub>	γ MnO <sub>2</sub>	N- MnO <sub>2</sub>	γ MnO <sub>2</sub>
10	5.12 x10 <sup>-8</sup>	--	6.19 x10 <sup>-8</sup>	5.05x10 <sup>-8</sup>
20	5.39 x10 <sup>-8</sup>	--	5.22 x10 <sup>-8</sup>	5.55 x10 <sup>-8</sup>
30	5.55 x10 <sup>-8</sup>	5.01 x10 <sup>-8</sup>	5.07 x10 <sup>-8</sup>	5.87 x10 <sup>-8</sup>
40	5.39 x10 <sup>-8</sup>	5.31 x10 <sup>-8</sup>	6.76 x10 <sup>-8</sup>	4.83 x10 <sup>-8</sup>
50	5.71 x10 <sup>-8</sup>	5.95 x10 <sup>-8</sup>	5.12 x10 <sup>-8</sup>	5.79 x10 <sup>-8</sup>

## ❖ **interpretation**

Dans le cas de l'inclusion des particules de  $\text{MnO}_2$  lors de la formation du film poly A et poly B que ce soit pour la forme naturelle ou la forme  $\gamma$   $\text{MnO}_2$ , on observe pratiquement la variation de la quantité du  $\text{MnO}_2$  incorporée. Ce pouvant dépendre de la concentration du monomère pyrrolique ou de celle des particules de  $\text{MnO}_2$ . Ayant travaillé avec les mêmes concentrations, la quantité des particules de  $\text{MnO}_2$  incorporée est pratiquement constante en fonction de la quantité d'électricité passée.

L'étude électrochimique de l'incorporation de ces particules ( $\text{MnO}_2$ ) a été investiguée en fonction du pH. Il s'est avéré qu'à  $\text{pH} = 4$ , on forme plus de  $\text{MnO}_2$  à cause de l'abondance des ions  $\text{Mn}^{2+}$  subissant l'oxydation anodique au potentiel

$E = 0.98 \text{ V/ECS}$ . En revanche, à  $\text{pH} = 7$  qui représente la neutralité, on observe moins de formation de  $\text{MnO}_2$  à cause de la diminution de la concentration des ions  $\text{Mn}^{2+}$  qui se trouvent partiellement sous la forme hydroxylée  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_4^{[78]}$  qui possède une faible solubilité dans les milieux aqueux ou elle précipite ce qui explique la diminution de la concentration de ces ions ( $\text{Mn}^{2+}$ ). Concernant la quantité de  $\text{MnO}_2$  incorporée, on observe une élévation graduelle de  $\text{MnO}_2$  incorporée en fonction de l'épaisseur du film poly A et le pH de la solution contenant le sel de chlorure de manganèse. Dans ce cas, on note une brusque diminution inattendue de la quantité incorporée en  $\text{MnO}_2$  à 50 mC et au taux de recouvrement égal à  $2.37 \times 10^{-6}$  moles/cm<sup>2</sup> pour le  $\text{pH} = 4$  et à  $2.42 \times 10^{-6}$  moles/cm<sup>2</sup> pour le  $\text{pH} = 7$ . Cette diminution du taux d'incorporation des particules de  $\text{MnO}_2$  dans les films de poly B pourrait être probablement associée à l'augmentation du caractère hydrophobe de ce film poly B qui aurait tendance à faire éloigner les ions  $\text{Mn}^{2+}$  et ce que ce indépendamment du pH sachant que ce résultat a été à la fois obtenu à  $\text{pH} = 4$  et à  $\text{pH} = 7$ . Aussi, nous avons observé une augmentation de la quantité de  $\text{MnO}_2$  incorporée dans les films poly A au fur et à mesure que l'épaisseur augmente. Ce phénomène est reproductible à  $\text{pH} = 7$  mais, une diminution de la quantité de  $\text{MnO}_2$  incorporée

---

<sup>[78]</sup> O.M.S.Filipe, C.M.A.Bret ; J.Talanta **61** (2003) 643-650.

chute brusquement à une charge plus faible (40 mC) que celle évoquée précédemment pour les films de poly B.

