

# THÈSE

Présentée à la Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés  
pour l'obtention du diplôme de

## DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Génie Electrochimique

Par

Youcef ZIDANE

Thème

Élaboration de nouveaux matériaux d'électrodes  
à base de polymères conducteurs et de complexes de  
manganèse-bases de Schiff

Soutenue le 27 février 2014 devant Jury composé de:

M. ZEROUAL Larbi	Professeur à l'université de Sétif	Président
M. OURARI Ali	Professeur à l'université de Sétif	Directeur de thèse
M. BOUROUINA Mustapha	M.C (HDR) à l'université de Béjaia	Examineur
M. BOUACIDA Sofiane	M.C (HDR) à l'université d'Oum Bouaghi	Examineur
M. OUARI Kamel	M.C (HDR) à l'université de Sétif	Examineur
M. HAUCHARD Didier	M.C (HDR) à l'école de chimie de Rennes	Co-directeur de thèse

*À ma famille et à mes amis,  
à qui j'ai volé bien des moments.*

## REMERCIEMENTS

**C**e travail a été réalisé au Laboratoire d'Électrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Rédox (LEIMCR) de l'université de Sétif, et à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes ENSCR (équipe MaCSE du Laboratoire des Sciences Chimiques de Rennes), dans le cadre d'une bourse algérienne.

Au terme de ce travail, je voudrais en premier lieu remercier mon directeur de thèse, le Professeur Ali Ourari, directeur du LEIMCR pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son laboratoire bien avant le début de cette longue thèse. Je voudrais également lui exprimer mes remerciements pour avoir dirigé ce travail. Au-delà des précieux conseils, de son soutien (parfois même psychologique), et du savoir qu'il m'a inculqué, c'est à sa personnalité que je veux ici témoigner toute ma reconnaissance.

Mes remerciements iront naturellement à Didier Hauchard, professeur à l'école de chimie de Rennes et membre de l'équipe MaCSE, qui m'a accueilli dans son laboratoire et m'a suivi tout au long de mon séjour. Je le remercie de m'avoir "orienté vers la MEC"! et d'avoir accepté de faire partie de ce jury. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance.

Je remercie les membres du jury qui ont déployé un énorme effort devant le peu de temps qui leur a été accordé pour lire et commenter ce manuscrit. Je m'excuse de les avoir brusqués :

- Merci au Professeur Larbi Zeroual de l'université de Sétif, qui a eu l'obligeance de juger ce travail et d'en présider le jury.
- Merci M. Mustapha Bourouina, professeur à l'université de Béjaia, envers qui j'ai toujours eu beaucoup d'estime, d'avoir accepté d'être dans mon jury.
- Merci à M. Sofiane Bouacida, professeur à l'université d'Oum Bouaghi, pour sa disponibilité inconditionnelle pour juger mon travail. Je lui témoigne ici toute ma gratitude.
- Merci à M. Kamel Ouari, professeur à l'université de Sétif, pour sa présence dans ce jury.

Je n'oublie pas de remercier le Professeur André Darchen qui m'a ouvert les portes de son laboratoire lors de mes passages à l'ENSC de Rennes. Je le remercie pour ses encouragements pendant les moments durs et pour ses discussions toujours aussi agréables que fructueuses.

Toute ma gratitude aux Professeurs Lahcen Ouahab de l'université de Rennes1 pour l'aide qu'il m'a apporté en matière d'analyse par DRX et Philippe Hapiot de l'équipe MaCSE.

Une pensée à mes anciens professeurs MM. Abdelhamid Mousser (université de Constantine) et Abdelkrim Gouasmia (université de Tébessa), en qui je reconnais les qualités d'enseignants et de chercheurs dévoués.

*Je remercie le Professeur Ahmed Zouaoui de l'université de Sétif, sans qui ma demande de bourse n'aurait pas abouti. Je n'oublie pas au passage mes anciens collègues de l'université de Sétif MM. Abdelaziz Bouchama, Bachir Gaamoun, Omar Azizi et les ingénieurs de laboratoire Salah, Abdelhamid, Rachid et Fayçal. Merci aussi au personnel technique et administratif de l'université de Béjaia (particulièrement MM. Le Doyen de la faculté des Sciences Exactes, le Vice Doyen de la post-graduation et de la recherche et le chef du département de Chimie) ainsi qu'à mes collègues et toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail et que j'ai certainement oublié de citer.*

# TABLES DES MATIERES

Introduction Générale	1
-----------------------	---

## Partie I: État de l'art

### Chapitre I : Les matrices minérale et organique

I. Introduction.....	9
II. Définition.....	9
III. Les phyllosilicates.....	9
III.1. Classification.....	11
IV. La montmorillonite.....	14
IV.1. Les différents types d'eau dans la montmorillonite.....	14
IV.2. Propriétés.....	15
IV.2.1. Gonflement interfoliaire et gonflement interparticulaires.....	15
IV.2.2. L'association des particules.....	16
IV.2.3. La surface spécifique.....	17
IV. 2.4. Capacité d'échange cationique (CEC).....	17
IV.3. Modifications physico-chimiques de la montmorillonite.....	19
IV.3.1. Pontage des argiles.....	20
IV.3.2. Adsorption de cations métalliques.....	21
IV.3.3. Insertion d'un complexe métallique.....	22
IV.3.4. Greffage par des organosilanes.....	24
IV.3.5. Les composites, les nanocomposites.....	26
IV.3.5.1. Les méthodes de préparation des nanocomposites polymère-argile.....	27
V. Conclusion.....	29
Bibliographie du chapitre I.....	31

### Chapitre II. Les ligands bases de Schiff et leurs complexes métalliques

I. Généralités sur les bases de Schiff et leurs complexes.....	39
I.1. Introduction.....	39
I.2. Définition et nomenclature des bases de Schiff.....	40
I.3. Applications.....	41
I.3.1. Électroluminescence et optique non linéaire.....	41
I.3.2. Détection électrochimiques.....	41
I.3.3. Chimie médicinale.....	42
I.3.4. La catalyse chimique.....	43

II. Rappels sur la synthèse des ligands et des complexes bases de Schiff.....	43
II.1. Les ligands.....	43
II.2. Les complexes.....	45
II.2.1. Le ligand axial.....	49
Bibliographie du chapitre II.....	51

### Chapitre III: Catalyse biomimétique et complexes bases de Schiff 57

I. Introduction.....	59
II. les cytochromes P-450.....	59
II.1. Le dimère $\mu$ -oxo.....	62
II.2. Le complexe métal-oxo.....	63
III. Les complexes porphyriniques.....	64
IV. Les systèmes catalytiques à oxygène chimique.....	66
IV.1. Cas de la catalyse homogène.....	67
IV.1.1. Utilisation de l'iodosylbenzène.....	67
IV.1.2. Utilisation du peroxyde d'hydrogène.....	69
IV.1.3. Utilisation de l'hypochlorite de sodium.....	71
IV.1.4. L'hydroperoxyde de tertio-butyle (TBHP).....	73
IV.2. Cas de la catalyse hétérogène.....	74
IV.2.1. Les matrices minérales.....	74
IV.2.2. Les matrices organiques.....	77
IV.2.2.1. Immobilisation par échange d'ion.....	77
IV.2.2.2. Immobilisation par création d'une liaison covalente.....	77
V. Les systèmes catalytiques à oxygène moléculaire.....	79
V.1. Rappel sur l'activation de l'oxygène moléculaire.....	80
V.2. Cas de la catalyse homogène.....	81
V.3. Cas de la catalyse hétérogène.....	85
Bibliographie du chapitre III.....	87

### Chapitre IV: Les électrodes modifiées 93

I. Introduction aux électrodes modifiées.....	95
II. Historique.....	96
III. Électrodes modifiées par dépôt d'un film.....	97
III.1. Techniques de modifications.....	97
III.1.1. Électrodes modifiées par formation de liaisons covalentes.....	98
III.1.2. Électrodes modifiées par un polymère formé électrochimiquement.....	99
III.1.2.1. Cas du pyrrole.....	99
III.1.2.2. Cas de la porphyrine.....	102
III.1.2.3. Cas des complexes bases de Schiff.....	103

III.1.3. Électrodes modifiées par un film d'argile.....	105
IV. Autres types d'électrodes modifiées.....	107
IV.1. Électrodes modifiées à pâte de carbone.....	107
IV.2. Électrodes composites céramique-carbone.....	108
V. Introduction aux microélectrodes.....	108
V.1. Transfert de matière à une microélectrode.....	109
V.2. Géométrie des microélectrodes.....	110
V.3. Intérêts des microélectrodes.....	111
VI. Les microélectrodes à cavité.....	112
Bibliographie du chapitre IV.....	115

## **Partie II: Réalisations et résultats**

119

<u>Chapitre I: Synthèses et caractérisations des complexes de bases de Schiff</u>	121
I. Introduction.....	123
II. Préparation des complexes bases de Schiff.....	123
II.1. Préparation des ligands.....	123
II.2. Préparation des complexes.....	126
II.2.1. Cas du complexe $[Mn(saldpt)Cl]$ -PVC.....	128
III. Caractérisation des ligands et des complexes.....	129
III.1. Caractérisation par Ultra Violet-visible.....	129
III.2. Caractérisation par Infra Rouge.....	131
III.3. Caractérisation électrochimique des complexes par voltamétrie cyclique.....	133
III.3.1. Voltamétrie cyclique des complexes.....	134
IV. Les électrodes modifiées.....	142
IV.1. L'électrode modifiée $[Mn(saldpt)Cl]$ -PVC.....	142
IV.1.1. Caractérisations UV-visible et IR.....	142
IV.1.2. Caractérisation par voltamétrie cyclique.....	142
IV.2. Les électrodes modifiées par électropolymérisation.....	146
IV.2.1. Les complexes de manganèse.....	147
IV.2.2. Électropolymérisation du complexe $Ni^{II}(salen)$ .....	149
V. Conclusion.....	151
Bibliographie du chapitre I.....	154

<u>Chapitre II: Conception des électrodes modifiées</u>	155
I. Introduction.....	157
II. Préparation de la microélectrode modifiée.....	159
II.1. Préparation de la montmorillonite modifiée.....	159
II.2. Analyse de la montmorillonite modifiée.....	159

II.2.1. La diffraction des rayons X (DRX).....	159
II.2.2. L'Infra rouge (FT-IR).....	160
II.2.3. La spectrométrie d'absorption atomique (SAA).....	162
III. Étude électrochimique du catalyseur supporté.....	162
III.1. Procédure avant enregistrement des voltamogrammes.....	162
III.2. Enregistrement des voltamogrammes.....	163
III.3. Analyse des paramètres électrochimiques.....	163
III.3.1. Courbes $i=f(E)$ .....	163
III.3.2. Stabilité des voltampérogrammes.....	164
III.3.3. Processus électrochimique.....	166
III.3.4. Coefficient de diffusion.....	169
III.4. Étude électrochimique dans les conditions de la catalyse hétérogène.....	170
III.4.1. Le ligand axial.....	170
III.4.1. L'oxygène et l'anhydride benzoïque.....	172
IV. Conclusion.....	174
Bibliographie du chapitre II.....	175

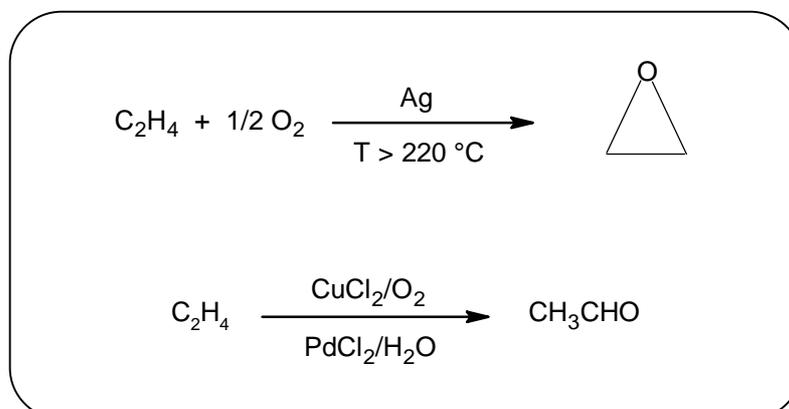
<b><u>Chapitre III: Étude cristallographique d'un nouveau complexe Mn-base de Schiff</u></b> .....	177
I. Introduction.....	179
II. Synthèse du complexe.....	179
III. Étude cristallographique.....	180
III.1. Enregistrement des intensités.....	180
III.2. Résolution et raffinement de la structure.....	180
III. Interprétation de la structure du complexe.....	182
IV. Conclusion.....	186
Annexe du chapitre III.....	187
Bibliographie du chapitre III.....	193

<b>Partie expérimentale</b> .....	195
I. Chapitre I.....	197
II. Chapitre II.....	205
III. Chapitre III.....	208

## Introduction Générale

D'un point de vue chimique, l'oxygène moléculaire est impliqué dans de nombreuses réactions d'autooxydation plus ou moins rapides comme la combustion. Pour le chimiste, l'utilisation de l'oxygène comme réactif d'oxydation a toujours suscité beaucoup d'intérêt: c'est un oxydant très abondant, bon marché et dont les déchets ultimes sont facilement rejetables dans l'environnement ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ...).

Malheureusement, l'oxygène est très souvent impliqué dans des réactions d'autooxydations qui rendent les rendements peu satisfaisants: la réactivité est faible, les cinétiques de réaction sont généralement lentes et la sélectivité est souvent médiocre et difficile à maîtriser. Par exemple, l'oxydation des hydrocarbures peut être effectuée par simple chauffage sous oxygène à des températures de quelques centaines de degrés. Mais, dans ces conditions, de multiples réactions compétitives (déshydratation, craquage, isomérisation...) ont lieu et conduisent à la formation de nombreux sous produits. Les réactions d'autooxydation sont en effet souvent d'un intérêt industriel et de nombreuses études ont conduit au développement de procédés d'oxydation aérobie catalytique (Sheldon 1985). D'ailleurs, ce type d'oxydation représente l'un des plus grands volumes de production industrielle en chimie de base, hors polymérisation (Baucherel 1999). On peut citer par exemple la synthèse de l'oxyde d'éthylène (Dever 1996) par oxydation directe de l'éthylène avec une production annuelle de  $9.6 \cdot 10^6$  t/an, ou celle de l'acétaldéhyde (Hagemeyer 1996), avec une production annuelle de  $2,5 \cdot 10^6$  t/an. En dépit de ces procédés d'oxydations, les applications de telles méthodes sont relativement limitées par le choix des substrats ou par les conditions réactionnelles (température et/ou pression).



Aussi, dans le domaine de la chimie fine, et hormis quelques exemples (cas de l'oxydation de l' $\alpha$ -pinène en *cis*-pinanol par exemple), peu de synthèses font appel aux oxydations aérobiques. En effet, les méthodes d'oxydation en chimie fine utilisent la plupart du temps des réactifs stœchiométriques, qui ont largement démontré leur intérêt, tels les peracides, l'acide chromique, le permanganate ou le dichromate de potassium et le tétraacétate de plomb(II)...etc. Néanmoins, comme l'utilisation de tels réactifs se heurte de plus en plus à des problèmes de résidus, de stockage et de destruction, l'élaboration de nouvelles réactions d'oxydation s'avère nécessaire.

Depuis maintenant quelques décennies, de nombreuses réactions d'oxydations catalytiques utilisant des complexes de métaux de transition ont été décrites avec des oxydants comme l'eau oxygénée, le peroxyde de tert-butyle, l'iodosylbenzène ou l'hypochlorite de sodium. Des progrès remarquables ont été réalisés comme le cas de l'époxydation de l'alcool allylique (Katsuki 1980, Gao 1987), celui de la dihydroxylation d'oléfines (Hentges 1980, Kolb 1994) ou encore le cas des époxydations asymétriques d'oléfines non fonctionnalisées (Zhang 1990, Irie 1991, Palucki 1998).

Certes l'utilisation de ces complexes a permis de faire d'énormes progrès en matière d'oxydations chimiosélectives et stéréosélectives, mais ces méthodes utilisent le plus souvent des oxydants en quantité stœchiométrique générateurs de sous produits: NaCl, PhI, RCO<sub>2</sub>H, ter-BuOH, NaHSO<sub>4</sub>...etc, qui limitent leur applications à grande échelle. Ceci explique la tendance au biomimétisme, utilisant l'oxygène moléculaire comme réactif d'oxydation.

C'est en s'inspirant des oxydations biologiques qui interviennent d'une façon naturelle dans les organismes vivants, que de nombreux catalyseurs ont été mis au point pour tenter d'égaliser les étonnantes performances du cytochrome P-450. En effet, les oxydations catalysées par ces enzymes naturelles sont le plus souvent effectuées dans des conditions douces à pression et température ambiantes et sont souvent chimio-, régio- et énantiosélectives. À l'instar des porphyrines, l'utilisation des complexes de métaux de transition avec des ligands types bases de Schiff, en catalyse homogène ou hétérogène, permet de réaliser des oxydations efficaces dans un certain nombre de cas (Shilov 1997).

Dans certains milieux réactionnels, ces complexes voient leurs efficacités catalytiques chuter considérablement. En autres raisons, signalons la formations des dimères  $\mu$ -oxo, espèces inactives résultant de l'interaction de deux molécules de complexes entre elles. Ces dimères ont été décrits dans les systèmes catalytiques opérant en phase homogène. La solution pourrait venir de la catalyse hétérogène, en s'inspirant encore plus des mécanismes biologiques. Dans les organismes vivants, le cytochrome P-450 n'est pas libre en solution mais est supporté par une protéine et c'est le substrat qui approche le site catalytique. L'analogie en catalyse biomimétique

est d'immobiliser le catalyseur sur un support (minéral, organique, ou autre ?) dans le but de réduire les interactions oxydantes qui freinent l'effet catalytique. Beaucoup d'exemples d'immobilisations existent et les résultats en matière d'oxydation ne sont pas toujours à la hauteur des prévisions espérées.

En ce qui nous concerne, nous nous sommes intéressés à la synthèse de quelques complexes-bases de Schiff et à leurs immobilisations sur des électrodes soit sur une matrice organique (par électropolymérisation), soit sur une matrice minérale (par incorporation dans la montmorillonite). Un nouveau complexe de manganèse est synthétisé et sa structure étudié par diffraction des rayons X, par ailleurs, une nouvelle technique (la microélectrode à cavité) est utilisée pour la première fois pour l'étude électrochimique du complexe Mn-base Schiff tétradentate.

---

## Bibliographie

- Baucherel X.; thèse de l'université Cergy-Pontoise (1999).
- Dever J. P., George K. F., Hoffman W. C. et Soo H.; Encyclop. Chemical Technology Kirk-Othmer, 4<sup>th</sup> Ed., 9, p. 915-959 (1996).
- Gao Y., Hanson R. M., Klunder J.M., Ko S.Y., Masamune H. et Sharpless. K. B.; J. Am. Chem. Soc., 109, p. 5765-5780 (1987).
- Hagemeyer H. J.; Encyclop. Chemical Technology, Kirk-Othmer, 4<sup>th</sup> Ed., 1, p. 94-109 (1996).
- Hentges S. G. et Sharpless K. B.; J. Am. Chem. Soc., 102, p. 4263-4265 (1980).
- Irie R., Noda K., Ito, Y., Matsumoto N. et Katsuki T.; Tetrahedron: Asymmetry, 2, p. 481-494 (1991).
- Katsuki T. et Sharpless K. B.; J. Am. Chem. Soc., 102, p. 5974-5976 (1980).
- Kolb H. C., Van Nieuwenhze M. S. et Sharpless K. B.; Chem. Rev., 94, p. 2483-2547 (1994).
- Palucki M., Finney N. S., Pospisil P. J., Güler M. L., Ishida T. et Jacobsen E. N.; J. Am. Chem. Soc., 120, p. 948-954 (1998).
- Sheldon R.; Bull. Soc. Chim: Belg., 94, p. 651-670 (1985).
- Shilov, A. E. ; Shulpin, O. E. Chem. Rev. 1997, 97, 2879-2932.
- Zhang W., Loebach J. L., Wilson S. R. et Jacobsen E. N.; J. Am. Chem. Soc., 112, p. 2801-2803 (1990).

PARTIE I

ÉTAT DE L'ART

## CHAPITRE I

# LES MATRICES MINÉRALES ET ORGANIQUES

## I. Introduction

L'argile utilisée dans le chapitre II de la deuxième partie de ce travail est connue sous le nom de *montmorillonite*. C'est une poudre minérale, principal constituant des argiles bentonitiques (famille des smectites ou phyllosilicate), largement utilisées dans de nombreux secteurs de la chimie (Van Olphen 1963). Ses qualités d'adsorbant et de catalyseur ont été mises en évidence par de nombreux auteurs (McLaren 1958, McLaren 1961 et Zvyagintsev 1968). Dans certaines conditions, ces minéraux exercent une activité catalytique notable dans les réactions organiques (Degens 1970, Pinnavaia 1971, Thompson, 1973 et William 1983). On admet alors la formation d'un complexe organo-smectite (Boyd 1985-1986) qui ouvre la voie au vaste sujet des matériaux nanocomposites issus de ce brassage.

Une partie du présent travail s'intéresse à ce domaine d'application de la montmorillonite et, comme la plupart des études menées sur le sujet, notre objectif est d'obtenir une amélioration des propriétés d'un catalyseur en l'incorporant dans un silicate lamellaire. Cela ne peut se faire sans la connaissance de ce minéral. C'est ainsi que nous présentons ici la structure et des propriétés de la montmorillonite en sa qualité de matériau hôte pouvant accueillir des composés organiques.

## II. Définition

Les argiles sont très abondantes dans la nature et couvrent environ 42 % du volume de l'écorce terrestre (Levêque 1984). Ce sont des minéraux de texture très fine, de dimensions inférieures à 2 microns (Meunier 2006), en forme de feuilles ou de lattes microniques, d'où leur nom de phyllites et appartenant au groupe des phyllosilicates. Le cristal est composé de quelques centaines de feuillets, bidimensionnels feuillets (Bailey 1988, Caillère 1982, Newman 1987 et Decarreau 1990), empilés, de taille nanométrique (Milot 2002).

## III. Les phyllosilicates

Le terme phyllosilicate est employé pour désigner les silicates hydratés d'Al, de Fe et de Mg présentant une structure en couches et en feuillets. Ce sont des superpositions de feuillets de type tétraédrique-octaédrique-tétraédrique (T-O-T), composés de couches tétraédriques de Si-O et de couches octaédriques composées de Al-OH ou Mg-OH, entre lesquelles se placent divers cations dits compensateurs tels que  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ . Les phyllosilicates dans lesquels des atomes d'aluminium peuvent se substituer aux atomes de silicium forment un sous groupe de minéraux appelé aluminosilicates renfermant une importante variété de matériaux avec chacune des propriétés physico-chimiques spécifiques.

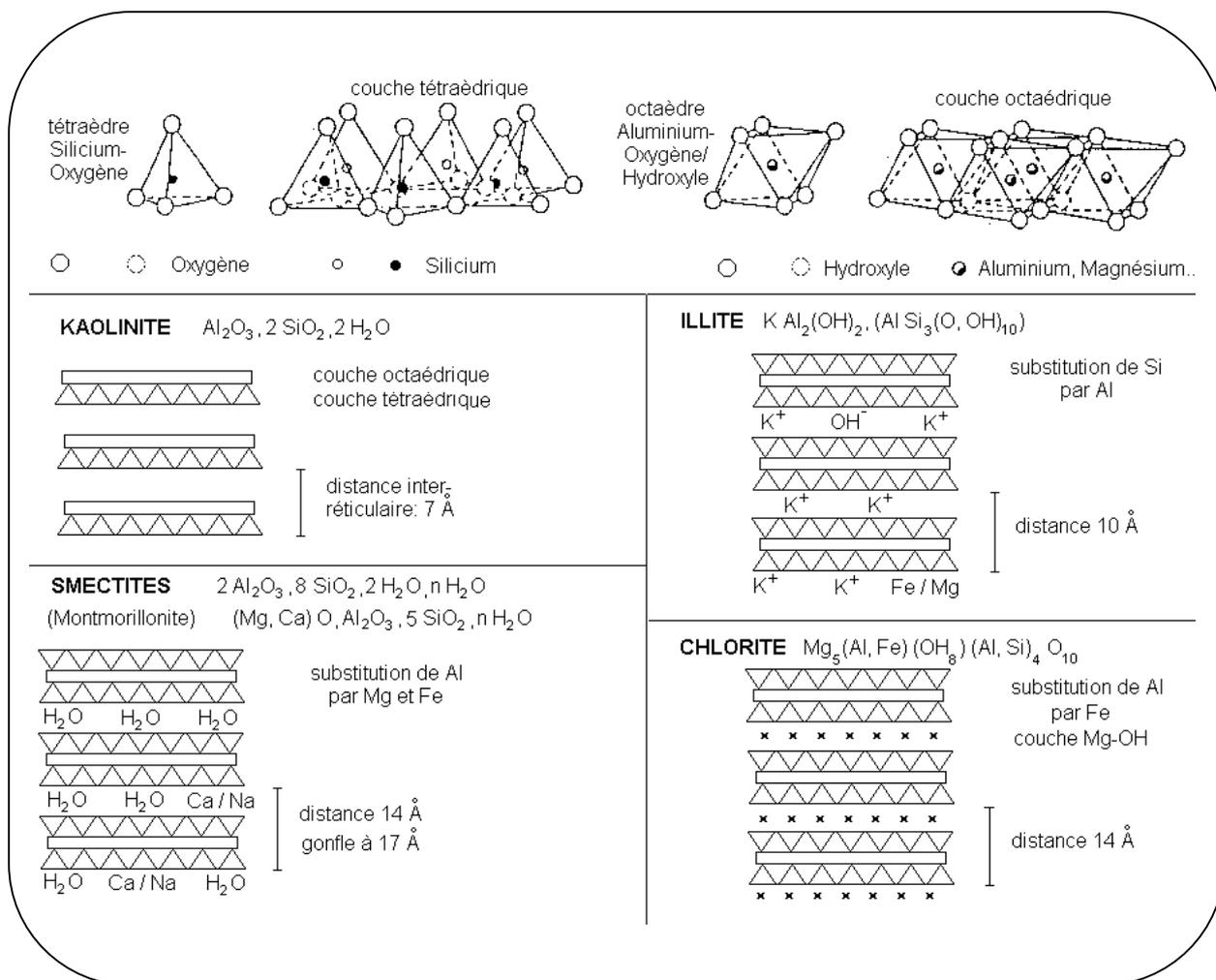


Figure I. 1: Structure des minéraux argileux. (<http://www.u-picardie.fr/beauchamp/mst/argiles.htm>)

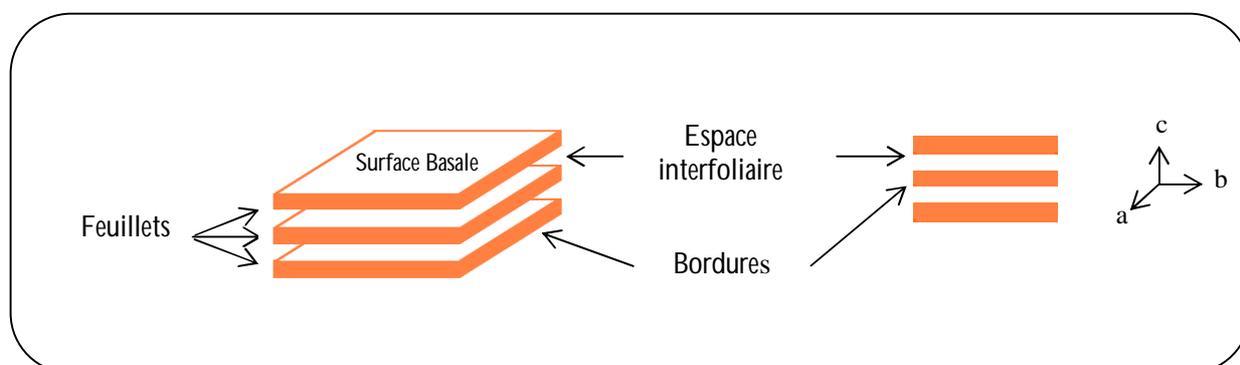


Figure I. 2 : Illustration de l'empilement des feuillets des phyllosilicates montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets (Viallis-Terrisse 2000).

Les couches sont composées soit de tétraèdres (T), soit d'octaèdres (O) liés entre eux dans le plan (ab). Les feuillets consistent en un empilement, suivant l'axe c, d'une couche octaédrique et d'une ou deux couches tétraédriques. Leur agencement permet de classer les argiles en deux grandes catégories : 1/1 (T-O) et 2/1 (T-O-T) qui se distinguent notamment par l'épaisseur du feuillet. Lorsque la couche octaédrique est associée à une seule couche tétraédrique, le feuillet est du type 1/1, son épaisseur vaut 7Å et sa composition est  $[M_{4-6}(OH)_2]^{6+}[Si_4O_{10}(OH)_2]^{6-}$ . Dans la catégorie 2/1, la couche octaédrique est disposée entre deux couches tétraédriques, l'épaisseur du feuillet est de 10Å et sa composition est  $[M_{2-3}]^{6+}[Si_4O_{10}(OH)_2]^{6-}$  (Baldeyrou-Bailly 2003). Les sommets des unités octaédriques sont occupés par des anions  $O^{2-}$  et  $OH^-$  et les sommets des unités tétraédriques sont occupés par des anions  $O^{2-}$ . Des cations de tailles variables ( $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) viennent s'insérer dans les sites octaédriques et tétraédriques de ces unités structurales (figure I.3).

Selon l'occupation des sites octaédriques, les phyllosilicates sont dits dioctaédriques (lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par  $Al^{3+}$  ou un autre ion métallique trivalent) ou trioctaédriques (quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques divalents).

Des substitutions isomorphiques peuvent exister dans les couches tétraédriques ( $Si^{4+}$  par  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$ ) et /ou dans les couches octaédriques ( $Al^{3+}$  par  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$ , ou encore  $Mg^{2+}$  par  $Li^+$ ). Ces substitutions cationiques peuvent altérer la neutralité électrique du feuillet et engendrer un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet (dans l'espace interfoliaire) par les cations compensateurs monovalents ou divalents (par exemple  $Na^+$  ou  $Ca^{2+}$ ).

### III.1. Classification

En raison de leur composition chimique très variable et de leur structure microcristalline, la classification des phyllosilicates devient particulièrement délicate. Il en résulte qu'à travers le temps, de nombreux noms ont été donnés à une même espèce. En 1980, les comités de nomenclature de l'A.I.P.E.A. (Association Internationale Pour l'Étude des Argiles) ont fixé une standardisation des termes structuraux. Les termes plan, couche, et feuillet se réfèrent à des arrangements plus ou moins épais d'atomes et sont utilisés de la manière suivante : une couche est une combinaison de plans et un feuillet est une combinaison de couches (Bailey 1980). La zone se situant entre les feuillets est appelée espace interfoliaire et peut contenir des cations, de l'eau, des cations hydratés, des molécules organiques ou des feuillets entiers (Salles 2006).

Par la suite, des critères supplémentaires de classification ont été définis (Eslinger 1988). Les principaux sont basés sur les paramètres suivants :

- la combinaison de feuillets (T/O ou 1/1; T/O/T ou 2/1; T/O/T/O ou 2/1/1);
- le type de cations dans l'octaèdre;
- la charge ( $x$ ) du feuillet;
- le type de matériel dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,...).
- composition chimique.
- ...

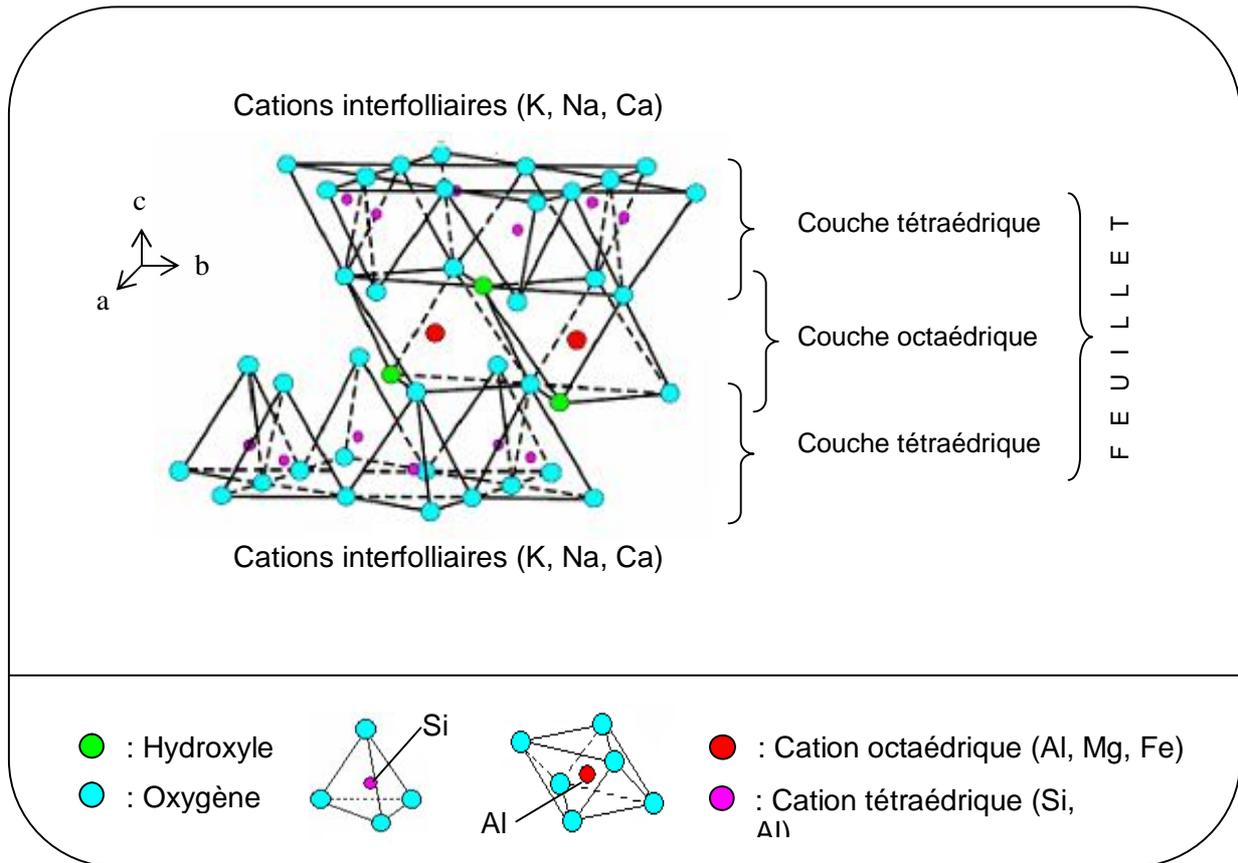


Figure I. 3 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2/1 (Luckham et Rossi 1999).

Nombreuses classifications des phyllosilicates ont alors été établies et nous retenons ici (Tableau 1.1) celle adoptée par l'AIPEA, basée sur la charge permanente  $x$  du feuillet et déduite des travaux de Brindley (1966) et Mc Kenzie (1975).

Tableau I. 1 : Classification des phyllosilicates (Guggenheim 2006).

Type de feuillet	Espèces dans la couche interfoliaire	Charge $x$ de la couche (par demi-maille)	Groupe	Caractère de la couche octaédrique	Espèce
1/1	Aucun H <sub>2</sub> O	$x \sim 0$	Serpentine - Kaolin	Trioctaédrique	Lizardite, Berthierite, Amesite, Cronstedtite, Nepouite, Kellyite
				Diocataédrique	Kaolinite, Dickite, Racrite, Halloysite
				Di-trioctaédrique	Odinite
2/1	Aucun H <sub>2</sub> O	$x \sim 0$	Talc - Pyrophyllite	Triocataédrique	Talc, Willemseite, Kerolite, Pimelite
				Diocataédrique	Pyrophyllite Ferripyrophyllite
	Cations échangeables hydratés	$x \sim 0,2-0,6$	Smectites	Triocataédrique	Saponite, Hectorite, Socaunite, Stevensite
				Diocataédrique	Montmorillonite, Biedelite, Nontronite
	Cations échangeables hydratés	$x \sim 0,6-0,9$	Vermiculite	Triocataédrique	Vermiculite trioctaédrique
				Diocataédrique	Vermiculite dioctaédrique
	Cations monovalents non hydratés	$x \sim 1,0$	Mica vrai	Triocataédrique	Biotite, Phlogopite, Lepidolite, etc
				Diocataédrique	Muscovite, Illite, Glauconite, Paargonite
	Cations divalents non hydratés	$x \sim 2,0$	Mica fragile	Triocataédrique	Clintonite, Kinoshitalite, Bitylite, Anadite
				Diocataédrique	Margarite
	Couche hydroxyde	$x$ variable	Chlorite	Triocataédrique	Clinochlore, Chamosite, Pennantite, Nimite
				Diocataédrique	Donbassite
Di-trioctaédrique				Cookeite, Sudoite	

## IV. La montmorillonite

Selon les minéralogistes (Güven 1988), les smectites sont des phyllosilicates du type 2/1, portant un excès de charge négative, et dont la structure est expansible. Rappelons que, le mot *smectite*, (du grec *smectos*), signifie savon, et rappelons aussi que le premier minéral argileux de la famille des smectites, décrit par Cronstedt en 1758 (Ross 1945), était la saponite.

Les minéraux les plus importants de la famille des smectites sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. La montmorillonite, le minéral utilisé dans ce travail, a été décrite en 1847 (Mauduyt 1847) dans la localité de Montmorillon (dans la Vienne, en France) (Bailey 1991, Deer 1965).

Les propriétés physico-chimiques, les propriétés rhéologiques, et les diverses applications technologiques des smectites sont toutes reliées à la nature de leur composition ou de leur structure de base. Ce sont donc les caractéristiques microscopiques des feuillets qui permettent de comprendre les propriétés observées au niveau macroscopique. L'utilisation de ces matériaux repose donc sur la compréhension de leur constitution.

La montmorillonite est composée de particules plates d'une grande extension latérale avec des diamètres allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns (Jozja 2003). Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires formant spatialement une structure superposée. La distance basale, représentant l'épaisseur totale du feuillet (T-O-T) et de l'espace interfoliaire associé, est d'environ 14 Å (Viallis-Terrisse 2000). Cette distance peut atteindre plusieurs dizaines d'angström lors du gonflement de l'argile. La charge négative qui apparaît à la surface des smectites (résultant des substitutions isomorphiques au sein du réseau cristallin d'un ion par un autre de charge inférieure) est à l'origine de ce gonflement de ces minéraux en présence d'eau. En effet, les cations échangeables, qui viennent compenser ce déficit, se fixent à la surface des feuillets et en assurent la liaison. La force de cohésion des feuillets dépend de la valence de ces cations. Les cations sodium monovalents affaiblissent la cohésion des feuillets, ceci favorise la fixation des molécules d'eau et des cations entre ses feuillets par conséquent, la montmorillonite sodique aura un gonflement plus élevé que la calcique (Wakim 2005). Dans ces matériaux argileux, deux types de gonflements sont à distinguer : le gonflement intraparticulaire ou (interfoliaire) et le gonflement interparticulaires.

### IV.1. Les différents types d'eaux dans la montmorillonite

Les analyses thermiques effectuées sur des échantillons d'argile révèlent la présence d'eau à plusieurs niveaux (Calvet 1972). C'est le caractère dipolaire de la molécule d'eau (à travers ses pôles positifs) qui lui confère la propriété d'être attirée à la surface négative des matrices

argileuses. La localisation et le mode de liaison des molécules d'eau permettent de distinguer trois types d'eau : l'eau libre, l'eau liée et l'eau cristalline.

- l'eau dite "libre" se loge entre les particules d'argile sans y être liée. Cette eau possède un comportement proche de l'eau liquide "normale" (Fripiat 1982) et n'est pas affectée par les interactions avec la surface argileuse. Elle entre en mouvement sous l'effet des seules forces gravitaires. Pour cette eau, les effets capillaires, Van der Waals et de surface sont généralement négligés et l'on retrouve les propriétés de l'eau liquide (coefficient de diffusion, propriétés mécaniques,...). C'est la première à être éliminée par séchage à l'étuve à une température allant de 80 à 105 °C.

- L'eau "liée" est celle qui se trouve en surface des particules et dans les pores de petite taille. Elle est liée par des interactions chimiques et électriques. Typiquement la taille des pores contenant cette eau est comprise entre 2 nm et 50 nm. C'est une eau structurée, mais qui est intimement liée à la smectite. La quantité totale d'eau liée présente dans un minéral argileux dépend de sa *surface spécifique*, de la *densité de charge* et de sa *capacité d'échange cationique*. Son élimination nécessite une température d'environ 200 °C.

- L'eau interfoliaire fortement liée au cation et aux surfaces, appelée eau "cristalline", observée en spectroscopie infra-rouge et en simulation moléculaire (Rinnert 2004, Pelletier 1999, Marry 2002, Chatterjee 1999, Delville 1992), rentre dans la constitution des feuillets argileux. Elle correspond aux molécules d'eau formant la première et, s'il y a lieu, la seconde couche d'eau autour du cation ou sur les surfaces. Cette eau présente une forte structuration due à la présence de charges dans l'espace interfoliaire. Selon certains auteurs (Santos et al. 1996), la structure interne du matériau argileux est sensible à la variation de la teneur en eau liée et en eau cristalline. Son départ intervient dès 600 °C.

## **IV.2. Propriétés**

### *IV.2.1. Gonflement interfoliaire et gonflement interparticulaires*

La variation du volume des argiles dépend de facteurs microscopiques et macroscopiques. À l'échelle microscopique, ces facteurs sont complexes et dépendent principalement des propriétés des matériaux argileux (constituant les argiles) et des propriétés chimiques de l'agent hydratant. En effet, la présence des différents minéraux dans l'argile, la rend fortement sensible aux molécules polaires d'eau. Cette sensibilité se traduit par le gonflement, le retrait et le changement des propriétés mécaniques. Nous verrons que la variation de la teneur en eau est en fait composée de la teneur en *eau liée* et de la teneur en *eau libre*. Les cinétiques d'évolution dans le temps de ces deux teneurs en eau sont différentes, car la vitesse d'adsorption de l'eau liée, due à l'attraction électrostatique des pôles positifs des molécules d'eau par les surfaces négatives des feuillets est plus rapide que la vitesse d'adsorption de l'eau libre (Wakim 2005).

Le gonflement interfoliaires phénomène très important, intervient dans les smectites telles que la montmorillonite (et certaines chlorites) dans lesquelles les liaisons interfoliaires sont très faibles. Ceci engendre une faible cohésion entre les feuillets favorisant ainsi la fixation des molécules d'eau entre deux feuillets voisins. L'eau pénètre alors à l'intérieur des particules et s'organise en couches mono ou bimoléculaires. (Didier 1972). Dans l'autre cas, c'est-à-dire lorsque l'eau reste à l'extérieur des feuillets, le gonflement est dit interparticulaire. On rencontre ce type de gonflement dans toutes les autres familles d'argiles mais avec une ampleur beaucoup moins importante (Ji 2006), car l'argile étant d'origine hydrophobe.

#### IV.2.2. L'association des particules

A la différence d'autres particules en suspension, les particules de bentonite présentent un comportement plus complexe et aucune théorie reliant les interactions inter-particulaires à la structure de la suspension ne fait l'unanimité (Le Pluart 2002).