## 5 CONCLUSION GENERAL

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

- 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 et Co.
- Nous nous sommes offert 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 les techniques électrochimiques comme la voltampérométrie cyclique.
- Nous avons également développé notre expérience dans la manipulation des techniques d'analyses et de séparation chromatographiques comme le suivi des réactions chimiques et le contrôle de pureté des produits par CCM ainsi que la séparation des produits sur colonne.
- 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.
- Élaborer des électrodes modifiées par oxydation anodique du pyrrole et du méthylpyrrole sur un disque de carbone vitreux.
- Ces électrodes modifiées ont été ensuite étudiées par des méthodes électrochimiques ; voltampérométrie cyclique et la coulométrie ; tout en enregistrant le comportement électrochimique dans différentes conditions afin de faire ressortir les meilleures conditions de la réalisation de ces électrodes.
- Les courbes de voltampérométrie cyclique correspondantes à ces électrodes montrent des pics qui sont caractéristiques de l'oxydation et de la réduction au cours de cyclage a été remarqué, attestant la formation de polymère sur l'électrode. Ceci est confirmé par le changement de l'allure du voltamogrammes cyclique de l'électrode de carbone vitreux à celui de l'électrode modifiée par le film de polymère.
- La coulométrie a été effectuée pour la formation des films de polymères qui ont été réalisés à différentes épaisseurs. Cette étude nous a permis de constater que la charge passée est proportionnelle à l'augmentation de l'épaisseur de film.

- L'EM citée est encore modifiée par électrodéposition de particule de dioxyde de manganèse par deux techniques (incorporation par oxydation directe des ions  $Mn^{2+}$  et par suspension des particules de  $MnO_2$  (naturelles et  $\gamma$   $MnO_2$ ).
- Enfin, nous envisageons à ce travail par une étude comparative des résultats obtenus sur le polypyrrole et polyméthylpyrrole et à l'utilisation des différents types de  $MnO_2$  ; synthétique et naturel.
- 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— $(CH_2)_n$ —Complexe]. Ces EM peuvent ainsi être exploitées dans divers domaines tels que la catalyse, l'électrocatalyse, l'analyse, etc.....

## Bibliographies

- [1] M. Lucero, G. Ramírez, A. Riquelme, I. Azocar, M. Isaacs, F. Armijo, J.E. Förster, E. Trollund, M.J. Aguirre, D. Lexa, Electrocatalytic oxidation of sulfite at polymeric iron tetra (4-aminophenyl) porphyrin - Modified electrode, *J. Mol. Catal. A Chem.* 221 (2004) 71-76. doi:10.1016/j.molcata.2004.04.045.
- [2] M.D. Godbole, E. Grigiotti, P. Zanello, A.M. Mills, A.L. Spek, E. Bouwman, Crystal structure of the mononuclear complex [Mn(mesalim)2Cl] and electrochemical studies of manganese complexes of the ligand Hmesalim, *Inorganica Chim. Acta.* 358 (2005) 233-238. doi:10.1016/j.ica.2004.08.013.
- [3] B. Macias, J.J. Criado, M. V Vaquero, M. V Villa, Thermal stability of dithiocarbamates derived from (Y- amino acids with different metal ions, 223 (1993) 213-221.
- [4] S. Hugo, Notiz über Naphtylaminfarbstoffe, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 129 (1864) 255-256. doi:10.1002/jlac.18641290219.
- [5] L. Xu, N. He, J. Du, S. Legeai, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, J. Estager, N. Papaiconomou, Y. Chi, L. Chen, L. Zheng, L. Zhang, H. Kim, M.G. Kim, T.J. Shin, R.F. De Souza, G. Loget, J.C. Padilha, M. Walkowiak, D. Waszak, G. Schroeder, B. Bozzini, A. Gianoncelli, B. Kaulich, M. Kiskinova, M. Prasciolu, S. Khanal, M. Islam, A. Khatri, J.M. Feliu, L. Gancs, W. Lee, S.K. Min, *Electrochemistry Communications*, 10 (2008) 10-13. doi:10.1016/S1388-2481(08)00483-9.
- [6] S.M. KUPCHAN, RAYMOND, W. DOSKOTC, PETER, W. VANEVENHOV, *Organic Syntheses*, books. 53 (1964) 1964.
- [7] K. Taguchi, F.H. Westheimer, Catalysis by Molecular Sieves in the Preparation of Ketimines and Enamines<sup>1</sup>, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 1570-1572. doi:10.1021/jo00810a033.
- [8] B.E. Love, J. Ren, Synthesis of Sterically Hindered Imines, *J. Org. Chem.* 58 (1993) 5556-5557. doi:10.1021/jo00072a051.
- [9] G.C. Look, M.M. Murphy, D.A. Campbell, M.A. Gallop, Trimethylorthoformate: A mild and effective dehydrating reagent for solution and solid phase imine formation,