En terme de concentration d'argile et lorsque cette dernière est faible (suspension très diluée), les particules de bentonite ne se présentent pas associées. Cet état stable est expliqué par l'absence d'interaction entre les particules car les doubles couches électroniques des feuillets se repoussent mutuellement. La dispersion stable, correspondant à un minimum d'énergie libre, se présente sous forme de feuillets individuels ou de très fines particules primaires (Callaghan et Ottewill 1974). Pour des concentrations élevées en argile, trois différentes formes d'associations des particules peuvent coexister dans une suspension (Van Olphen 1964). Ils sont reproduits sur la figure I.4.

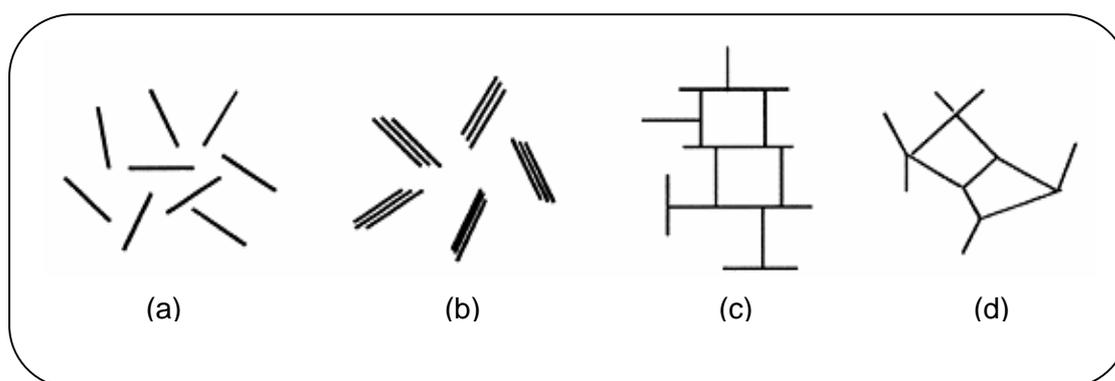


Figure I. 4 : Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonite en suspension : (a) dispersion, (b) agrégation face-face, (c) association bord-face, (d) association bord-bord (Van Olphen 1964)

### IV.2.3. La surface spécifique

Il s'agit de la surface totale du matériau comprenant les surfaces interparticulaires (externes) et les surfaces interfoliaires (internes). L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important (Wakim 2005).

Les substitutions isomorphes sont rares dans la kaolinite : seul un faible nombre de  $\text{Fe}^{2+}$  peut complètement s'intégrer dans la structure de la kaolinite par substitution de  $\text{Al}^{3+}$ , ceci explique la charge presque nulle relevée dans ce minéral (Mendelovici et al. 1979a, 1979b, 1982). Les smectites, étant caractérisées par des substitutions tétraédriques incomplètes de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  et des substitutions octaédriques incomplètes de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ , présentent des propriétés d'échanges ioniques pour compenser le déficit en charges.

Tableau I. 2 : Surface spécifique de quelques minéraux argileux (Morel 1996).

Minéral	Surface interne ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Surface externe ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Surface totale ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Kaolinite	0	10-30	10-30
Illite	20-55	80-120	100-175
Smectites	600-700	80	700-800
Vermiculite	700	40-70	760
Chlorite	-	100-175	100-175

### IV.2.4. Capacité d'échange cationique (CEC)

En raison de l'existence de cations échangeables, l'argile est caractérisée par une importante propriété physico-chimique dite la capacité d'échange cationique (CEC). La CEC d'une argile est définie comme le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations interfoliaires pour compenser la charge électrique de 100 grammes de minéral calciné et s'exprime en milliéquivalents sodium pour 100g (meq/100g et 1 meq vaut 96.5 Coulomb). (Bergaya et Vayer 1997). Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale, et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets (Fig.I.5).

La contribution des cations interfoliaires à la capacité d'échange peut théoriquement être déduite de l'analyse chimique, en supposant que tous les cations interfoliaires sont échangeables, ce qui n'est pas toujours le cas pour des raisons diverses car, par exemple, le sodium, le potassium et le calcium interfoliaires sont inéchangeables dans les micas, ou lorsque les modes d'empilement des feuillets rendent certains cations inaccessibles à l'échange.

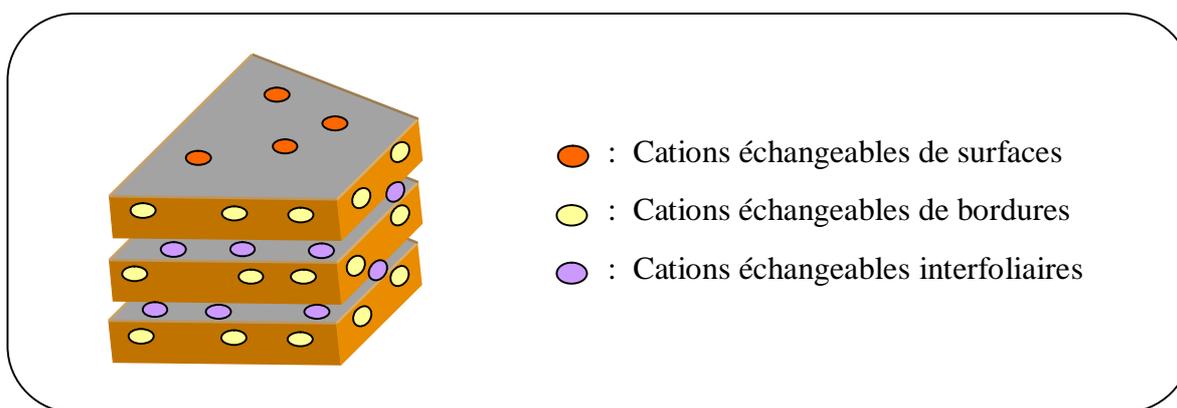


Figure I. 5 : Localisation des cations échangeables dans les phyllosilicates

La contribution des cations de surface et de bordure de feuillet à la CEC est d'autant plus importante que les particules sont divisées. C'est ainsi que certaines argiles, telles que les kaolinites, qui ne possèdent pas de cations compensateurs (car le déficit de charge est presque nul), présentent tout de même une (faible) capacité d'échange. Par ailleurs, il a été montré que la CEC d'une argile varie dans le même sens que sa densité de charge surfacique, il s'en suit qu'une valeur élevée de la CEC correspond à un faible gonflement du minéral. (Wakim 2005).

Tableau I. 3 : Valeurs moyennes des CEC des phyllosilicates réguliers.

Phyllosilicates	CEC (meq/100g)	Références
Kaolinite	3,6 -18,0	Van Den Broek et Van Der Marel 1969
	13,5	Unuabonah et al. 2007
	11,3	Ammann et al. 2003
Illite	3,0 -5,0	Bergaya et al. 2006
	15,0	Hower et Mowatt 1966
	10,0 -40,0	Bruggenwert et Kamphorst 1979
Smectite	10,0 -40,0	Bergaya et al. 2006
	60,0 -130,0	Weaver 1989
Vermiculite	80,0 -150,0	Bruggenwert et Kamphorst 1979
	120,0 -200,0	Bruggenwert et Kamphorst 1979
Montmorillonite	100,0 -150,0	Bergaya et al. 2006
	153,0	Ammann et al. 2003
Chlorite	80,0 -150,0	Bergaya et al. 2006
	10,0 -40,0	Bergaya et al. 2006

Les cations interfoliaires sont accessibles et facilement échangeables par des cations organiques et/ou minéraux se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate. Ceci a pour conséquence la modulation de l'écartement de l'espace interfoliaire, lieu de l'échange. (Fig. I.6).

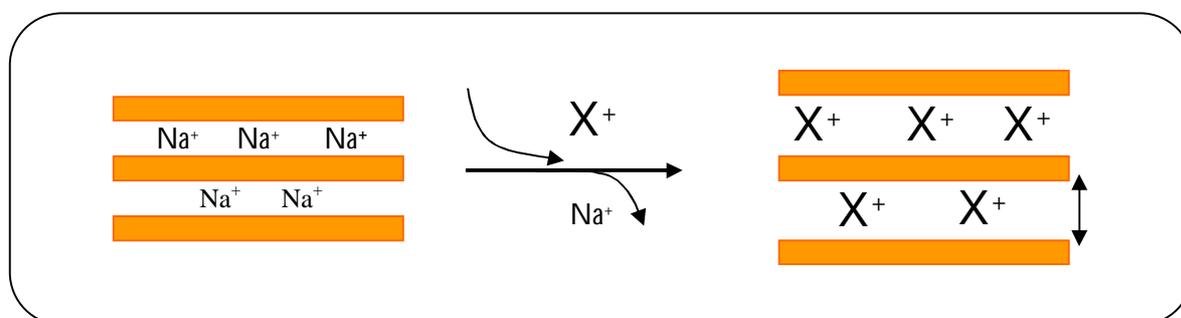


Figure I. 6 : Représentation de l'écartement des feuillets dans les phyllosilicates lors d'un échange cationique ( $X^+$  : cation ou molécule).

L'échange de ces cations par une molécule organique (éthylèneglycol jusqu'à saturation) provoque un écartement de l'espace interfoliaire jusqu'à 17 Å. (Baldeyrou-Bailly 2003).

Tableau I. 4 : Composition chimique de quelques bentonites (Greene-Kelly 1957).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Σ(%)
Wyoming (U.S.A)	54.5	20.12	2.23	0.21	1.48	0.95	1.99	2.48	0.31	16.04	100.3
Almeria (Espagne)	47.7	21.59	1.53	0.25	-	2.46	2.82	0.18	0.20	23.72	100.5
Bearsted (U.K)	48.2	15.87	6.48	1.32	0.21	2.45	2.18	0.12	0.57	22.69	100.1
Maghnia (Algérie)	51.5	19.03	1.98	-	-	0.16	3.08	1.17	0.36	23.20	99.86

### IV.3. Modifications physico-chimiques de la montmorillonite

Les surfaces internes et externes des argiles peuvent être le siège de modifications visant à mettre en application l'utilisation de l'argile dans des domaines vastes et variés tels que la

catalyse, la séparation, l'électrochimie, la lubrification, la corrosion. Ces applications, largement étudiées depuis déjà quatre décennies, semblent actuellement à leur apogée en raison de leurs utilisations dans de nouvelles technologies (les nanocomposites) et de leur intérêt environnemental majeur. Pour les smectites, les modifications apportées peuvent se faire selon différents procédés (voir plus loin) essentiellement basés sur les propriétés d'échange ionique, sur leur structure lamellaire expansible (Morikawa 1993), et sur la fonctionnalisation des groupes hydroxyles interfoliaires.

Quelque soit la modification opérée sur la surface de la matrice (minérales ou autres), et quelque soit la technique choisie, l'immobilisation de complexes répond à des exigences d'ordre technique, économique et environnementale. Dans le cas de la catalyse, l'immobilisation de complexes catalyseurs relève d'un défi majeur qu'est celui du passage de la catalyse homogène à la catalyse hétérogène, tout en conservant les effets catalytiques. ; Dans ce cas, le gain en réactifs et la régénération du catalyseur sont les apports les plus importants. Par ailleurs, les problèmes liés à la récupération et la purification des produits réactionnels sont hautement simplifiés. Les articles traitant de modifications des argiles sont extrêmement nombreux (Kosiur 1977, Cady-Pinnavaia 1978, Bergaya 1982, Brunel 1999-1995-1998, Tagushi 2005, De Vos 2002, Wight 2002). Nous détaillerons dans ce qui suit les séquences qui nous ont semblées les plus pertinentes dans le cadre de ce travail.

#### *IV.3.1. Pontage des argiles*

Le concept de la transformation d'un solide lamellaire en une structure poreuse a été introduit pour la première fois dans les années 50 (Barrer et MacLeod 1955). Ces auteurs ont remarqué que le remplacement des cations échangeables de la montmorillonite par les tétraalkylammonium conduit à l'écartement des feuillets et, par conséquent, facilite l'intercalation des molécules organiques. Cependant, le terme argiles à "piliers", ou argiles "pontées" n'est apparu que beaucoup plus tard (Hsu 1968, Gupta 1969a,b,c, Brindley 1977, Yamanaka 1978), lors de l'insertion, dans les argiles à feuillets, de composés minéraux (hydroxydes de métaux) les dotant ainsi d'une grande performance et surtout d'une grande stabilité thermique.

Par cette méthode dite de *pillaring*, des molécules de tailles variées (et modulables) et en général de grandes tailles permettent de fixer la distance interlamellaire, et de réaliser ainsi des piliers entre les feuillets plans en créant un réseau inter-feuillets en 3 dimensions, du type poreux. L'insertion des molécules piliers est réalisée dans un solvant dans lequel la structure lamellaire initiale gonfle et dans lequel les molécules piliers sont solubles (Fig. I.7). L'écart entre les feuillets dans les autres solvants est alors fixé par la taille de la molécule pilier.

Les molécules piliers sont en général échangées ioniquement et irréversiblement avec les ions échangeables dans l'espace interfoliaire. Ainsi, les smectites se voient conférer une structure très stable avec une distance inter-lamellaire de 18 Å, après y avoir fixé irréversiblement et par traitement thermique des molécules piliers du type : hydroxydes polymétalliques tels que  $[Al_{13}O_4(OH)_{28}]^{3+}$ ,  $[Zr_4(OH)_{16-x}]^{x+}$  (Gaillon 1993).

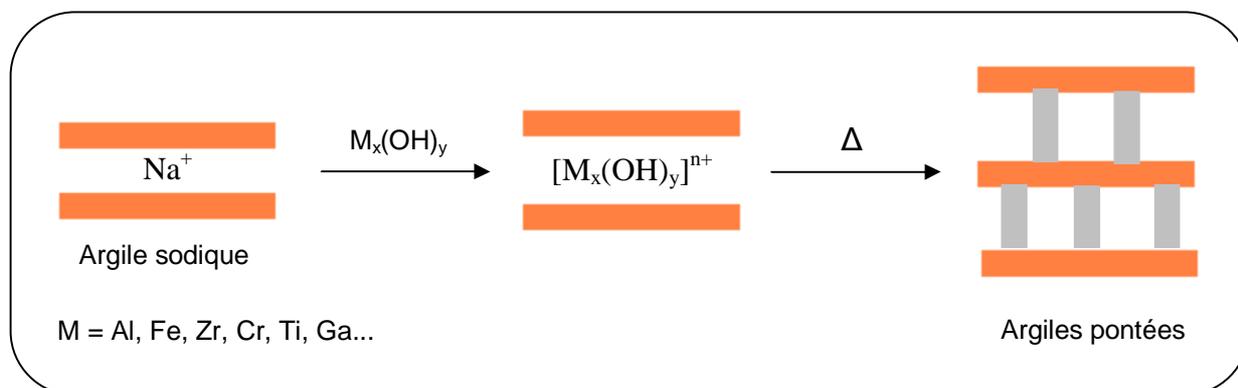


Figure I. 7 : Schéma simplifié de la synthèse des argiles pontées

Ce type de modification a permis l'élaboration de nouvelles classes de catalyseurs hétérogènes avec des pores souvent plus grands que ceux des zéolithes (Itaya 1985), utilisés dans un large éventail de réactions de catalyse tels que le craquage (Brandt 1997, Gonzalez 1999), l'alkylation (Vaugan 1981), la conversion du méthanol (Occelli 1985, Hashimoto 1996), l'hydrotraitement (Shabtai 1986), et autres (Figueras 1988, Gil 2000, Lambert 1997).

#### IV.3.2. Adsorption de cations métalliques

Grâce à leur propriété d'échange cationique et à leur grande surface spécifique, les argiles échangent leurs cations avec ceux d'une solution dans laquelle elles sont dispersées. Cette adsorption est un phénomène physique, réversible qui résulte de l'attraction entre les surfaces négatives de l'adsorbant et les cations du soluté. Elle est donc influencée par les différentes propriétés des phyllosilicates, telles la CEC, la surface spécifique et la densité de charges (Vega 2004). De ce fait, les argiles constituent des pièges à cations polluants, cuivre, zinc, ou métaux lourds (Dias Filho 2006). et trouve leurs applications dans l'élimination des ions métalliques à partir d'effluents divers, tels les eaux industrielles et de traitement, les eaux usées (Das 1992, Álvarez-Ayuso 2003, Yavuz 2003). Rappelons que ceci est une conséquence des substitutions isomorphiques non stœchiométriques se produisant naturellement dans les sites tétraédriques et

octaédriques du minéral. L'adsorption se fait alors selon divers processus plus ou moins intenses : les liaisons hydrogène, les interactions ion-dipole, les liaisons de coordination, les réactions acido-basiques, les phénomènes de transfert de charges et les forces de Van der Waals (Weiss 1963, Theng 1974, Lagaly 1984, Yariv 2002).

Deux types d'adsorptions d'ions de métaux lourds par montmorillonite sont admis : Une forme réversible désorbée par simple addition d'ions en compétition, et une autre forme nécessitant de faibles valeurs de pH (voisin de 1) pour relarguer les ions adsorbés car, étant considérés comme liés au réseau cristallin.

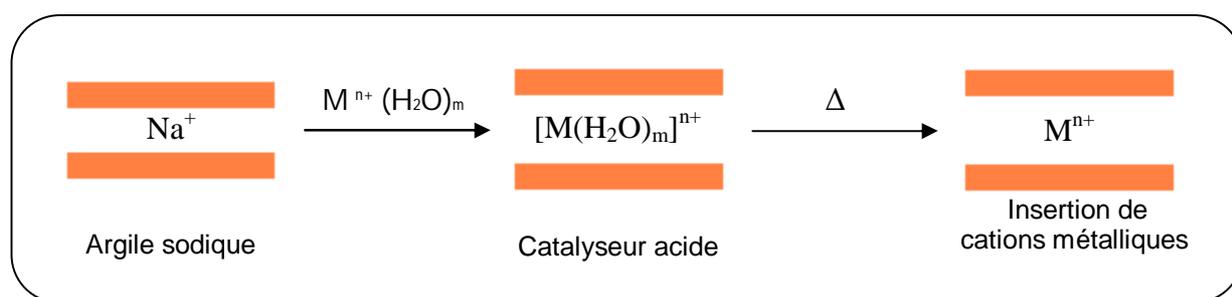


Figure I. 8 : Protocole d'insertion de cations métallique dans la montmorillonite

Dans une étude approfondie sur l'insertion, dans la montmorillonite- $\text{Na}^+$ , de cations métalliques bivalents ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ), il a été constaté (Maes 1975) que les isothermes d'adsorption correspondant à la réaction réversible ci-dessous étaient pratiquement identiques pour cinq cations de métalliques en question:



Il a également été montré (Abollino 2008) que l'adsorption des cations,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sur la montmorillonite diminue avec la diminution du pH, et que leurs affinité envers la matrice minérale varie dans le sens croissant de ces six cations du plomb au nickel.

#### IV.3.3. Insertion d'un complexe métallique

Les complexes organométalliques cationiques sont soit intercalés par échange de cation, soit formés par complexation in situ dans l'espace interfoliaire. Dans ce dernier cas, le cation métallique est échangé en premier lieu avec les cations compensateurs, puis vient l'insertion du ligand neutre. Dans ce contexte, notons les travaux réalisés par l'équipe de Freire (Kuzniarska-Biernacka et Freire 2004, Cardoso et Freire 2005a et 2005b) qui ont échangé les cations

interfoliaires par le cation  $Mn^{2+}$ , et procédé ensuite à sa complexation en insérant le ligand neutre du type salicyladehyde ethylènediamine (*salen*) :

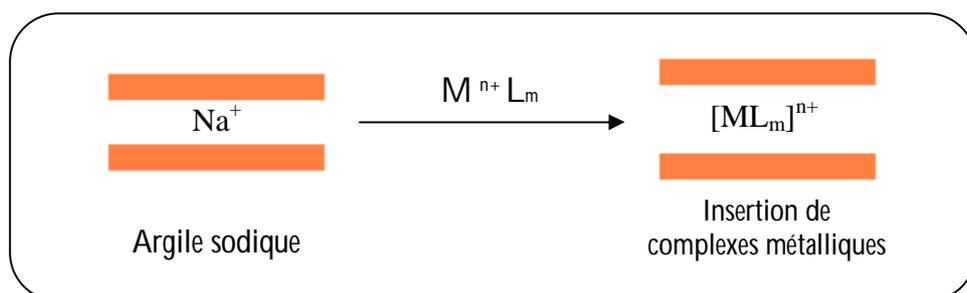


Figure I. 9 : Insertion directe de complexes dans la montmorillonite

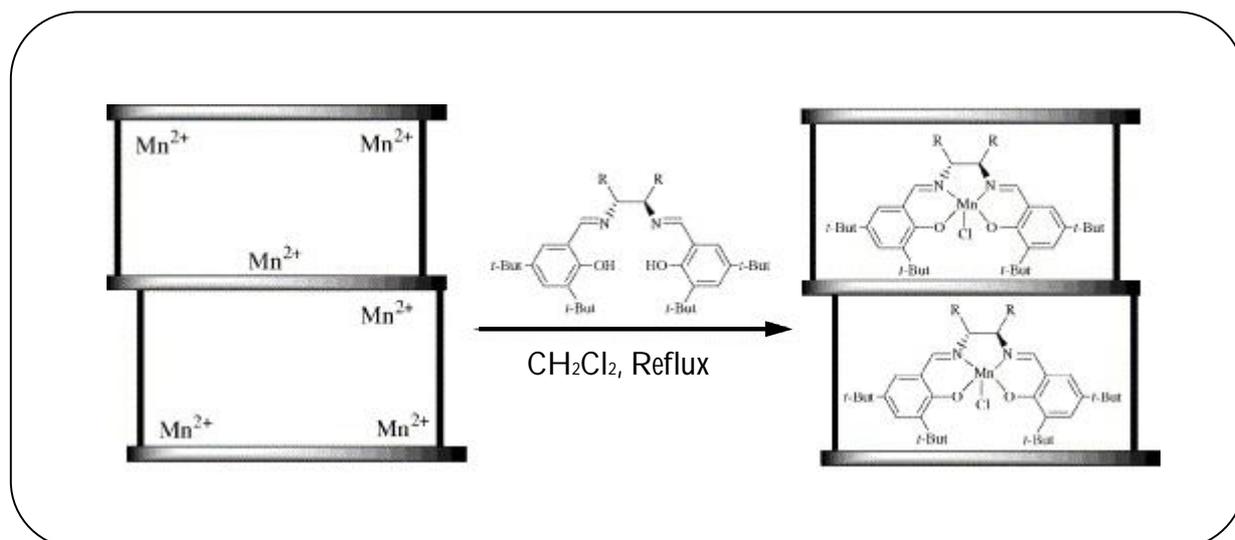


Figure I. 10 : Insertion d'un cation et complexation in situ dans la montmorillonite (Cardoso 2005a-b)

Les premières études sur la fixation des complexes porphyriniques sur la montmorillonite ont été développées en 1977 et elles étaient basées sur l'adsorption des molécules d'hémine, de protoporphyrine et d'hématoporphyrine depuis une solution aqueuse (Kosiur 1977).