- Tetrahedron Lett. 36 (1995) 2937-2940. doi:10.1016/0040-4039(95)00442-F.
- [10] A.K. Chakraborti, S. Bhagat, S. Rudrawar, Magnesium perchlorate as an efficient catalyst for the synthesis of imines and phenylhydrazones, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 7641-7644. doi:10.1016/j.tetlet.2004.08.097.
- [11] L. Canali, D.C. Sherrington, Utilisation of homogeneous and supported chiral metal(salen) complexes in asymmetric catalysis, *Chem. Soc. Rev.* 28 (1999) 85-93. doi:10.1039/a806483k.
- [12] Robert Bruce Moffett, N-Methyl-1,2-Diphenylethylamine and Hydrochloride, *Org. Synth.* 34 (1954) 64. doi:10.15227/orgsyn.034.0064.
- [13] G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty, *Comprehensive coordination chemistry: the synthesis, reactions, properties & applications of coordination compounds. Main group and early transition elements*, Pergamon Press, 1987. <https://books.google.dz/books?id=AkpLAQAIAAJ>.
- [14] J.S. Casas, M.S. García-Tasende, J. Sordo, Main group metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. A structural review, *Coord. Chem. Rev.* 209 (2000) 197-261. doi:10.1016/S0010-8545(00)00363-5.
- [15] B.G. Dessy, V. Fates, L. Scaramuzza, A.A.G. Tomlinson, Complexes with Sulphur and Selenium Donor Ligands. Part 8.1 Some 4-Complexes with Sulphur and Selenium Donor Ligands. Part 8. Some 4-Phenylthiosemicarbazone Complexes of Cobalt(II) and the Crystal Structure of Bis(acetone 4-phenylthiosemicarbazone)cobalt(II), *J. C. S. Dalt.* (1978) 1549-1554.
- [16] P.P. Dholakiya, M.N. Patel, Studies on some transition metal complexes with bidentate Schiff bases, *Synth. React. Inorg. Met. Chem.* 34 (2004) 371-382. doi:10.1081/SIM-120028307.
- [17] H. Torayama, T. Nishide, H. Asada, M. Fujiwara, T. Matsushita, Preparation and characterization of different two types of di- / -oxo dimanganese ( IV ) complexes with tetradentate Schiff bases Abstract--Novel, *Science* (80- ). 17 (1998).
- [18] S. Yamada, Advancement in stereochemical aspects of Schiff base metal complexes, *Coord. Chem. Rev.* 190-192 (1999) 537-555. doi:10.1016/S0010-8545(99)00099-5.
- [19] S. Yamada & A. takeuchi, The conformation and interconversion of schiff base



- complexes of nickel(II) and copper(II), *Coord. Chemistry Rev.* 43 (1982) 187-204.
- [20] A.D. Garnovskii, A.L. Nivorozhkin, V.I. Minkin, Ligand environment and the structure of schiff base adducts and tetracoordinated metal-chelates, *Coord. Chem. Rev.* 126 (1993) 1-69. doi:10.1016/0010-8545(93)85032-Y.
- [21] J.A. Garcia-Vazquez, J. Romero, M.L. Duran, A. Sousa, A.D. Garnovskii, A.S. Burlov, D.A. Garnovskii, Electrochemical synthesis of metal (II) complexes of Schiff base 2-tosylamino (2'-pyridyl)aniline: The crystal structure of bis-[2-tosylamino(2'-pyridyl)anilinato]cobalt(II), *Polyhedron.* 17 (1998) 1547-1552. doi:10.1016/S0277-5387(97)00376-8.
- [22] A.L. Nivorozhkin, E. V Sukholenko, L.E. Nivorozhkin, N.I. Borisenko, V.I. Minkin, Y.K. Grishin, O.A. Diachenko, T.G. Takhirov, D.B. Tagiev, The NMR study of inversion at the metal centre and ligand exchange processes of Hg II bis-chelates: X-ray crystal structure of [pyr (NC 6 H 11-c) S] 2 Hg, *Polyhedron.* 8 (1989) 569-575.
- [23] M. Tunçel, S. Serin, Synthesis and characterization of copper(II), nickel(II), and cobalt(II) chelates with tridentate Schiff base ligands derived from 4-amino-5-hydroxynaphthalene-2, 7-disulfonic acid, *Synth. React. Inorg. Met. Chem.* 33 (2003) 985-998. doi:10.1081/SIM-120021932.
- [24] I. Şakiyan, H. Yilmaz, Manganese(III) complexes of some amino acid (L-serine, L-methionine, L-cystein) Schiff bases derived from 2-hydroxy-1-naphthaldehyde, *Synth. React. Inorg. Met. Chem.* 33 (2003) 971-983. doi:10.1081/SIM-120021931.
- [25] M. Kwiatkowski, E. Kwiatkowski, A. Olechnowicz, D.M. Ho, E. Deutsch, A convenient synthetic route to the monocondensation products of pentane-2,4-dione and aliphatic  $\alpha,\omega$ -diamines. Synthesis, x-ray structure and magnetic properties of a trinuclear copper(II) complex with 8-amino-5-aza-4-methyl-3-octene-2-one, *Inorganica Chim. Acta.* 150 (1988) 65-73. doi:10.1016/S0020-1693(00)87626-4.
- [26] J.P. Costes, F. Dahan, J.P. Laurent, A Monomeric, Self-Assembling, Alkali-Metal Binding Nickel Complex: Reappraisal of the Original Model from Solid-State and Solution Studies, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 2738-2742. doi:10.1021/ic00091a012.
- [27] M. Kwiatkowski, E. Kwiatkowski, A. Olechnowicz, D.M. Ho, E. Deutsch, Mono- and di-nuclear nickel(II) complexes with Schiff bases derived from 4-substituted 2,6-

- diformylphenol and 7-amino-4-methyl-5-azahept-3-en-2-one; crystal and molecular structure of [4-chloro-2,6-bis(4-methyl-2-oxo-5,8-diazanona-3,8-dienyl)phenolato(3-), *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (1990) 3063-3069. doi:10.1039/DT9900003063.
- [28] J.P. Costes, M.I. Fernandez-Garcia, Easy synthesis of « half-units »: their use as ligands or as precursors of non-symmetrical Schiff base complexes, *Inorganica Chim. Acta.* 237 (1995) 57-63. doi:10.1016/0020-1693(95)04641-L.
- [29] E. Kwiatkowski, M. Klein, G. Romanowski, The optically active and racemic products of monocondensation of 1, 2-diaminopropane and 2, 4-pentadione as ligands and precursors for preparation of unsymmetrical Schiff bases and their nickel ( II ) complexes, *Inorganica Chim. Acta.* 293 (1999) 115-122.
- [30] N. Matsumoto, Y. Maeda, H. Okawa, T. Akui, T. Kawaji, A. Ohyoshi, M. Koderu, H. Oshio, S. Kida, Synthesis and characterization of imidazolate-bridged iron(III)-copper(II) and manganese(III)-copper(II) binuclear complexes, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (1989) 175-177. doi:10.1039/DT9890000943.
- [31] N. Matsumoto, T. Akui, H. Murakami, J. Kanesaka, A. Ohyoshi, Synthesis, Characterization, and X-Ray Crystal Structures of Mononuclear Copper( II ) Complexes with Unsymmetrical Quadridentate Ligands involving an Imidazole Moiety and Discrete Imidazolate-bridged Binuclear Copper(ii) Complexes with Non-identical Co-o, *J. CHEM. SOC. Dalt. TRANS.* (1988) 1021-1035.
- [32] M. Yıldız, Z. Kılıç, T. Hökelek, Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Part I. Structure of 1,8-di[N-2-oxyphenyl-salicylidene]-3,6-dioxaoctane, *J. Mol. Struct.* 441 (1998) 1-10. doi:https://doi.org/10.1016/S0022-2860(97)00291-3.
- [33] M.M. Aly, Recent Developments in the Metallo-supramolecular and Molecular Structures of the Cobalt, Iron and Vanadium Complexes of the Dianionic Tetradentate Schiff Base Ligands of Salicylideneimine and Acetylacetonimine, *J. Coord. Chem.* 43 (1998) 89-113. doi:10.1080/00958979808022660.
- [34] M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, Structural aspects of metal complexes with some tetradentate schiff bases, *Coord. Chem. Rev.* 7 (1972) 385-403. doi:https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80018-1.
- [35] R. Bastida, A. de Blas, D.E. Fenton, T. Rodriguez, The electrochemical synthesis of