Les complexes de manganèse avec des ligands du type base de Schiff, longuement étudiés en catalyse d'oxydation (Srinivasan-Kochi 1986, Zhang-Jacobsen 1990, Irie-Katsuki 1990), ont fait l'objet d'immobilisation entre les feuillets de la montmorillonite (Fig. I.11). Le complexe,

porté à reflux avec une suspension d'argile dans le N,N-diméthylformamide pendant 30 heures, a été intercalé avec succès dans la matrice minérale.

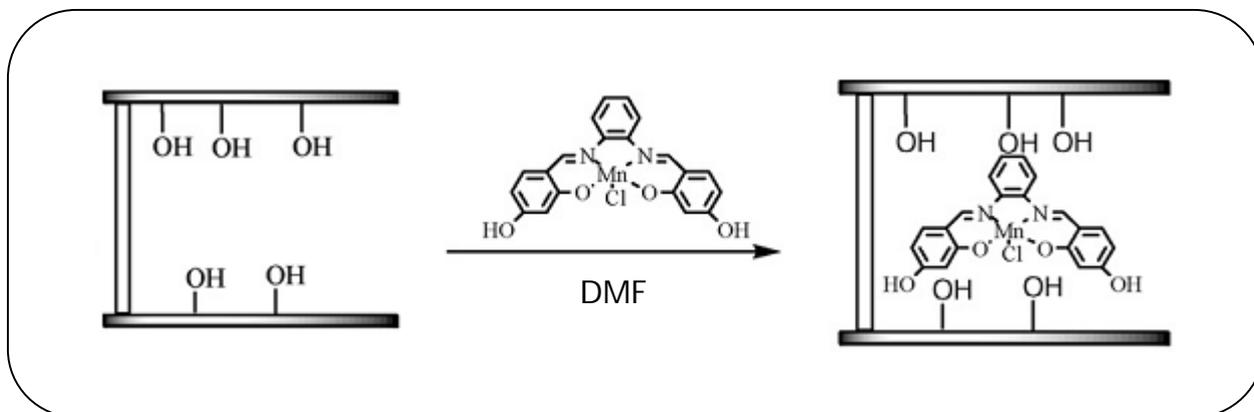


Figure I. 11 : Insertion directe d'un complexe de manganèse dans la montmorillonite (Kuzniarska-Biernacka 2007)

#### IV.3.4. Greffage par des organosilanes

Cette technique d'accroche est basée sur la formation de liaisons covalentes entre les silanols de surface (Si-OH) et des silanes de type organosilanes  $\text{SiR}(\text{OR}')_3$ , et leurs dérivés.

L'idée de la conception de matériaux organo-inorganiques, fonctionnalisés et nanostructurés, a d'abord été initiée sur des smectites durant les années 1930 (Giesecking 1939 et Hendricks 1941). Mais il a fallu attendre les années 70 pour voir les premiers organochlorosilanes greffés sur la surface des silicates (Ruiz-Hitzky 1976).

Le greffage implique la création d'une liaison covalente Si-O, c'est donc une réaction irréversible et la libération de l'entité organique greffée n'est pas envisageable. Le mécanisme de greffage (Fig.I.12) passe d'abord par les silanes qui, une fois devenus silanols après hydrolyse, peuvent réagir avec les groupements hydroxyles de l'argile pour former des liaisons siloxanes (Si-O). Les groupements hydroxyles les plus accessibles de la montmorillonite se situent sur les bords des feuillets. Ces mêmes groupements résultent de l'hydroxylation de liaisons rompues du cristal de l'aluminosilicate.

Cette modification accentue le caractère hydrophobe de l'argile (Lagaly 2006) et améliore les propriétés optique, thermique (Yei 2005), rhéologique et mécanique (Fornes 2002) du

matériau obtenu. Une augmentation de l'espace basal de l'argile confirme le greffage dans l'espace interfoliaire (Isoda 2000, Shimojima 2001, Park 2004).

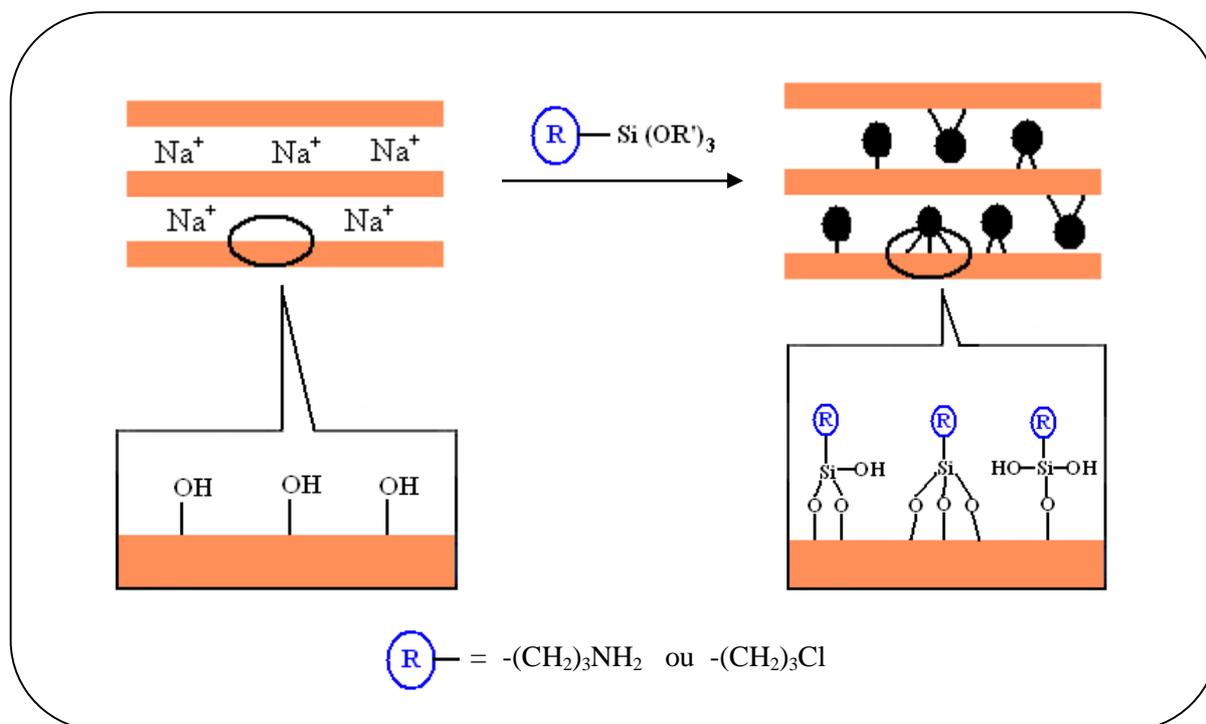


Figure I. 12 : Pré-fonctionnalisation des silanols de surface par greffage d'organosilanes

Une suspension d'argile est portée à reflux pendant 24 heures dans du toluène contenant le 3-aminopropyltriéthoxysilane. La montmorillonite ainsi fonctionnalisée est dispersée dans une solution de chlorure cyanurique, qui permettra dans une dernière étape d'accrocher d'une façon irréversible le catalyseur selon le schéma réactionnel suivant (Fig.I.13) :

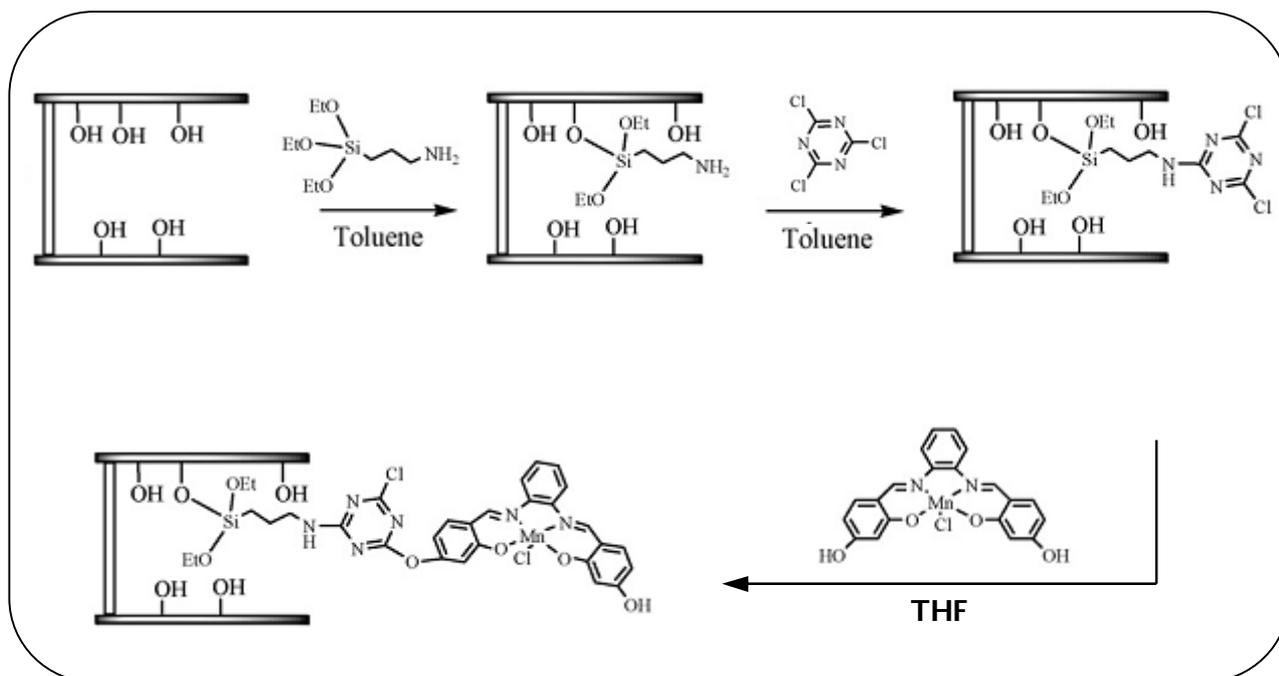


Figure I. 13 : Fixation d'un complexe de manganèse par greffage covalent sur la montmorillonite (Kuzniarska-Biernacka 2007)

#### IV.3.5. Les composites, les nanocomposites

Un matériau composite est constitué de plusieurs composants élémentaires, dont l'association confère un ensemble de propriétés qu'aucun des composants, pris séparément, ne possède. La différence avec un matériau traditionnel, réside dans le gain de masse appréciable obtenu pour des propriétés similaires. Un matériau composite est constitué de deux phases :

- La matrice (organique, céramique, métallique...)
- Le renfort ou la charge (argile...)

À l'échelle nanométrique, les composites, appelés nanocomposites, révèlent de nouvelles propriétés spécifiques imputables à la taille de leurs constituants (matrice ou renfort).

L'amélioration des propriétés barrières (barrières mécaniques, barrières à l'eau, aux gaz, au feu) des matériaux polymères présente un enjeu considérable aux vues de l'omniprésence de ces matériaux dans notre environnement (Yang 1999, Gorrasi 2003, Lai 2007, Villaluenga 2007, Golebiewski 2008, Passaglia 2008, Paul 2008). Dans ce contexte, l'utilisation de nanocomposites polymère-argile suscite un intérêt grandissant qui rend ce domaine d'étude dynamique et en perpétuelle évolution (Fig.I.14).

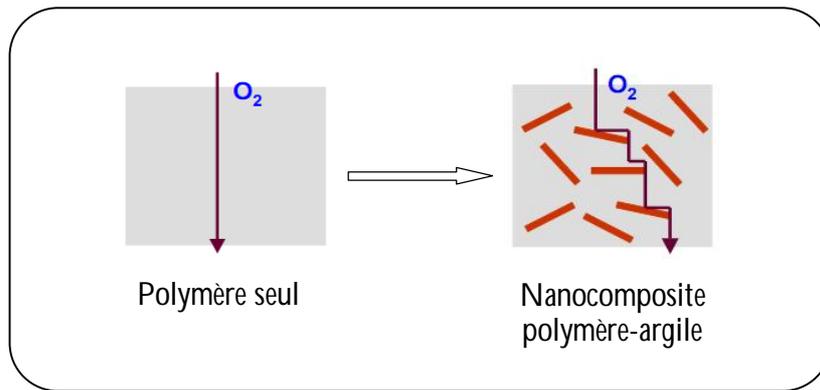


Figure I. 14 : Illustration des propriétés barrière (à oxygène) des nanocomposites polymère-argile. (Lebeau)

Actuellement, les processus de mise en forme des nanocomposites à matrice organique (polymère) sont largement maîtrisés et peu coûteux comparativement à leurs homologues à matrice céramique et métallique. Seulement le mélange de polymère à l'état fondu et d'argile solide ne peut pas former spontanément un nanocomposite (Vaia 1993).

#### IV.3.5.1. Les méthodes de préparation des nanocomposites polymère-argile

Une étape préliminaire, commune à toutes les méthodes, qui consiste à préparer la matrice à ce type de modification est indispensable. Il s'agit de modifier les surfaces de l'argile pour les rendre compatibles avec les polymères. Ceci revient à provoquer une altération de la polarité de l'argile par échange de cations dans l'espace interfoliaire. L'insertion d'un cation de grande taille, écarte les feuillets et augmente le caractère hydrophobe de l'argile.

Pour la préparation des nanocomposites, il existe deux méthodes conventionnelles qui se distinguent par les réactifs et le procédé utilisé :

- (i) le polymère est dissout dans un solvant (polaire), la solution est rajoutée à la solution contenant les particules d'argile dispersées. L'intercalation se fait alors par adsorption (Fig.I.15).

Pour le système intercalé, l'expansion finie des feuillets de l'argile organophile dans la matrice polymère donne une nouvelle réflexion basale  $d_{001}$  plus grande que celle de l'argile organophile. Évidemment, plus le pic est fin, plus le système est ordonné. En revanche pour les systèmes exfoliés, la délamination des feuillets de l'argile organophile dans une matrice polymère entraîne la disparition du pic de réflexion basale  $d_{001}$  de l'argile.

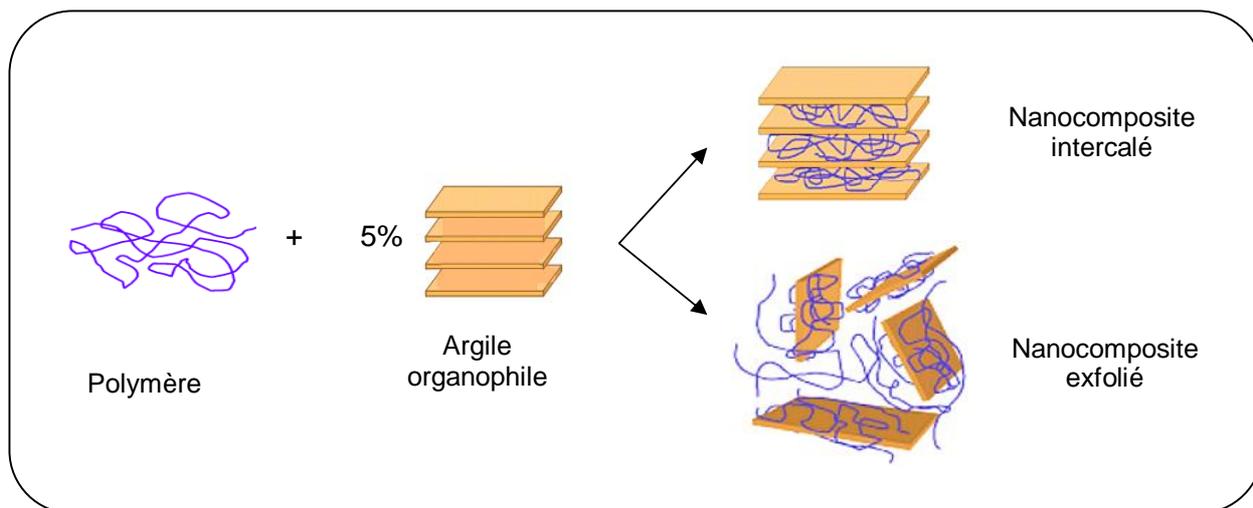


Figure. I. 15 : Procédure d'accès aux nanocomposites polymère-argile

(ii) La polymérisation in situ (Fig.I.16). d'un monomère préalablement intercalé entre les feuillets de l'argile. La polymérisation est provoquée par différentes techniques possibles (électrochimique, UV, chauffage...).

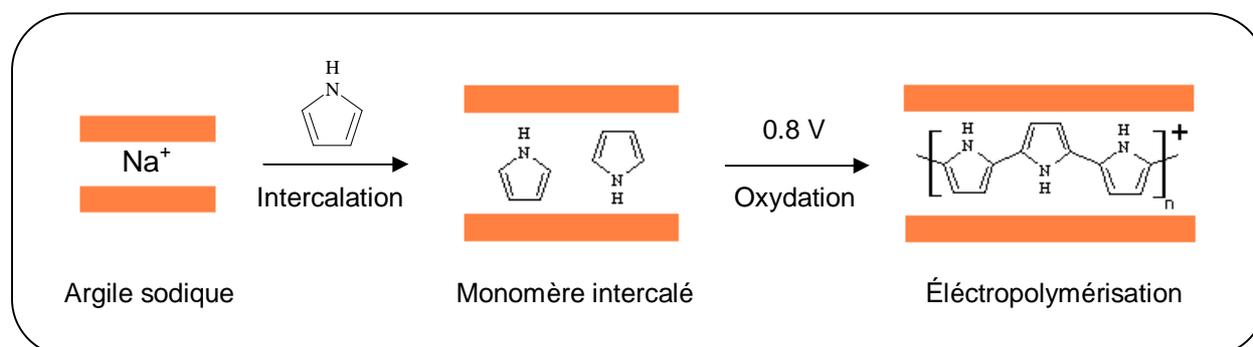


Figure I. 16 : Exemple d'une polymérisation électrochimique: cas du polypyrrole

Il existe une troisième technique dite "intercalation à l'état fondu" pour préparer le nanocomposite. Dans ce procédé, le nanocomposite est obtenu en malaxant l'argile (modifiée ou pas) avec le polymère à l'état fondu.

La première application industrielle des nanocomposites polymère-argile était l'organomontmorillonite-nylon des laboratoires de recherche de Toyota dans les années 1990 (Fukushima 1987). Pour leurs différentes propriétés, ces nanomatériaux peuvent trouver leurs

applications dans des domaines aussi vastes que variés (Carrado 2007, Pinnavaia 2001) tels que :

- pour leurs propriétés mécaniques et structurales : l'industrie automobile...
- propriétés barrière : l'industrie du câble, des bouteilles, les films d'emballages...
- pour leurs propriétés physiques et optiques : l'industrie électronique, batteries...

La transition vers la commercialisation s'amorce et a besoin de s'inspirer de modèles et de succès concrets. L'émergence des premières applications des nanocomposites pourrait ainsi tracer la voie pour d'autres domaines des nanosciences.

## **V. Conclusion**

Nous venons de voir comment la montmorillonite peut permettre de valoriser tous les types de composés en les protégeant, en les renforçant ou en leur apportant des propriétés spécifiques. Cette valorisation est étroitement liée à l'adhésion et à la distribution du produit (catalyseur, polymère...) dans la montmorillonite. Ces paramètres varient en fonction d'une multitude de sous facteurs impliquant les différentes interactions que sont la texture de la montmorillonite à l'état naturel (origine/composition), la nature de l'ion organique qui est substitué aux cations inorganiques, ou la nature du composé qui est incorporé...