- neutral complexes with asymmetric N<sub>2</sub>SO tetradentate schiff-base ligands, *Polyhedron*. 11 (1992) 2739-2745. doi:[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)83630-X](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)83630-X).
- [36] J. Becher, D.J. Brockway, K.S. Murray, P.J. Newman, H. Toftlund, Electron spin resonance and electrochemical study of thiohydroxamate and 1-phenyl-3-imino-2(1H)-pyridinethione complexes of copper(II), *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1791-1798. doi:10.1021/ic00135a020.
- [37] S.E. Watkins, D.C. Craig, S.B. Colbran, A palladium(II) complex of a new iminophosphine ligand derived from diethylenetriamine and 2-(diphenylphosphino)benzaldehyde, *Inorganica Chim. Acta.* 307 (2000) 134-138. doi:10.1016/S0020-1693(00)00181-X.
- [38] W. Zhang, J.L. Loebach, S.R. Wilson, E.N. Jacobsen, Enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by salen manganese complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2801-2803.
- [39] J. Lopez, S. Liang, X.R. Bu, Unsymmetric chiral Salen Schiff bases: A new chiral ligand pool from Bis-Schiff bases containing two different salicylaldehyde units, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 4199-4202. doi:10.1016/S0040-4039(98)00784-9.
- [40] M. Darder, M. López-Blanco, P. Aranda, F. Leroux, E. Ruiz-Hitzky, Bio-nanocomposites based on layered double hydroxides, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1969-1977. doi:10.1021/cm0483240.
- [41] J. Lopez, E.A. Mintz, F.L. Hsu, X.R. Bu, Novel unsymmetric chiral Schiff bases possessing two different donor moieties: Unique tetradentate ligands from combination of salicylaldehyde and acetylacetone units, *Tetrahedron Asymmetry.* 9 (1998) 3741-3744. doi:10.1016/S0957-4166(98)00401-7.
- [42] A. Haikarainen, J. Sipilä, P. Pietikäinen, A. Pajunen, I. Mutikainen, Synthesis and characterization of bulky salen-type complexes of Co, Cu, Fe, Mn and Ni with amphiphilic solubility properties, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (2001) 991-995. doi:10.1039/b008167l.
- [43] M. Tokunaga, J.F. Larrow, F. Kakiuchi, E.N. Jacobsen, Asymmetric catalysis with water: Efficient kinetic resolution of terminal epoxides by means of catalytic

- hydrolysis, *Science* (80-. ). 277 (1997) 936-938. doi:10.1126/science.277.5328.936.
- [44] J.D. Curry, D.H. Busch, The Reactions of Coordinated Ligands. VII. Metal Ion Control in the Synthesis of Chelate Compounds Containing Pentadentate and Sexadentate Macrocyclic Ligands, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 592-594. doi:10.1021/ja01058a013.
- [45] S.M. NELSON, P. BRYAN, D.H. BUSCH, Seven-co-ordinate Complexes of Iron( III), *Chem. Commun.* 18 (1966) 641-642.
- [46] V. Katovic, L.T. Taylor, D.H. Busch, Application of the Coordination Template Effect to Prepare Five-Coordinate Nickel(II) and Copper(II) Complexes Containing a "Basket-Like" Polycyclic Ligand, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2122-2123.
- [47] L. Sacconi, I. Bertini, High-Spin Five-Coordinated 3d Metal Complexes with Pentadentate Schiff Bases, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5180-5185. doi:10.1021/ja00974a027.
- [48] W.M. Coleman, L.T. Taylor, Pentadentate Ligands. I. Nickel(II) Complexes of the Linear Schiff Base Ligands Derived from Substituted Salicylaldehydes and Diethylenetriamine and 2,2'-Bis(aminopropyl)amine, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2195-2199. doi:10.1021/ic50104a021.
- [49] W.M. Coleman, Manganese( II) and Manganese( III) Complexes of Linear Pentadentate Schiff Base Ligands, *Inorganica Chim. Acta.* 49 (1981) 205-208.
- [50] K. Krishnankutty, M.B. Ummathur, P. Sayudevi, METAL COMPLEXES OF SCHIFF BASES DERIVED FROM DICINNAMOYLMETHANE AND AROMATIC AMINES Resumen, *Society.* 96 (2008) 13-21.
- [51] P. Przybylski, A. Huczynski, K. Pyta, B. Brzezinski, F. Bartl, Biological Properties of Schiff Bases and Azo Derivatives of Phenols, *Curr. Org. Chem.* 13 (2009) 124-148. doi:10.2174/138527209787193774.
- [52] H. Schiff, Mittheilungen aus dem Universität Laboratorium in Pisa: Eine neue Reihe organischer Basen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 131 (1864) 118-119. doi:10.1002/jlac.18641310113.
- [53] C. Dhar, Do N and Taploo, Schiff-bases and their applications, *J. Sci. Ind. Res.* 41