## Bibliographie du Chapitre I

- Abollino O., Giacomino A., Malandrino M. et Mentasti E.; *Applied Clay Science*, 38, p. 227-236 (2008).
- Ahmeda O. S. et Dipak Kumar Dutta ; *Thermochimica Acta*, 395, p. 209-216 (2003).
- Álvarez-Ayuso E. et Garcia-Sánchez A. ; *Environ. Technol.*, 24, p. 615-625 (2003).
- Ammann A. A., Hoehn E et Koch S ; *Water Research*, 37, p. 1143-1153 (2003).
- Bailey S. W.; *Clays and Clay Minerals*, 28, p. 73-78 (1980).
- Bailey S. W.; Hydrous phyllosilicates introduction. In: *Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas)*, Bailey S.W. Ed. *Rev. Mineral., Mineralogical Society of America*, 19, p. 1-8 (1988).
- Bailey S. W.; *Mineralogical Society of America*, 19, Chap 13, Ed. Paul H. Ribbes, (1991).
- Baldehyrou-Bailly A.; Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg (2003).
- Bard A. J. et Faulkner L. R. ; *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*, 2<sup>nd</sup> Ed. Wiley & Sons Inc. (2001).
- Barrer R. M. et MacLeod D. M.; *Trans. Faraday Soc.*, 51, p. 1290 (1955).
- Bedioui F.; Voltampérométrie. Perfectionnement des techniques, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation*, P 2 128.
- Bergaya F. et Van Damme H.; *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 46, p. 349 (1982).
- Bergaya F. et Vayer M.; *Applied Clay Science*, Vol. 12, Issue 3, p. 275-280 (1997).
- Bergaya F., Lagaly G. et Vayer M.; *Science*, 12, p. 979-1001 (2006).
- Boyd S. A. et Mortland M.M.; *Experientia* 12, pp. 1564-1566 (1985).
- Boyd S. A. et Mortland M.M.; *J. Mol. Cat.* 34, pp. 1-8 (1986).
- Bradley S. M. et Kydd R. A.; *J. Catal.*, 141, p. 239-249 (1993).
- Brandt K. B. et Kydd R. A.; *Appl. Catal. A: General*, 165, p. 327-333 (1997).
- Brindley G. W.; *Clays and Clay Minerals* 14, p. 27-34 (1966).
- Brindley G. W. et Sempels R. E.; *Clay Min.*, 23, p. 229-237 (1977).
- Bruggenwert M. G. M. et Kamphorst A.; *Survey of Experimental Information on Cation Exchange in Soil Systems. Developments in Soil Science* 2, p. 141-203 (1979).
- Brunel D.; *Microporous Mesoporous Mater.*, 27, p. 329 (1999).
- Brunel D., Bellocq N., Sutra P., Cauvel A., Lasperas M., Moreau P., Di Renzo F., Galarneau A. et Fajula F. ; *Coord. Chem. Rev.*, 180, p. 1085 (1998).
- Brunel D., Blanc A. C., Galarneau A et Fajula F ; *Catal. Today*, 73, p. 139 (2002).
- Brunel D., Cauvel A., Fajula F. et Di Renzo F. ; *Zeolites*, 97, p. 173 (1995).
- Cady S. S. et Pinnavaia T. J. ; *Inorg. Chem.*, 17, p. 1501 (1978).
- Caillère S., Hénin S. et Rautureau M. ; "Minéralogie des argiles", Ed. Masson, Tomes 1 et 2, p. 184-189 (1982).
- Callaghan I. C. et Ottewill R. H.; "Interparticle forces in montmorillonite gels" *Faraday Discussions of the Chemical Society* 57, p. 110-118 (1974).

- Calvet R.; Thèse de l'Université Paris VI (1972).
- Canizares P., Valverde J. L., Sun Kou M. R. et Molina C. B. ; *Microporous Mesoporous Mater.*, 29, p. 267-281 (1999).
- Cardoso B., Pires J., Carvalho A. P., Carvalho M. B., Kuźniarska-Biernacka I, Silva A. R., Freire C. et de Castro B. ; *Eur. J. Inorg. Chem.*, 837 (2005a).
- Cardoso B., Pires J., Carvalho A. P., Kuźniarska-Biernacka I., Silva A. R., de Castro B. et Freire C.; *Micropor. Mesopor. Mater.*, 86, p. 295 (2005b).
- Carrado K. C. et Bergaya F.; *Clay Polymer Nanocomposites*, CMS Workshop Lecture Series, vol. 14, The Clay Minerals Society, p. 276 (2007).
- Chatterjee A, Iwasaki T., Ebina T. et Miyamoto A.; *Computational Materials Science*, 14, p. 119-124 (1999).
- Ching S., Dudek R. et Tabet E.; *Journal of Chemical Education*, 71 (7), p. 602, juillet 1994.
- Das N. C. et Bandyopadhyay M.; *Water Environ. Res.*, 64, p. 852-857 (1992).
- De Vos D. E., Dams M, Sels B. F. et Jacobs P. A. ; *Chem. Rev.*, 102, p. 3615 (2002).
- Decarreau A. ; *Matériaux argileux, structure, propriétés et applications*, Ed. GFA. p. 586 (1990).
- Deer W. A., Howie R. A. et Zussman J.; *Rock forming Minerals*, Vol. 3, Longmans, New York, (1965).
- Delville A ; *Langmuir*, 8, p. 1796-1805 (1992).
- Degens E. T., Matheja J. et Jackson T. A.; (1970) *Nature*, 227, pp. 492-493 (1970).
- Dias Filho N. L et do Carmo D. R ; *Talanta*, 68, p. 919-927 (2006).
- Didier G.; Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon (1972).
- Eslinger E. et Pevear D. ; *Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineer. Society of Economie Paleontologists and Mineralogists*, Short courses notes, 22 p. 405, Tulsa (1988).
- Figueras F ; *Catal. Rev., Sci. Eng.*, 30, p. 457-499 (1988).
- Fornes T D, Yoon P J et Hunter D L ; *Polymer*, 43, p. 5915-5933 (2002).
- Fripiat J., Cases J., François M. et Letellier M. ; *Journal of Colloid and Interface Science*, 89(2), p. 378-400 (1982).
- Fukushima Y. et Inagaki S. ; *Journal of Inclusion Phenomena*, 5, p. 473 (1987).
- Gaillon L.; Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1993).
- Gieseking J. E. ; *Soil Science*, 47, p. 1-14 (1939).
- Gil A., Gandia L. M. et Vicente M. A. ; *Catal. Rev., Sci. Eng.*, 42, p. 145-212 (2000).
- Golebiewski J., Rozanski A., Dzwonkowski J. et Galeski A. ; *Eur. Polym. J.*, 44, p. 270 (2008).
- Gonzalez F., Pesquera C., Benito I., Herrero E., Poncio C. et Casuscelli S. ; *Appl. Catal., A: General*, 181, p. 71-79 (1999).
- Gorrasi G., Tortora M., Vittoria V., Pollet E., Lepoittevin B., Alexandre M. et Dubois P. ; *Polymer*, 44, p. 2271 (2003).
- Greene-Kelly R. ; *The montmorillonite minerals (smectites)*, Chap. 5, p. 140, *The Differential Thermal Investigation of Clays*, Mineral Soc, London (1957).
- Gupta G. C. et Malik W. U. ; *Amer. Mineral.*, 54, p. 1625-1634 (1969c).

- Gupta G. C. et Malik W. U ; *Clays & Clay Minerals*, 17, p. 233-239 (1969a).
- Gupta G. C. et Malik W. U. ; *Clays & Clay Minerals*, 17, p. 331-338 (1969b).
- Güven N.; *Reviews in Mineralogy.*, Vol. 19 : *Hydrous Phyllosilicates*, Bailey, S. W., Ed. Mineralogical Society of America, Washington, p. 497-510 (1988).
- Hashem Ji H., Fried M. et Dolbow E. ; *International Journal of Solids and Structures*, 43, p. 1878-1907 (2006).
- Hashimoto K., Hanada K., Minami Y. et Kera Y. ; *Appl. Catal. A: General*, 141, p. 57-69 (1996).
- Hendricks S. B. ; *J. Phy. Chem. A*, 45, p. 65-81(1941).
- Hower J. et Mowatt T. C. ; *American Mineralogist*, 51, p. 825-854 (1966).
- Hsu P. H.; *Clays & Clay Minerals*, 16, p. 303-311 (1968).
- Irie R., Nodda K., Ito Y. et Katsuki T.; *Tetrahedron Lett.*, 31, p. 7345-7348 (1990).
- Isoda K. et Kuroda K. ; *Chem. Mater.*, 12, p. 1702 (2000).
- Itaya K. et Bard A. J.; *J. Phy. Chem.*, 89, p. 5565-5568 (1985).
- Jozja N.; Thèse de doctorat, Université d'Orléans (2003).
- Kosiur D. R.; *Clays & Clay Minerals*, 25, p. 365 (1977).
- Kuzniarska-Biernacka I., Silva A. R., Carvalho A. P., Pires J. et Freire C.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 278 p. 82-91 (2007).
- Kuźniarska-Biernacka I., Silva A.-R., Ferreira R., Carvalho A. P., Pires J., Carvalho M. B., Freire C. et de Castro B. ; *New J. Chem.*, 28, p. 853 (2004).
- Lagaly G.; *Clay-organic interactions. Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 311, p. 315-332 (1984).
- Lagaly G., Ogawa M. et Dekany I. ; *Developments in Clay Science*, Vol. 1, Chap. 7.3, Ed. Bergaya-Theng-Lagaly, (2006).
- Lahav N. et Shani U. ; *Clays and Clay Minerals*, 26, N°2, p. 107-115 (1978).
- Lai M. C., Chang K. C., Yeh J. M., Liou S. J., Hsieh M. F. et Chang H. S. ; *Eur. Polym. J.*, 43, p. 4219 (2007).
- Lambert J. F. et Poncelet G. ; *Top. Catal.*, 4, p. 43-56 (1997).
- Le Pluart L.; Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon (2002).
- Lebeau B.; *Généralités sur les matériaux poreux, intérêt, mise en œuvre et applications (LMPC) UMR- UHA-ENSCMu, Mulhouse.*
- Levêque D. ; *Géologie Appliquée au Génie Civil, au Génie Nucléaire et à l'Environnement*, Ed. Lavoisier tec & do., Paris (1984).
- Luckham P. F. et Rossi S. ; *Adv. Colloid Interface Sci.*, 82, p. 43-92 (1999).
- Maes A., Peigneur P. et Cremers A. ; *Thermodynamics of transition metal ion exchange in montmorillonite: Proc. Int. Clay Conf. Mexico City*, p. 319-329 (1975).
- Maes N., Heylen I., Cool P. et Vansant E. F. ; *Appl. Clay Sci.*, 12, p. 43-60 (1997).
- Marry V.; Thèse de l'Université Paris VI (2002).
- Mauduyt; *Bull. Soc. Geol. France, série 2*, 4, p.168 (1847).

- McKenzie, R. C. ; "The classification of soil silicates and oxydes" in "Soil Components (Inorganic Components)". Giesecking J. E., Ed. Springer-Verlag, vol. 2, New York, Berlin, Heidelberg, p. 1-25 (1975).
- McLaren A. D., Peterson G. H. et Barshad I.; Soil Sci. Soc. Am. Proc. 22, pp. 239-244 (1958).
- McLaren A. D., Peterson G. H.; Nature 192, pp. 960-961 (1961).
- Mendelovici E., Yariv S. et Vilallba R. ; Israel Journal of chemistry, 22, p. 247-252 (1982).
- Mendelovici E., Yariv S. et Vilallba R. ; Clay Mineralogy, 14, p. 323-331 (1979a).
- Mendelovici E., Yariv S. et Villalba R. ; Clays and Clay Minerals, 27, p. 368-372 (1979b).
- Meunier A.; Clay Minerals, 41, N° 2, p. 551-566 (2006).
- Millot G.; « Argiles et minéraux argileux », Encyclopédie Universalis, p. 929-934 (2002).
- Morel R.; Les sols cultivés. Ed. Lavoisier, Paris (1996).
- Moreno S., Gutierrez E., Alvarez A., Papayanakos N. G. et Poncelet G. ; Appl. Catal. A: General, 165, p. 103-114 (1997).
- Morikawa Y.; Adv. In Catal., 39, p 303-327 (1993).
- Newman A.C.D.; The chemical constitution of clays. In: Chemistry of clays and clay minerals, Newman A.C.D., Ed. Mineralogical Society Monograph, 6, p. 1-128 (1987).
- Occelli M. L. et Tindwa R. M. ; Clays Clay Miner., 31, p. 22-28 (1983).
- Occelli M. L., Hsu J. T. et Galya L. G. ; J. Mol. Catal., A., 33, p. 371 (1985).
- Park K. W., Jeong S. Y. et Kwon O. Y. ; Appl. Clay Sci., 27, p. 21 (2004).
- Passaglia E., Bertoldo M., Ceriegi S., Sulcis R., Narducci P. et Conzatti L. ; J. Nanosci. Nanotechnol., 8, p. 1690 (2008).
- Paul D. R. et Robeson L. M ; Polymer, 49, p. 3187 (2008).
- Pelletier M.; Thèse de l'Université de Nancy (1999).
- Pinnavaia T. J. et Mortland M. M.; J. Phys. Chem. 75, p. 3957 (1971).
- Pinnavaia T. J. ; Science, 220, p. 365-371 (1983).
- Pinnavaia T. J. et Beall G. W. ; Polymer-Clay Nanocomposites, Wiley Series in Polymer Science, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, p. 370 (2001).
- Rinnert E. ; Thèse de l'Université Nancy (2004).
- Ross C. S. et Hendricks S. B. ; US Geological Survey, 205-B, p. 23-79 (1945).
- Ruiz-Hitzky E. et Fripiat J. J. ; Clays & Clay Minerals, 24, p. 25-30 (1976).
- Salles F. ; "Séquence d'hydratation multi-échelle. Détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques". Thèse de l'Université de Paris VI (2006).
- Santos M. R., Diek A, Roegiers J. C. et Fantoura A. B. ; Investigation of the effects of sample handling procedures on shale properties, p. 951-958, Rock Mechanics, Ed. Hassan & Mitri (1996).
- Shabtai J. et Fijal J. ; Class of hydroprocessing catalysts and preparation methods, US patent 4.579.832 (1986).
- Shimajima A., Mochizuki D et Kuroda K; Chem. Mater., 13, p. 3603 (2001).
- Srinivasan K., Michaud P. et Kochi J. K. ; J. Am. Chem. Soc., 108, p. 2309-2320 (1986).

Storaro L., Lenarda M. et Rinaldi A.; *Microporous Mesoporous Mater.*, 6, p 55-63 (1996).

Sun Kou M. R., Mendioroz S. et Guijarro M. I.; *Thermochim. Acta*, 323, p 145-157 (1998).

Sychev M., Rozwadowski M., Sommen A.P.B, de Beer V. H. J. et Van Santen R. A.; *Microporous Mesoporous Mater.*, 37, p 187-200 (2000).

Taguchi, A. et Schuth F. ; *Microporous Mesoporous Mater.*, 77, p. 1 (2005).

Theng B. K. G.; *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*, Ed. Adam Hilger, London (1974).

Thompson T. D. et Tsunashina A.; *Clays Clay Miner.* 21, pp. 351-361 (1973).

Unuabonah E. I., Olu-Owolabi B. L., Adebowale K. O. et Ofomaja A. E.; *Coll. Surf.: A Phys. Eng. Asp.*, 292, p. 202-211 (2007).

Vaia R. A., Ishii H. et Giannelis E. P.; *Chem. Mater.*, 5, p. 1694-1696 (1993).

Van Den Broek J. M. M. et Van Der Marel H. W. ; *Geoderma*, 2, p. 121-150 (1969).

Van Olphen H.; *J. Colloid Interf. Sci.*, 19, p. 313-322 (1964).

Van Olphen H.; *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed. Wiley, New York (1963).

Vaugan D. E. W., Lussier R. J. et Magee J. S.; *Stabilized pillared interlayered clays*. US patent 4.248.739 (1981).

Vega F. A., Covelo E. F., Andrade M. L. et Marcet P. ; *Analytica Chimica Acta*, 524, p. 141-150 (2004).

Viallis-Terrisse H. ; *Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne* (2000).

Villaluenga J. P. G., Khayet M., López-Manchado M. A., Valentin J. L., Seoane B. et Mengual J. I.; *Eur. Polym. J.*, 43, p. 1132 (2007).

Wakim J.; *Thèse doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris* (2005).

Weaver C. E. ; *Clays, Developments in Sedimentology*, 44, p. 819 (1989).

Weiss, A.; *Organische Derivate der glimmerartigen Schichtsilicate*. *Angewandte Chemie* 75, p. 113-122 (1963).

Wight A. P. et Davis M. E. ; *Chem. Rev.*, 102, p. 3589 (2002).

William J., Tilak D., Tennakoon B., Thomas J. M., Williamson L. J., Ballatine J. A. et Purnell J. H.; *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 92, pp. 27-41 (1983).

Yamanaka S. et Brindley G. W.; *Clays and Clay Minerals*, 26, p. 21-24. (1978).

Yang Y., Zhu Z., Yin J., Wang X. et Qi Z. ; *Polymer*, 40, p. 4407 (1999).

Yariv S. et Cross H.; *Organo-Clay Complexes and Interactions*. Ed. Marcel Dekker, New York (2002).

Yavuz Ö., Altunkaynak Y. et Güzel F.; *Water Res.* 37, p. 948-952 (2003).

Yei D. R., Kuo S. W. et Fu H. K.; *Polymer*, 46, p. 741-750 (2005).

Zhang W., Loebach J. L., Wilson S. R., Jacobsen E. N.; *J. Am. Chem. Soc.*, 112, p. 2801-2803 (1990).

Zvyagintsev G. D. et Velikanov L. L.; *Sov. Soil Sci.* 789-794 (1968).

## CHAPITRE II

# LES LIGANDS BASES DE SCHIFF ET LEURS COMPLEXES METALLIQUES

# I. Généralités sur les bases de Schiff et leurs complexes

## I. 1. Introduction

On trouve actuellement sur Internet plus de dix millions d'allocutions relatives au terme : 'bases de Schiff'. Ce sont des composés organiques, des imines N-substituées, qui doivent leur nom au chimiste allemand Hugo Schiff, auteur des premières travaux dès 1860 (Schiff 1864, Tidwell 2008). Toutefois, l'on constate que très peu d'intérêt est donné à ces bases de Schiff quant à leur utilisation en tant que telles; la raison serait, comme le décrit Gyo, liée à leurs deux propriétés à savoir leur insolubilité en milieu aqueux et leur instabilité en milieu acide (Gyo 2008). Mais, paradoxalement, ce sont ces deux caractéristiques qui ont rendu possibles certaines applications des bases de Schiff.

Dans ce contexte, rappelons l'utilisation des bases de Schiff comme inhibiteurs de corrosion (Gomma 1995, Agrawal 2004, Yurt 2006, Li 1999, Quan 2002, Shah 2011 et Desai 1986). La protection étant assurée par des particules (bases de Schiff) déposées en monocouche sur les surfaces d'aluminium, de cuivre, de zinc ou d'acier à protéger. Autre conséquence de l'instabilité et de l'hydrolyse des bases de Schiff, leur utilisation comme indicateurs d'acidité et de basicité (Khalil 2009). En outre, d'autres travaux évoquent l'utilisation de ces composés comme capteurs potentiométriques (dans des électrodes indicatrices d'ions). En effet, des études concluantes de sélectivité et de sensibilité ont été menées vis-à-vis de quelques cations métalliques tels que  $\text{Ag}^{2+}$  (Mahajan 2003),  $\text{Al}^{3+}$  (Abbaspour 2002),  $\text{Co}^{2+}$  (Gupta 2006a),  $\text{Cu}^{2+}$  (Gupta 2005, Oshima 2002),  $\text{Gd}^{3+}$  (Ganjali 2003a),  $\text{Hg}^{2+}$  (Mashhadizadeh 2003a),  $\text{Ni}^{2+}$  (Jain 2005),  $\text{Pb}^{2+}$  (Jeong 2005),  $\text{Y}^{3+}$  (Ganjali 2003b) et  $\text{Zn}^{2+}$ . (Gupta 2006b)

En revanche, et à cause de leur bon pouvoir chelatant, les bases de Schiff connaissent un essor considérable en chimie de coordination de telle sorte qu'elles sont devenues des ligands typiques pour de nombreux métaux de transition. En plus de leur activité catalytique prouvée, un grand nombre de complexes de métaux avec des ligands type bases de Schiff deviennent particulièrement très étudiés en raison de leur activité biologique incluant leurs propriétés anti-tumorale, antibactérienne, fongicides et anti-cancérigène (Kannan 2006, Prabhakaran 2006, Refat 2007 et Chitrapriya 2008).

En effet ces composés sont capables de complexer et de stabiliser un ou plusieurs cations métalliques à la fois et ce, avec les différents états d'oxydation y afférents. Dans le ligand *salen* par exemple, la déprotonation des deux fonctions phénol fournit une double charge négative qui, avec des cations doublement chargés, permet d'obtenir des complexes neutres. Ces ligands mettent alors en évidence toutes les performances analytiques et catalytiques des métaux ainsi complexés.

## I. 2. Définition et nomenclature des bases de Schiff

Une base de Schiff est un composé contenant une fonction imine, et dans lequel l'atome d'azote est lié à un groupe aryle ou alkyle stabilisateur. Ces composés doivent leur appellation à Hugo Schiff. Le caractère nucléophile du doublet libre de l'atome d'azote rend ces imines synonymes de bases selon Lewis. La même molécule peut renfermer un ou plusieurs atomes donneurs, pouvant être identiques ou mixtes (N et O par exemple). Les bases de Schiff résultantes (dites monodentates ou polydentates) sont très importantes en chimie de coordination, car dotées d'un grand pouvoir chélatant.

La nomenclature des bases de Schiff est communément basée sur l'abréviation des noms de leurs composés réactifs précurseurs. Ainsi, la plus connue des bases de Schiff, celle issue du salicylaldéhyde et de l'éthylène diamine, renfermant deux fonctions imines est appelée N,N'-bis(salicylidène) éthylènediamine devient  $H_2\text{salen}$  alors que la N,N'-bis(acétylacétone) éthylènediamine devient  $H_2\text{acacen}$ . Des aménagements fonctionnels peuvent être réalisés au niveau du noyau aromatique. Dans ce cas, la nomenclature est obtenue en ajoutant au composé de référence (exemple salen) le nom et la position des substituants. La nomenclature intègre une fraction du nom du "pont" Z lorsque la substitution touche la fraction éthylènediamine.