- (1982) 501-506.
- [54] G. Bringmann, M. Dreyer, J.H. Faber, P.W. Dalsgaard, D. Stærk, J.W. Jaroszewski, H. Ndangalasi, F. Mbago, R. Brun, S.B. Christensen, Full Papers, *J. Nat. Prod.* 67 (2004) 743-748. doi:10.1021/np0340549.
- [55] Z. Guo, R. Xing, S. Liu, Z. Zhong, X. Ji, L. Wang, P. Li, Antifungal properties of Schiff bases of chitosan, N-substituted chitosan and quaternized chitosan, *Carbohydr. Res.* 342 (2007) 1329-1332. doi:10.1016/j.carres.2007.04.006.
- [56] W.. M. Coleman, L.T. Taylor, Nitric Oxide Reactivity with Manganese Complexes Containing Linear Pentadentate Ligands, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1705-1710.
- [57] M. Revenga-Parra, E. Lorenzo, F. Pariente, Synthesis and electrocatalytic activity towards oxidation of hydrazine of a new family of hydroquinone salophen derivatives: Application to the construction of hydrazine sensors, *Sensors Actuators, B Chem.* 107 (2005) 678-687. doi:10.1016/j.snb.2004.11.053.
- [58] J.C. Moutet, A. Ourari, Electrocatalytic epoxidation and oxidation with dioxygen using manganese(III) Schiff-base complexes, *Electrochim. Acta.* 42 (1997) 2525-2531. doi:10.1016/S0013-4686(96)00443-4.
- [59] A. Ourari, K. Ouari, W. Moumeni, L. Sibous, G.M. Bouet, M.A. Khan, Unsymmetrical tetradentate Schiff base complexes derived from 2,3-diaminophenol and salicylaldehyde or 5-bromosalicylaldehyde, *Transit. Met. Chem.* 31 (2006) 169-175. doi:10.1007/s11243-005-6334-y.
- [60] A. Ourari, K. Ouari, M.A. Khan, G. Bouet, Dioxygen activation with a cytochrome P450 model. Characterization and electrochemical study of new unsymmetrical tetradentate Schiff-base complexes with iron(III) and cobalt(II), *J. Coord. Chem.* 61 (2008) 3846-3859. doi:10.1080/00958970802178257.
- [61] P. Guo, K.Y. Wong, Enantioselective electrocatalytic epoxidation of olefins by chiral manganese Schiff-base complexes, *Electrochem. commun.* 1 (1999) 559-563. doi:10.1016/S1388-2481(99)00110-1.
- [62] J. Tong, Y. Zhang, Z. Li, C. Xia, Highly effective catalysts of natural polymer supported Salophen Mn(III) complexes for aerobic oxidation of cyclohexene, *J. Mol.*

Catal. A Chem. 249 (2006) 47-52. doi:10.1016/j.molcata.2005.12.031.

- [63] S. Majumder, S. Hazra, S. Dutta, P. Biswas, S. Mohanta, Syntheses, structures and electrochemistry of manganese(III) complexes derived from N,N'-o-phenylenebis(3-ethoxysalicylaldimine): Efficient catalyst for styrene epoxidation, Polyhedron. 28 (2009) 2473-2479. doi:10.1016/j.poly.2009.04.034.
- [64] T. Nath, S. Roy, A. Kumar, S. Gupta, R.J. Butcher, S. Kumar, Synthesis and structural characterization of copper ( II ) and vanadium ( V ) complexes of pyridyl / pyrimidyl – pyrazole derived Schiff base ligands – Metal specific adjustment of ligand binding mode, 27 (2008) 3267-3274. doi:10.1016/j.poly.2008.07.024.