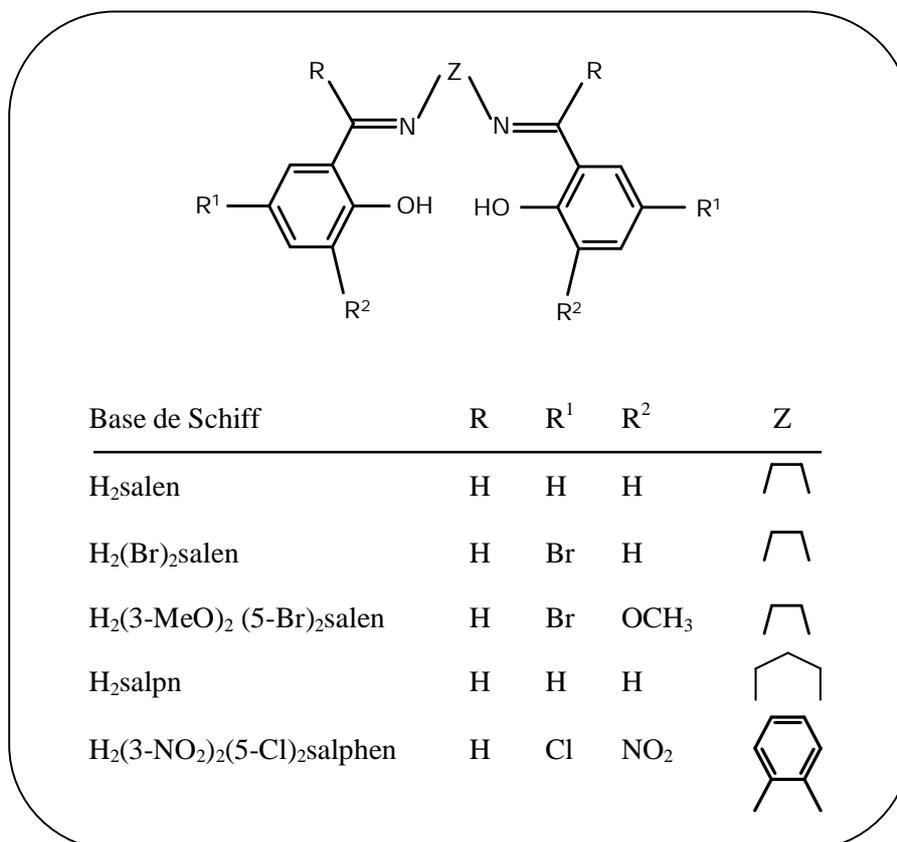


Figure II. 1 : Nomenclature de quelques bases de Schiff dérivées de  $H_2\text{salen}$

### I. 3. Applications

Le domaine d'application le plus important pour les complexes bases de Schiff est probablement la catalyse, mais ces composés connaissent de nos jours des applications dans des domaines très variés tels que la biologie, la pharmacie, l'industrie technologique, etc...

#### I.3.1. *Électroluminescence et optique non linéaire*

Les complexes de bases de Schiff, en particulier ceux de Zn (II), sont maintenant utilisés comme matériaux électroluminescents (Yi 2004, Yu 2007). Le complexe de zinc à ligand N,N'-bis(2-hydroxy-1-naphtylidène)-3,6-dioxa-1,8-diaminooctane, utilisé en tant que couche électroluminescente, émet une lumière bleue avec un pic d'émission à 455 nm et une luminosité maximale de 650 cd m<sup>-2</sup>. Wei et al. ont préparé des complexes luminescents de zinc et de béryllium-bases de Schiff issues de calixarène (macrocycle à cavité) (Wei 2003). Ces complexes peuvent facilement former des films minces du fait de leur solubilité dans la plupart des solvants usuels. Des études sur les propriétés opto-électroniques sur le bis [salicylidène (4-diméthylamino) aniline] zinc (II) (Xie 2005), ont montré que ce complexe présente une très bonne émission de lumière et une bonne performance en matière de transport de charge dans les diodes émettrices de lumière organiques (OLED). Ces résultats expérimentaux sont en faveur d'une éventuelle application des complexes de base de Schiff en tant que les matériaux émettant dans les écrans plats couleurs.

Par ailleurs, nous avons remarqué que plusieurs équipes de chercheurs s'intéressent aux propriétés optiques non linéaires de complexes métalliques (Bourgault 1993, Kanis 1994, Di Bella 1994 et 2001, Lacroix 2001, Powell 2004, Coe 2003, 2005a et 2005b). Citons notamment les résultats rapportés par l'équipe de Di Bella (Di Bella 1995, 1996 et 1997), sur les bonnes propriétés optiques non linéaires de second ordre que présentent les complexes bases de Schiff à ligand bis (salicylaldiminato). Rappelons que l'optique non linéaire est l'ensemble des phénomènes qui résultent de la non-linéarité de la réponse d'un milieu matériel à l'action d'une onde électromagnétique du domaine optique. L'invention du *laser* en est une conséquence.

#### I.3.2. *Détection électrochimiques*

Les bases de Schiff ont été utilisées comme supports dans la préparation de capteurs potentiométriques pour la détermination de cations et d'anions (Shamsipur 2001, Ganjali 2002, Mahajan 2003, Mashhadizadeh 2003b et 2003c, Sadeghi 2003, Singh 2004, Fakhari 2005, Jeong 2005 et Shamsipur 2005). Les complexes de ruthénium (III) base de Schiff ont été utilisés dans la fabrication de capteurs à membrane à base de PVC (Ganjali 2004). Avec une composition de 30% en PVC pour 5% en complexe de ruthénium (III) base de Schiff, ces capteurs affichent un

comportement quasi nernstien sur une large gamme de concentrations. Parce qu'ils présentent une forte sélectivité envers les ions chlorure, ces complexes ont été appliqués avec succès pour le dosage des chlorures dans des échantillons de sérum.

Gupta et coll. (Gupta 2009) ont élaboré un capteur potentiométrique pour la complexation de l'aluminium avec le N, N'-bis(salicylidène)-1,2-cyclohexanediamine qui, est préalablement fixé sur une matrice PVC. L'électrode peut être utilisée dans la gamme des pH de 2,0 à 9,0 et dans des mélanges allant jusqu'à 20% (v/v) en contenus non aqueux. Leurs essais pour la détermination directe de l'aluminium (III) dans des échantillons biologiques, industriels et environnementaux ont été très concluants. On note par ailleurs l'utilisation de la base de Schiff N,N',N'',N'''-tetraazadodecane-1,5,8,12-bis(salicylaldiminato) en tant que ionophore pour préparer des capteurs sélectifs. La grande sélectivité de ces capteurs a été mise en évidence pour le dosage potentiométrique des ions  $Mn^{2+}$  présents dans divers échantillons (Gupta 2007).

### *1.3.3. Chimie médicinale*

De nombreuses bases de Schiff interviennent dans la synthèse de certains composés médicinaux (Dao 2004, Patole 2006, Khan 2008 et Iqbal 2009) et, dans ce domaine, leur activité biologique est très souvent différente de celle de leurs complexes correspondants (Avaji 2009, Kulkarni 2009 et Puthilibai 2009).

Des complexes tétradentates de Cr (III), Fe (III) et Co (III) montrent une activité antimicrobienne modérée (Keskioglu 2008) par rapport aux antibiotiques standards (Katircioglu 2006). Des études comparatives ont montré que l'activité des complexes, issus des ligands tridentates formés par la condensation d'un dérivé aminé du thiophène avec l'aldéhyde salicylique, et ceux issus des dérivés de la vanilline et de l'acide DL- $\alpha$ -aminobutyrique, est plus élevée que celle de leurs bases libres (Daniel 2008 et Nair 2008). Le même constat a été fait pour plusieurs complexes mono ou binucléaires de métaux de transition avec des bases de Schiff dérivant du phenylaminoacetohydrazide et du dibenzoylméthane (El-Tabl 2008), et ceux dérivant des ligands triazoles et coumarines (Bagihalli 2008).

Dans ce cadre, plusieurs études sont menées pour expliquer l'origine des interactions entre les complexes bases de Schiff et les brins d'ADN. Les résultats seraient exploitables pour la conception rationnelle de médicaments et pour le développement de sondes chimiques sensibles pour l'ADN (Erkkila 1999, Tysoe 1999, Humphreys 2002 et Hackl 2004).

### *I.3.4. La catalyse chimique*

Dans le domaine de la catalyse chimique homogène, le développement de catalyseurs non porphyriniques, modèles du cytochrome P-450, a mis au jour un grand nombre de complexes dérivant des bases de Schiff avec différents métaux de transition, à l'instar du catalyseur Jacobsen. Ces catalyseurs se sont avérés efficaces pour l'oxydation d'alcènes et d'alcanes, en présence d'oxydants comme l'iodosylbenzène, l'hypochlorite de sodium, le periodate de sodium, peroxyde d'hydrogène (Finney 1997, Groves 2000, Irie 1991, Katsuki 1995-1996, Mansuy 1993, Meunier 1992, Zhang 1991).

Mais, fatalement, les inconvénients inhérents à la catalyse homogène posent problèmes ; la catalyse hétérogène s'est vite imposée comme solution. En effet, bien que la catalyse homogène fournisse souvent les meilleurs résultats en termes de rendement, la catalyse hétérogène offre plusieurs avantages tels que la stabilité et le recyclage des catalyseurs ainsi que la purification des produits. Cette partie sera détaillée dans le chapitre III de cette partie.

## **II. Rappels sur la synthèse des ligands et des complexes bases de Schiff**

### **II. 1. Les ligands**

La réaction la plus commune pour la synthèse de ces composés est sans doute celle décrite pour la première fois par Schiff (Schiff 1864a, 1864b, 1869) et qui consiste en la condensation sous reflux d'une amine primaire et d'un aldéhyde (ou d'une cétone). Depuis, plusieurs voies de synthèse des bases de Schiff ont été reportées (Reddelien 1914, Pfeiffer 1931, 1933, 1937a, 1937b, Drew 1952, Layer 1963, Duffaut 1966, Walia 1968, Dayagi 1970, Eisch 1986, Cho 1996, Kafka 1997 et Cozzi 2004).

La synthèse des bases de Schiff peut être résumée comme illustré dans la figure ci-dessous. La première étape de cette réaction est une attaque nucléophile de l'atome l'azote sur le carbonyle donnant l' $\alpha$ -aminoalcool (C). À ce niveau, la réaction peut redonner les réactifs mais, puisque l'amine est primaire, la déshydratation de l'intermédiaire (C) conduit à la formation de l'imine (D). La formation de ces composés est assez simple au vue de la grande réactivité des groupements carbonyles, en outre, la multitude de synthons renfermant des fonctions amine permet d'accéder à une grande variété de produits avec des propriétés chimiques intéressantes.

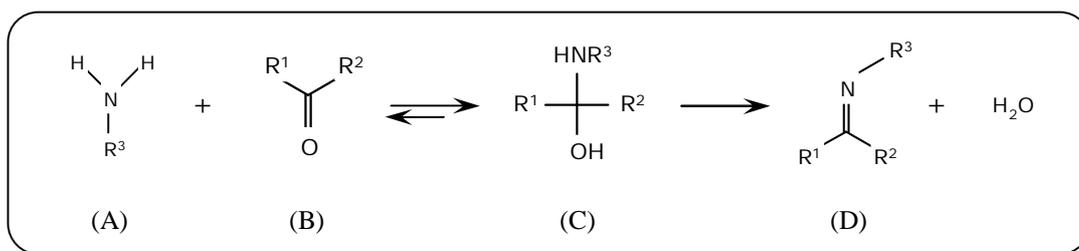


Schéma II. 1: Synthèse des bases de Schiff (D) et passage par l'α-aminoalcool (C).

Le pH de la solution, les effets stériques et électroniques du composé carbonyle et de l'amine sont autant de facteurs qui affectent la réaction de condensation. Dans des conditions acides, l'amine, protonée, perd son caractère nucléophile et la réaction n'aboutit pas ; alors qu'en milieu très basique, la réaction se trouve entravée par manque de protons nécessaires pour catalyser l'élimination d'une molécule d'eau de l'α-aminoalcool (Streitwieser 1998).

Du point de vue réactivité, les aldéhydes réagissent en général plus rapidement que les cétones. L'effet électronique du carbone supplémentaire présent dans les cétones les rend moins électrophiles par rapport à l'aldéhyde qui plus est stériquement moins encombré que de la cétone. Ceci justifie l'utilisation presque générale des aldéhydes dans la synthèse des bases de Schiff (cas du salicylaldéhyde et de ses dérivés).

Selon le nombre d'atomes donneurs qu'ils renferment, les ligands bases de Schiff peuvent être bidentés (*N et O* donneurs), tridentés (*NOO*, *NON* ou *NOS* donneurs), tétradentés (*NNOO* donneurs) et autres penta, hexa et heptadentés. Ces différents ligands permettent d'accéder aux complexes mononucléaires, binucléaires et polynucléaires. Les ligands salen présentent quatre sites de coordination en plus des deux sites axiaux disponibles pour d'éventuels ligands auxiliaires.

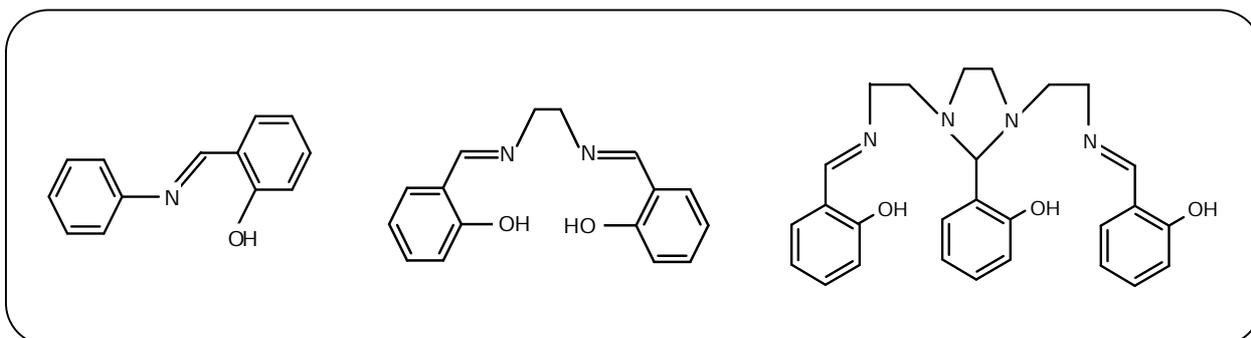


Figure II. 2 : Ligands bases de Schiff bi, tétra et heptadentates à atomes donneurs mixtes (NO).

Récemment, une nouvelle approche est adoptée pour la synthèse de certaines bases de Schiff, non accessibles par la condensation classique (Kettunen 2004, Raisanen 2007). Cette méthode fait appel à des conditions de réactions sévères, utilisant des autoclaves avec des températures et des pressions élevées.

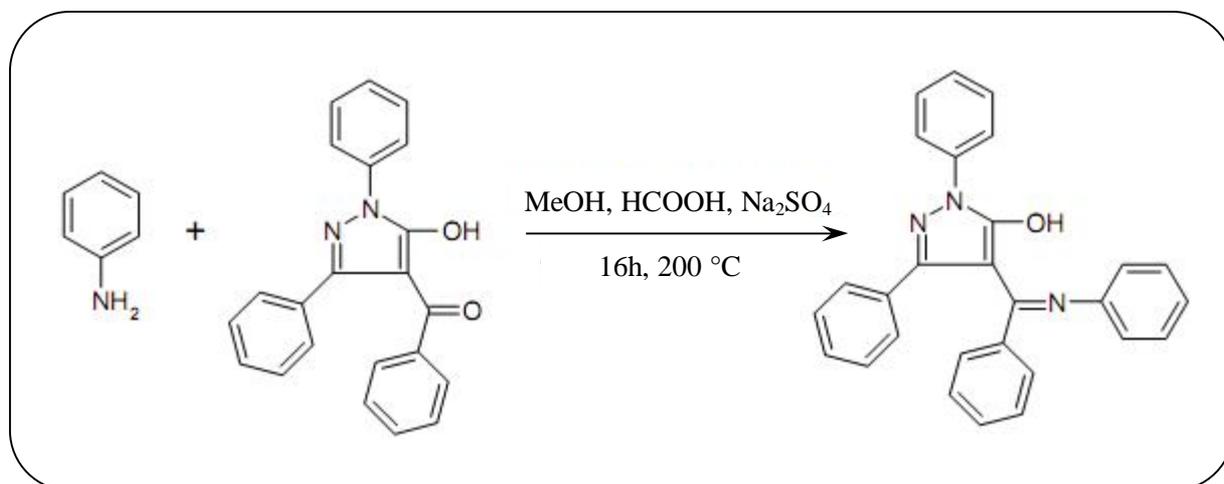


Schéma II. 2: Base de Schiff stériquement encombrée synthétisée dans une autoclave (Raisanen 2007).

## II. 2. Les complexes

Les groupes imines, instables, sujets à des hydrolyses acides, peuvent redonner leurs réactifs précurseurs. Leur coordination à un centre métallique constitue alors une alternative de stabilisation pour ces composés. Les complexes formés peuvent souvent être utilisés sans risques de décomposition.

L'intérêt suscité par la chimie de ces complexes, traduit par le nombre imposant de publications, provient de la diversité de leurs nombreuses applications qui ne cessent de se développer dans tous les domaines de la chimie et débordant sur la chimie bio-inorganique. Cet intérêt été boosté dans les années 1980, lorsque Sheldon et Kochi ont mis en évidence l'aptitude qu'ont les complexes de manganèse (III) avec des ligands porphyriniques ou des ligands bases de Schiff à transférer l'oxygène dans les processus catalytiques (Sheldon et Kochi 1981). Quelques années plus tard, l'équipe de Jacobsen et Katsuki a réalisé une époxydation énantiosélective des oléfines non fonctionnalisées en utilisant un complexe énantiomérique Mn(salen) comme catalyseur (Zhang 1990 et Irie 1990).

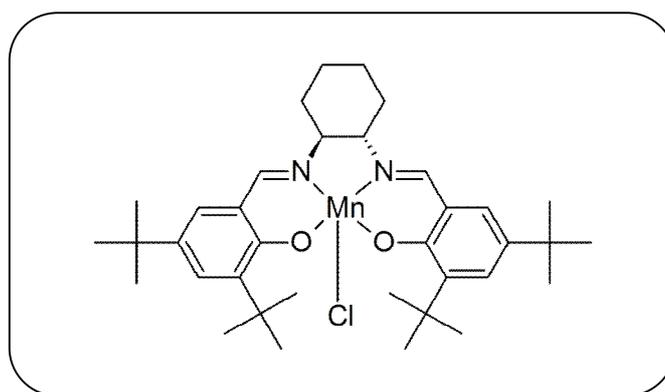


Figure II. 3 : Le Catalyseur de Jacobsen : *(S,S)*-*N,N'*-Bis(3,5-di-tert-butylsalicylidene)-1,2-cyclohexanediamino Manganèse(III) : (Jacobsen 1991).

Depuis ce temps, l'utilisation des complexes de métaux bases de Schiff a été généralisée à plusieurs réactions catalytiques entre autres l'oxydation des hydrocarbures (Moutet-Ourari 1997, Lee 1998), aziridination des alcènes, (Omura 2004), les réactions de Diels-Alder (McGilvra 2004), l'alkylation des aldéhydes (Maeda 2004), l'oxydation des sulfides en sulfoxydes (Kim 2003) etc...

La synthèse a commencé en 1840 lorsque Ettling (Ettling 1840) avait isolé un produit cristallin sans doute le bis (salicyaldimino) Cu(II). Ce produit contenait un ligand type base de Schiff, alors que ceci est arrivé avant même la publication de Schiff sur la préparation générale des fonctions imines qui porteront son nom par la suite (Schiff 1864b). Trente ans plus tard, Schiff a réussi à isoler les dérivés aryl correspondants et a mis au point la technique de préparation de complexes obtenus à partir de condensats d'urée et de l'aldéhyde salicylique (Schiff 1869).

Mais depuis, aucune autre étude exhaustive n'a vu le jour jusqu' en 1931 où Pfeiffer et ses collaborateurs ont entrepris un travail préparatoire considérable sur les complexes bases de Schiff (Pfeiffer 1931, 1933, 1936 à 1942).

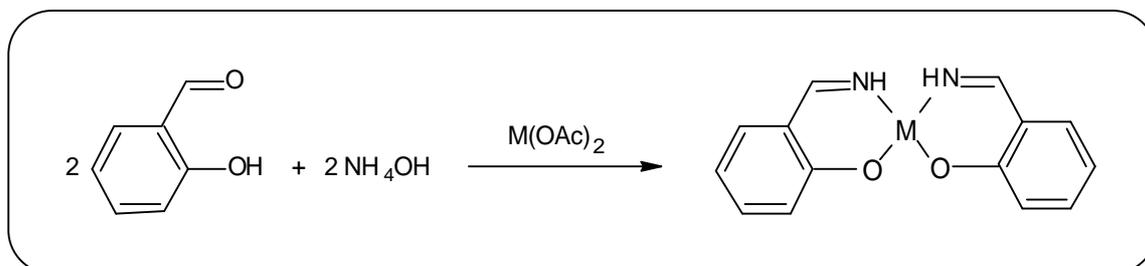


Schéma II. 3: Premières synthèses de complexes avec des ligands bases de Schiff bidentates  
 $M = \text{Cu, Ni et Zn.}$  (Pfeiffer 1931).

Dès lors, le travail de Pfeiffer, qui sert encore de référence dans le domaine, a ouvert la voie à un vaste champ d'investigations et un grand nombre de ces complexes a été synthétisé et trouvent leurs applications dans différents domaines de la chimie, notamment en catalyse.

Pour la préparation des bases de Schiff "pontées", un composé diaminé est nécessaire pour relier les deux unités salicylaldéhyde par leurs carbonyles. Parallèlement, le choix du salicylaldéhyde comme motif de base n'est pas fortuit ; son groupe hydroxyle, présent à proximité du groupe azométhine, est destiné pour former un cycle à cinq ou à six chaînons avec l'ion métallique.

Cette classe de composés fut obtenue pour la première fois par Pfeiffer et Tsumaki avec le cobalt, le cuivre, le nickel et le zinc selon la réaction suivante :

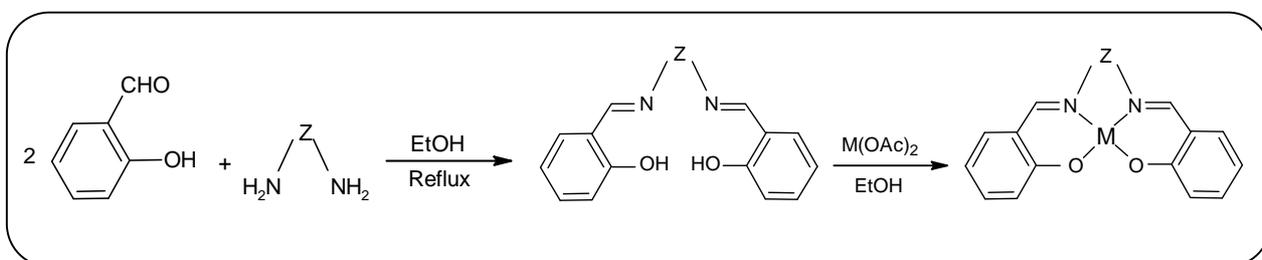


Schéma II. 4: Synthèse des complexes de ligands pontés tétradentates  $M = Co, Cu, Ni$  et  $Zn$  ;  $Z =$  groupe alkyl ou aryl (Pfeiffer 1933).

La présence du pont entre les deux groupements imines impose une configuration *cis* autour de l'ion métallique et une géométrie tendant vers le plan carré, dont les sommets sont représentés par les quatre atomes donneurs. Les deux positions axiales seront alors disponibles pour la coordination de molécules de solvants ou, éventuellement, d'autres ligands (Bbadbhade 1993, Glaser 2004). Cette configuration donne aux ligands salen (qui constituent le modèle type des bases de Schiff pontées tétradentates) des applications particulièrement intéressantes, notamment en matière d'insertion dans les matrices minérales à feuillets ainsi que nous le verrons plus loin.

Depuis les synthèses de Pfeiffer et Tsumaki, plusieurs milliers de complexes de bases de Schiff ont été synthétisés en faisant varier les substituants fixés sur le noyau aromatique et la nature du pont reliant les groupes imines. Les méthodes de synthèse, multiples et variées (Diehl 1950, Lewis 1968, Yorino 1970, Dey 1971, Boucher 1974a et b, Kochi 1986 et Trevedi 1992), s'inspirent généralement du schéma réactionnel établi par Pfeiffer et Tsumaki.

La nouveauté apportée par Boucher consiste à oxyder le manganèse (II) en manganèse (III) à l'aide de l'oxygène de l'air. La charge positive générée par cette oxydation est neutralisée par la fixation d'un ion acétate en position axiale, lequel sera enfin substitué un ion chlorure.

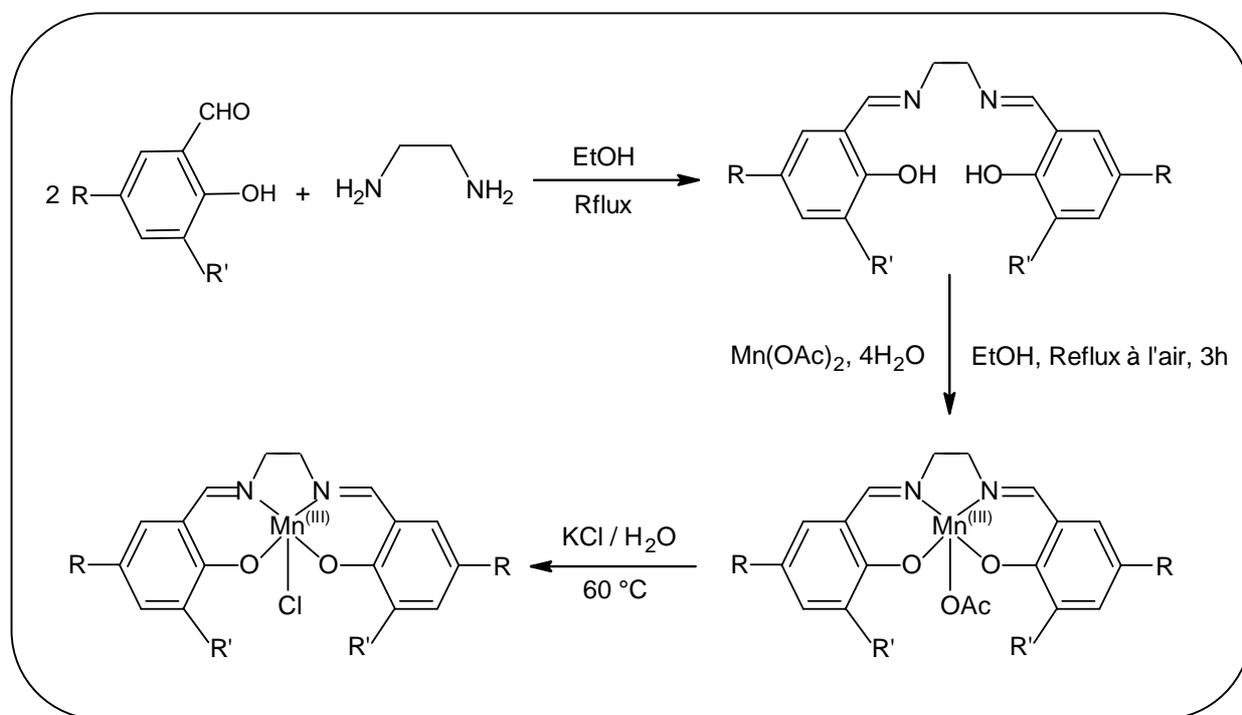


Schéma II. 5: Synthèse des complexes de manganèse (III) selon la méthode de Boucher.

Quelques années plus tard, Kochi et coll. (Kochi 1986) ont mis en œuvre une autre voie de synthèse des complexes de manganèse (III)-bases de Schiff, peu différente de celle de Boucher. Cette méthode permet d'isoler le complexe  $Mn^{(III)}$ -base de Schiff formé en absence d'oxygène. L'oxydation du  $Mn(II)$  en  $Mn(III)$  est dans ce cas assurée par un complexe : l'hexafluorophosphate de ferricinium (Fc,  $PF_6$ ). Le ligand axial n'étant pas coordonné, le complexe porte une charge positive.

Trevedi et coll. (Trevedi 1992) ont proposé un schéma encore plus simplifié pour la synthèse de complexes de manganèse (III)-bases de Schiff. L'étape d'échange de l'acétate par le chlorure est éliminée du moment où ce dernier est fourni in situ par le chlorure de manganèse (II) ; l'expérience a montré que cela augmente le rendement de la réaction.

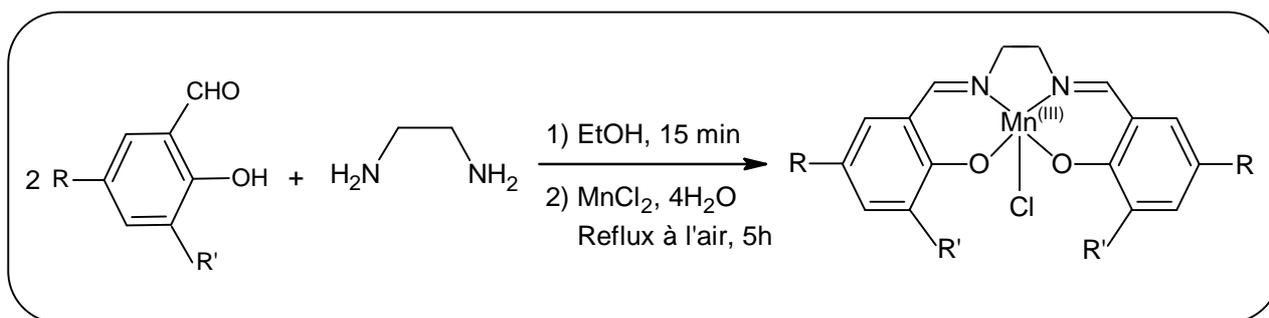


Schéma II. 6: Synthèse de complexes de manganèse (III)-bases de Schiff selon la méthode de Trevedi.

### II.2.1. Le ligand axial

Il a été montré que les complexes bases de Schiff sans ligand axial peuvent adopter deux types de structures: une structure semi-plane et une structure en parapluie.

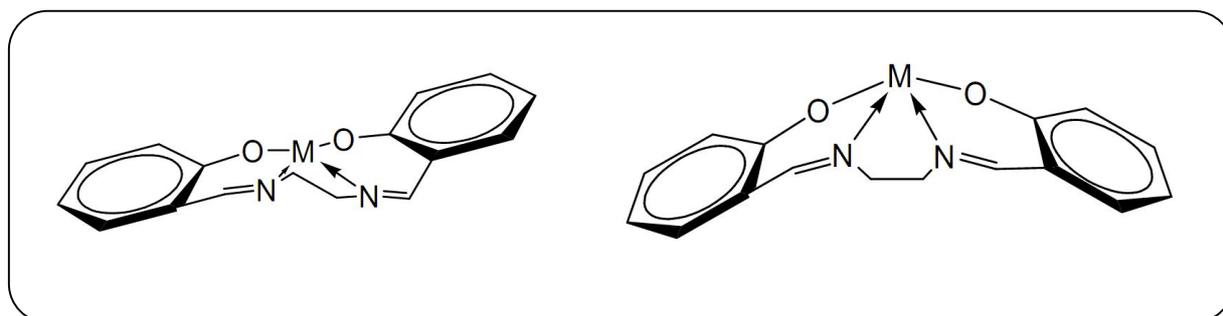


Figure II.4: Les conformations semi plane et parapluie des complexes  $M(\text{salen})$ .

Mais d'une manière générale, ces complexes préfèrent la première conformation et rares sont les complexes qui optent pour la structure en parapluie (Haikarainen 2005).

Par ailleurs, Kochi et coll. (Samsel 1985, Srinivasan 1986) ont observé, dans leurs études cinétiques et structurales sur les époxydations catalysées par les complexes métal-salen, que l'addition d'un ligand donneur tel que le N-oxyde de pyridine ( $\text{Py}^+-\text{O}^-$ ) stabilise l'intermédiaire métal-oxo, ce qui se traduit par une augmentation des rendements en époxydation. Ces auteurs ont isolé le complexe  $\text{Cr}(\text{V})$ -oxo, dérivant du  $\text{Cr}(\text{salen})$ , portant ce même ligand N-oxyde de pyridine et les études par diffraction des rayons X montrent une structure légèrement déformée par rapport au complexe seul. Le ligand exerce un effet sur le chrome de sorte que ce dernier se

retrouve hors du plan moyen de la molécule, tel que représentée ci-dessous. Nous verrons dans le chapitre qui suit que ce résultat est en faveur de la catalyse d'oxydation des oléfines puisqu'il favorise les interactions substrat-centre métallique.

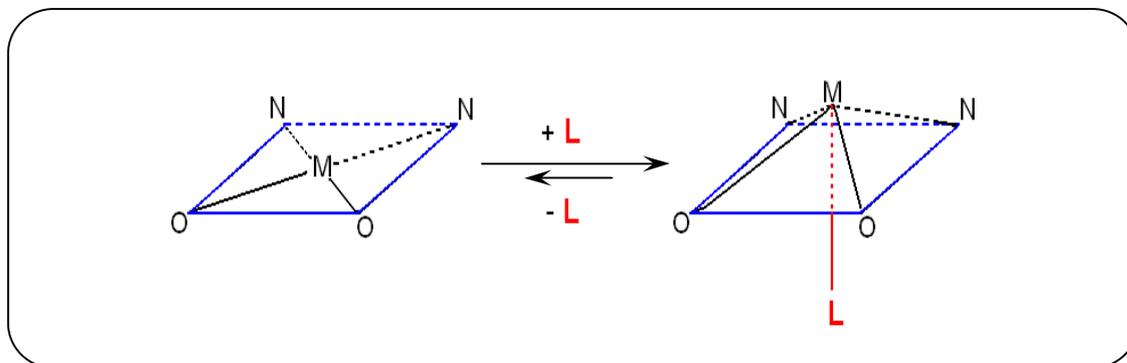


Figure II. 5: Effet d'un ligand axial sur la structure des complexes salen tétradentates (Cozzi 2004)

Cette base azotée, coordonnée à l'ion métallique central, augmente le nombre de coordination et produit une amélioration du caractère électrophile sur le centre métallique. Ceci a pour conséquence l'activation de l'atome d'oxygène (dans la molécule de dioxygène), qui s'en suit par le transfert de cet atome vers un substrat à oxyder.

Ceci à été confirmé par Katsuki et coll. (Irie 1991 a et b, Hosoya 1993) qui, en ajoutant un ligand axial sur les complexes Mn(salen) dans les époxydations énantiomériques des oléfines par l'iodosylbenzène (PhIO), ont amélioré l'énantiosélectivité par des ligands donneurs comme le 2-méthyl-imidazole ou un dérivé pyridinique contenant le groupe N-oxyde. Quelques années plus tard, Ourari (Ourari 1995) a mené une étude exhaustive sur l'influence de la base axiale sur le rendement de la réaction d'époxydation du cyclooctène électrocatalysée par un complexe de manganèse-base de Schiff. Dans cette étude, le 2-méthylimidazole s'est distingué du reste de la série de bases axiales utilisées (le 1-méthylimidazole, la pyridine et la collidine). Il a également été montré que les meilleurs rendements ont été obtenus pour une concentration optimum de l'ordre de 10 à 20 mM de cette base.

## Bibliographie du Chapitre II

- Abbaspour A., Esmailbeig A.R., Jarrahpour A. A., Khajeh B. et Kia R.; *Talanta*, 58, pp. 397-403 (2002).
- Agrawal Y. K., Talati J. D., Shah M. D., Desai M. N. et Shah N. K.; *Corrosion Science* 46, pp. 633-651 (2004).
- Avaji P. G., Kumar C. H. V., Patil S. A., Shivananda K. N. et Nagaraju C.; *European Journal of Medicinal chemistry*, doi:10.1016/j.ejmech.2009.03.032 (2009).
- Bagihalli G. B., Avaji P. G., Patil S. A. et Badami P. S.; *European Journal of Medicinal Chemistry* 43, pp. 2639-2649 (2008).
- Bbadbhade M. M. et Srinivas D.; *Inorg. Chem.*, 32, pp. 6122-6130 (1993).
- Boucher L. J. ; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, p. 531 (1974a).
- Boucher L. J., Herrington D. R.; *J. Inorg. Chem.*, 13, p. 1105 (1974b).
- Bourgault M., Mountassir C, Le Bozec H., Ledoux I., Pucetti G. et Zyss J.; *Journal of Chemical Society, Chemical Communication*, pp. 1623-1624 (1993).
- Chitrapriya N., Mahalingam V., Channels L. C., Zeller M., Fronczek F. R et Natarajan K.; *Inorg. Chim. Acta*, 361 p. 2811 (2008).
- Cho B.R., Oh Y. C., Lee S. H. et Park Y. J.; *J. Org. Chem.*, 61, pp. 5656-5658 (1996).
- Coe B. J., Harris J. A., Jones L. A., Brunshwig B. S., *Dalton Transactions*, pp. 2384-2386 (2003).
- Coe B. J., Harris J. A., Jones L. A., Brunshwig B. S., Song K., Clays K., Garin J., Orduna J., Coles S. J. et Hursthouse M. B.; *Journal of American Chemical Society*, 127, pp. 4845-4859 (2005a).
- Coe B. J., Harris J. A., Brunshwig B., Asselberghs I., Clays K., Garin J. et Orduna J.; *Journal of American Chemical Society*, 127, pp. 13399-13410 (2005b).
- Cozzi P. G.; *Chem. Soc. Rev.*, 33, pp. 410-421 (2004).
- Dao V. T., Dowd M. K., Martin M. T., Gaspard C., Mayer M. et Michelot R. J.; *European Journal of Medicinal Chemistry*, 39, pp. 619-624 (2004).
- Daniel V. P., Murukan B., Kumari B. S. et Mohanan K.; *Spectrochimica Acta, Part A*, 70, pp. 403-410 (2008).
- Dayagi S. et Degani Y.; *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, Ed. S. Patai, Wiley-Interscience, New York, p. 71 (1970).
- Desai M. N., Desai M. B., Shah C. B. et Desai S. M.; *Corros. Sci.*, 26, p. 827-837 (1986).
- Dey K.; *J. Indian Chem. Soc.*, 48, p. 641 (1971).
- Di Bella S., Fragata I., Ledoux I., Draz-Garcia M. A., Lacroix J. P. et Marks T. J.; *Chemistry of Materials*, 6, pp. 881-890 (1994).
- Di Bella S., Fragala I., Ledoux I. et Marks T. J.; *Journal of American Chemical Society*, 117, pp. 9481-9485 (1995).

Di Bella S., Fragala I., Marks T. J. et Ratner M. A.; *Journal of American Chemical Society*, 118, pp. 12747-12751 (1996).

Di Bella S., Fragala I., Ledoux I., Diaz-Garcia M. A. et Marks T. J.; *Journal of American Chemical Society*, 119, pp. 9550-9557 (1997).

Di Bella S.; *Chemical Society Reviews*, 30, pp. 355-366 (2001).

Diehl H. et Hach C. C. ; *Inorganic Synthesis*, Ed. Andreith L. F., vol. 3, p. 196 Mc Graw-Hill, New York (1950).

Drew E. W. et Ritchie P. D.; *Chem. Ind.*, p. 1104 (1952).

Duffaut N. et Dupin J. P.; *Bull. Soc. Chim. Fr*, pp. 3205-3210 (1966).

Eisch J. J. et Sanchez R.; *J. Org. Chem.*, 51, pp. 1848-1852 (1986).

El-Tabl A. S., El-Saied F. A., Plass W. et Al-Hakimi A. N.; *Spectrochimica Acta, Part A*, 71, pp. 90-99 (2008).

Erkkila K. E., Odom D. T. et Barton J. K.; *Chemical Reviews*, 99, pp. 2777-2796 (1999).

Ettling C.; *Ann. Chem. Pharm.*; 35, p. 241(1840).

Fakhari A. R., Raji T. A. et Naeimi H.; *Sensors and Actuators B chemical*, 104, pp. 317-323 (2005).

Finney N.S., Pospisil P.J., Chang S., Palucki M., Konsler R.G., Hansen K.B. et Jacobsen E.N.; *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.*, 36, p.1720 (1997).

Ganjali M. R., Poursaberi T., Hosseini M., Salavati-Niasari M., Yousefi M. et Shamsipur M.; *Analytical Sciences*, 18, pp. 289-292 (2002).

Ganjali M. R., Emami M., Rezapour M., Shamsipur M., Maddah B., Salavati-Niasari M., Hosseini M. et Talebpoui Z.; *Anal. Chim. Acta*, 495, pp. 51-59 (2003a).

Ganjali M. R., Daftani A., Nourozi P. et Salavati-Niasari M.; *Anal. Lett.*, 36, pp. 1511-1522 (2003b).

Ganjali M. R., Pourjavid M. R., Rezapour M., Poursaberi T., Daftari A. et Salavati-Niasari M.; *Electroanalysis*, 16, pp. 922-927 (2004).

Glaser T., Heidemeier M., Grimme S. et Bill E.; *Inorg. Chem.*, 43, pp. 5192-5194 (2004).

Gomma G. K. et Wahdan M. H.; *Mater. Chem. Phys.*, 39, pp. 209-213 (1995).

Groves J. T., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4, p. 350 (2000).

Gupta V. K., Goyal R. N., Bachheti N., Singh L. P. et Agarwal S.; *Talanta*, 68, pp. 193-197 (2005).

Gupta V. K., Singh A. K., Mehtab S. et Gupta B.; *Anal. Chim. Acta*, 566, pp. 5-10 (2006a).

Gupta V. K., Agarwal S., Jakob A. et Lang H.; *Sens. Actuators B*, 114, pp. 812-818 (2006b).

Gupta V. K., Jain A. K. et Maheshwari G.; *Talanta*, 72, pp. 49-53 (2007).

Gupta V. K., Goyal R. N., Jain A. K. et Sharma R. A.; *Electrochimica Acta*, 54, pp. 3218-3224 (2009).

Gyo In, Young-Sang Kim, et Jong-Moon Choi.; *Bull. Korean Chem. Soc.*, 29(5), p. 969 (2008).

Haikarainen A.; *Thèse de l'université d'Helsinki*, (2005).

Hackl E. V., Galkin V. L. et Blagoi Y. P.; *International Journal of Biological Macromolecules*, 34, pp. 303-308 (2004).

Hosoya N. et Katsuki T.; *Synlett*, p. 261 (1993).

Humphreys K. J., Karlin K. D. et Rokita S. E.; *Journal of American Chemical Society*, 124, 8055-8066 (2002).

Iqbal M. S., Khan A. H., Loothar B. A. et Bukhari I. H.; *Medicinal Chemistry Research*, 18, pp. 31-42 (2009).

Irie R., Noda K., Ito Y., Matsumoto N. et Katsuki T. ; *Tetrahedron Lett.*, 31, p. 7345 (1990).

Irie R., Noda K., Ito Y., Matsumoto N. et Katsuki T. ; *Tetrahedron: Asym.*, 2, 481 (1991a).

Irie R. et Ito Y. et Katsuki T., *Synlett*, p. 265 (1991b).

Jacobsen E. N., Zhang W., Muci A. R., Ecker J. R. et Deng L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 113, pp. 7063-7064 (1991).

Jain A. K., Gupta V. K., Ganeshpure P. A. et Raisoni J. R.; *Anal. Chim. Acta*, 553, pp. 177-184 (2005).

Jeong T., Lee H. K., Jeong D. C. et Jeon S.; *Talanta*, 65, pp. 543-548 (2005).

Kafka S. et Kappe T.; *Monatsh. Chem.*, 128, p. 1019-1031 (1997).

Kanis D. R., Ratner M. A. et Marks T. J.; *Chemical Reviews*, 94, pp. 195-242 (1994).

Kannan S. et Ramesh R. ; *Polyhedron*, 25 p. 3095 (2006).

Katircioglu H., Beyatlı Y., Aslim B., Yuksekdog Z. et Atici T.; *Internet Journal of Microbiology*, 2(2) (2006).

Katsuki T.; *Coord. Chem. Rev.*, 140, p. 189 (1995).

Katsuki T.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 113, p. 87 (1996).

Keskioglu E., Gunduzalp A. B., Cete S., Hamurcu F. et Erk B.; *Spectrochimica Acta, Part A*, 70, pp. 634-640 (2008).

Kettunen M., Abu-Surrah A.S., Abdel-Halim H.M., Repo T., Leskela M., Laine M., Mutikainen I. et Ahlgren M.; *Polyhedron*, 23, pp. 1649-1656 (2004).

Khalil R.A., Jalil A.H. et Abd-Alrazzak A.Y.; *J. Iran. Chem. Soc.*, 6, No. 2, pp. 345-352 (2009).

Khan A., Sarkar S. et Sarkar D.; *International Journal of Antimicrobial Agents*, 32, pp. 40-45 (2008).

Kim S. S. et Rajagopal G.; *Synthesis*, p. 2461 (2003).

Kulkarni P. G., Avaji G. B., Bagihalli, Patil S. A. et Badami P. S.; *Journal of Coordination Chemistry*, 62, pp. 481-492 (2009).

Lacroix P. G.; *European Journal of Inorganic Chemistry*, pp. 339-348 (2001).

Layer R. W.; *Chem. Rev.*, 63, pp. 489-510 (1963).

Lee N. H., Lee C. -S. et Jung D. S.; *Tetrahedron Lett.*, 39, p. 1385 (1998).

Lewis J., Mabbs F. E. et Weigold H. J.; *J. Chem. Soc. A*, 1699 (1968).

Li S. L., Wang Y. G., Chen S. H., Yu R., Lei S. B., Ma H. Y. et Liu De X.; *Corros. Sci.*, 41, pp. 1769-1782 (1999).

Maeda T., Takeuchi T., Furusho Y. et Takata T.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*; 42, p. 4693 (2004).

Mahajan R. K., Kaur I. et Kumar M.; *Sensors and Actuators B chemical*, 91, pp. 26-31 (2003).

Mansuy D., *Coord. Chem. Rev.*, 125, p. 129 (1993).

Mashhadizadeh M. H. et Sheikhshoaei I.; *Talanta*, 60, p. 73-80 (2003a).

Mashhadizadeh M. H., Sheikhshoaei I. et Saeid-Nia S.; *Sensors and Actuators B chemical*, 94, pp. 241-246 (2003b).

Mashhadizadeh M. H. et Sheikhshoaei I.; *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375, pp. 51 (2003c).

McGilvra J. D. et Rawal V. H. ; *Synlett.*, p. 2440 (2004).

Meunier B. ; *Chem. Rev.*, 92, p. 1411 (1992).

Moutet J. C. et Ourari A.; *Electrochim. Acta*, 42, pp. 2525-2531 (1997).

Nair M. S. et Joseyphus R. S.; *Spectrochimica Acta, Part A*, 70, pp. 749-753 (2008).

Ourari A.; Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble1, pp. 143-144 (1995).

Omura K., Uchida T., Irie R. et Katsuki T. ; *Chem. Commun.*, p. 2060 (2004).

Oshima S., Hirayama N., Kubono K., Kokusen H. et Honjo T.; *Anal. Sci.*, 18, pp. 1351-1355 (2002).

Patole J., Shingnapurkar D, Padhye S; et Ratledge C.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 16, pp. 1514-1517 (2006).

Pfeiffer V.P., Buchholz E. et Bauer O.; *J. Prakt. Chem.*, 129, p. 163 (1931).

Pfeiffer V.P., Breith E., Lübbe B., Tsumaki T ; *Justus Liebigs. Ann. Chem.*, 503, p. 84 (1933).

Pfeiffer V. P. et Pfitzinger H. ; *J. Prakt. Chem.*, 145, p. 243 (1936).

Pfeiffer V.P., Hesse T., Pfitzinger H., Scholl W. et Theilert H.; *J. Prakt. Chem.*, 149, p. 217 (1937).

Pfeiffer V. P. et Thielert H.: *Ber. Deut. Chem. Ges. B*, 119 (1938a).

Pfeiffer V.P., Christeleit W., Hesse T., Pfitzinger H. et Theilert H.; *J. Prakt. Chem.*, 150, p. 261 (1938b).

Pfeiffer V. P., Thielert H. et Glaser H. ; *J. Prakt. Chem.*, 152, p. 145 (1939a).

Pfeiffer V. P. et Glaser H. ; *J. Prakt. Chem.*, 153, p. 265 (1939b).

Pfeiffer V. P. et Krebs H.: *J. Prakt. Chem.*, 155, p. 77 (1940a).

Pfeiffer V. P.; *Angew. Chem.*, 53, p. 93 (1940b).

Pfeiffer V. P. et Saure S. ; *Ber. Deut. Chem. Ges. B*, 74, p. 935 (1941).

Pfeiffer V. P., Offermann W. et Werner H.; *J. Prakt. Chem* , 159, p.313 (1942).

Powell C. E. et Humphrey M. G.; *Coordination Chemistry Reviews*, 248, pp. 725-756 (2004).

Prabhakaran R., Huang R. et Natarajan K. ; *Inorga. Chim. Acta* 359 p. 3359 (2006).

Puthilibai G., Vasudevan S., Rani S. K. et Rajagopal G.; *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 72, pp. 796-800 (2009).

Quan Z., Chen S., Li Y. et Cui X. ; *Corrosion Science*, 44 pp. 703-715 (2002).

Raisanen M. T., Elo P., Kettunen M., Klinga M., Leskelä M. et Repo T.; *Synth. Commun.*, 37, pp. 1765-1777 (2007).

Reddelien G.; *Ber. Dt. Chem. Ges.*, 46, pp. 2712-2717 (1914).

Refat M. S., El-Korashy S. A., Kumar D. N et Ahmed A. S.; *Spectrochim. Acta, Part A* 70 p. 898 (2007).

Sadeghi S., Eslahi M., Naseri M. A., Naeimi H., Sharghi H. et Shameli A.; *Electroanalysis*, 15, pp. 1327-1333 (2003).

Samsel E.G., Srinivasan K. et Kochi J.K.; *J. Am. Chem. Soc.*, 107, p. 7606 (1985).

Schiff H.; *Ann.*; 131, p. 118 (1864a).

Schiff H.; *Ann. Chem. Suppl.*; 3, p. 343 (1864b).

Schiff H.; *Ann. Chem.*, 150, p. 193 (1869).

Shah M.D., Patel A.S., Mudaliar G.V. et Shah N.K.; *Portugaliae Electrochimica Acta*, 29(2), pp. 101-113 (2011).

Shamsipur M., Yousefi M., Hosseini M., Ganjali M. R., Sharghi H. et Naeimi H.; *Analytical Chemistry*, 73, pp. 2869-2874 (2001).

Shamspur T., Sheikshoaie I. et Mashhadizadeh M. H.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20, pp. 476-478 (2005).

Sheldon R. A. et Kochi J. K.; *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic: New York, 1981.

Singh L. P. et Bhatnagar J. M.; *Talanta*, 64, pp. 313-319 (2004).

Srinivasan K., Michaud P. et Kochi J.K., *J. Am. Chem. Soc.*, 108, p. 2309 (1986).

Streitwieser A., Heathcock C. H. et Kosower E. M.; *Introduction to Organic Chemistry*, 4th Ed., Prentice Hall, USA (1998).

Tidwell T. T : *Angewandte Chemie Inter. Ed.*, Vol. 47, N° 6, pp. 1016-1020 (2008).

Trevedi B. M. et Bhattacharya P. K. ; *J. Mol. Cat.*, 75, p. 109 (1992).

Tysoe S. A., Kopelman R. et Schelzig D.; *Inorganic Chemistry*, 38 (23), pp. 5196-5197 (1999).

Walia J. S., Heindl L., Lader H. et Walia P. S.; *Chem. Ind.* p. 155 (1968).

Wei Q. X., Lu Z.Y., Zou P. et Xie M.G.; *Chinese Chemical Letters*, 14, pp. 263-266 (2003).

Xie J., Qiao J., Wang L. et Qiu Y.; *Inorganic Chemica Acta*, 358, pp. 4451-4458 (2005).

Yi Y., Wei Q., Xie M.G. et Lu Z.Y.; *Chinese Chemical Letters*, 15, pp. 525-528 (2004).

Yorino T., Matsushita T., Masuda I. et Shinra K.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1317 (1970).

Yu T., Su W., Li W., Hong Z., Hua R. et Li B.; *Thin solid Films*, 515, pp. 4080-4084 (2007).

Yurt A., Ulutas S. et Dal H. ; *Applied Surface Science*, Vol. 253, N°2, pp. 919-925 (2006).

Zhang W., Loebach J. L., Wilson S. R. et Jacobsen E. N.; *J. Am. Chem. Soc.*, 112, p. 2801 (1990).

Zhang W. et Jacobsen E.N.; *J. Org. Chem.*, 56, p.2296 (1991).

## CHAPITRE III

# CATALYSE BIOMIMETIQUE ET COMPLEXES BASES DE SCHIFF

## I. Introduction

**A**ctuellement, plus de 90 % des procédés de synthèses à travers le monde impliquent le passage par la catalyse, puisqu'elle permet d'accéder aux produits d'une manière beaucoup plus économique que les synthèses directes. Dans le domaine de la chimie, la catalyse représente un outil incontournable dans le développement de la chimie dite verte. Sa contribution revêt un double impact. Un impact économique et énergétique représentant un gain considérable (réduction des températures des réactions, utilisation de quantités stœchiométriques, amélioration de la sélectivité et accès à des substrats à plus forte valeur ajoutée), et un impact environnemental incommensurable (réduction des déchets chimiques).

Dans ce contexte, et à l'instar de beaucoup d'autres réactions, les oxydations d'hydrocarbures par l'oxygène moléculaire à la température ambiante sont souvent thermodynamiquement réalisables mais cinétiquement très défavorisées nécessitant l'emploi de catalyseurs (Bedioui et Devynck 1998).

En revanche, dans la nature, les monooxygénases qui sont des enzymes oxydantes, appartenant à la famille des cytochromes P450, présentes dans le hème de toutes les formes de vie (plantes, bactéries, mammifères), utilisent l'oxygène moléculaire pour catalyser un grand nombre de réaction (hydroxylation de liaisons C-H saturées, époxydation d'oléfines etc...).

## II. Les cytochromes P450

Depuis les années 60, une hémoprotéine a été identifiée comme la partie "active" des enzymes catalysant les réactions d'oxydation, les mono-oxygénases. Cette hémoprotéine, qui fixe le monoxyde de carbone et absorbe à 450 nm, a été appelée cytochrome P450 (Omura 1964).

Le site actif de ces enzymes à structure tétrapyrrolique est constitué d'une protoporphyrine IX de fer avec comme ligand axial l'atome de soufre d'une cystéine, le dernier site de coordination est occupé par une molécule labile ( $H_2O$  par exemple) permettant l'activation de l'oxygène moléculaire.

La partie héminique du cytochrome P450, avec un atome de fer à l'état ferreux ( $Fe^{2+}$ ), est capable de fixer et d'activer l'oxygène moléculaire ( $O_2$ ). Dans la mono-oxygénase, un de ces atomes d'oxygène est transféré vers une grande variété de substrats (RH), tandis que le deuxième atome est réduit à deux électrons et produit une molécule d'eau (Ortiz de Montellano 1995). Le fer ferreux alors oxydé en fer ferrique revient à son état d'oxydation initial par action

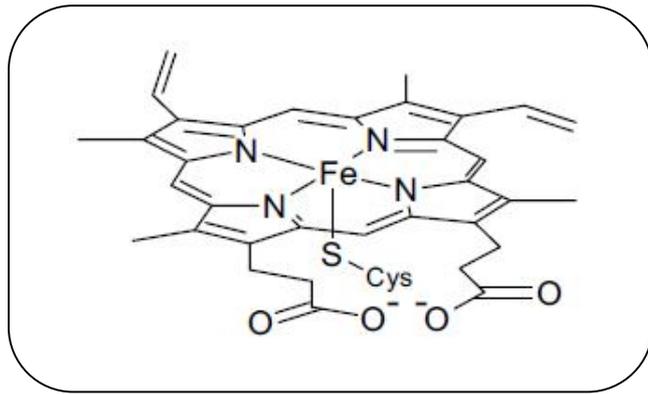


Figure III. 1 : La protoporphyrine IX de fer (III) avec son ligand cystéinique.

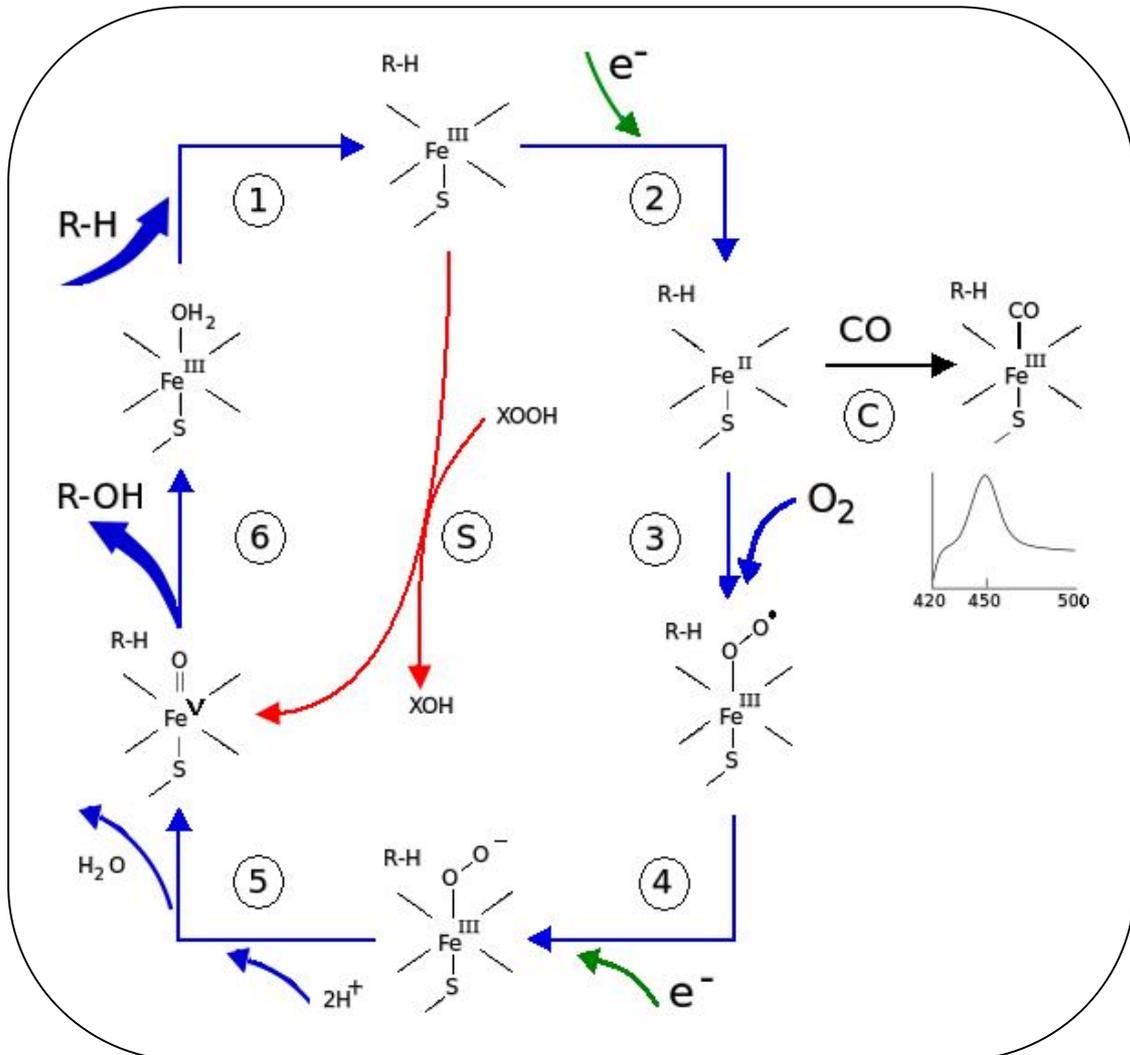
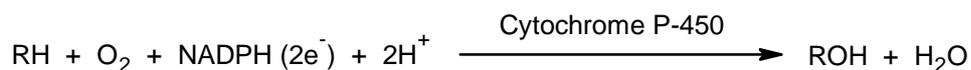


Figure III. 2: Représentation des différentes étapes du cycle catalytique du cytochrome P450.

d'un réducteur (NADPH : la forme réduite de la nicotinamide adénine dinucléotide phosphate) et des réductases, pour entamer un autre cycle.



L'oxydation des molécules catalysée par les cytochromes P450 constitue un enchaînement de réactions chimiques très diverses. Les modalités de fonctionnement de ces enzymes ont fait l'objet de nombreuses recherches ayant abouti au mécanisme généralement admis représenté dans la figure II. 2. (Mannering 1971, Schenkman 1993, Meunier 2004, Poulos 1987, Sligar 1979, Ortiz de Montellano 1995, Mansuy 1987).

Le substrat (RH) se lie au site actif de l'enzyme (étape 1) sur le côté opposé à la chaîne peptidique et induisant une modification dans la conformation du site actif en déplaçant une molécule d'eau en position axiale. La NADPH fournit un électron qui réduit le fer (III) en fer (II). Dans l'étape 3, l'oxygène moléculaire se lie de manière covalente sur la position axiale du fer ferrique. L'oxygène est alors activé par la présence, sur l'autre position axiale, d'un bon donneur d'électrons qu'est le ligand cystéine. Un second électron est encore transféré pour former l'intermédiaire Fe(III)-superoxo chargé négativement. Ceci constitue l'initiation de l'étape catalytique et l'activation de l'oxygène. Instable, le Fe(III)-superoxo subit deux protonations nécessaires pour libérer une molécule d'eau et pour le clivage hétérolytique de la liaison oxygène-oxygène, formant ainsi l'espèce hautement réactive : le complexe Fe-oxo dans lequel le centre métallique est porté à un degré d'oxydation élevé. Dans la dernière étape du cycle, un atome d'oxygène est transféré au substrat à partir de l'espèce oxo provoquant la régénération de l'enzyme initial et son entrée dans un nouveau cycle.

- Le chemin C : En présence de monoxyde de carbone et de l'hydrosulfite de sodium (Klingenberg 1958, Omura 1964), la molécule CO se fixe sur le centre métallique comme ligand axial et l'hémoprotéine résultante présente un maximum d'absorption à 450 nm. L'enzyme est inhibée et le cycle catalytique est par conséquent interrompu.

- Le shunt S : l'introduction d'un donneur d'oxygène tels que les peroxydes peut conduire directement à la formation de l'intermédiaire réactif fer-oxo C'est une voie alternative pour les mono-oxygénations via le "shunt de peroxyde":

Mansuy décrit les enzymes du cytochrome P450 efficaces pour catalyser une grande variété de réactions allant des hydroxylations (tel que présenté dans le cycle catalytique) aux oxydations en passant par les mono-oxygénations, les peroxydations, les déshydrogénations et les déformylations oxydatives (Mansuy 1998).

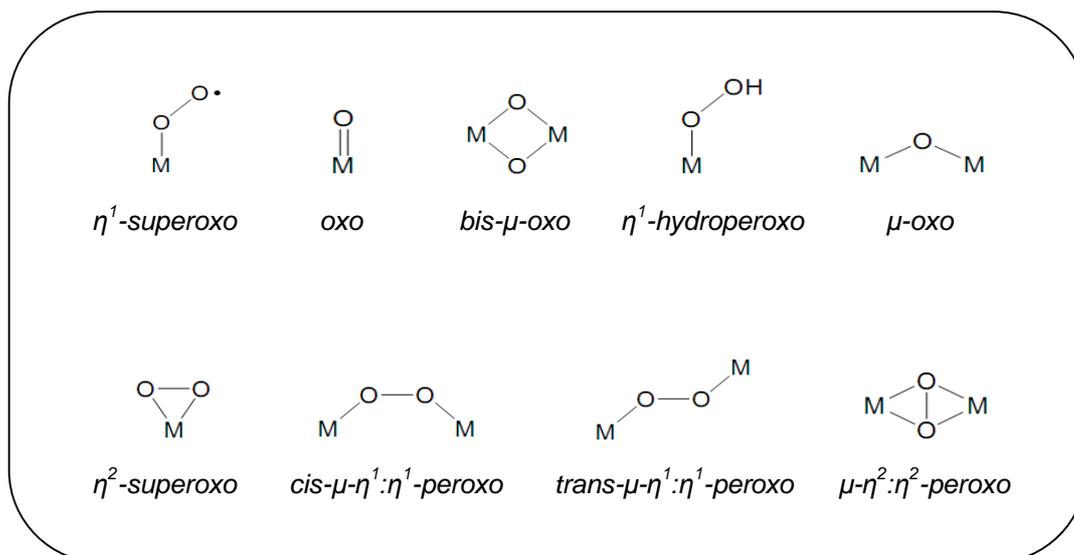
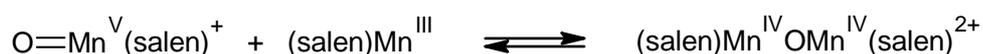


Figure III. 3: Illustration des modes de coordinations de l'oxygène-métal dans les complexes de transition.

## II. 1. Le dimère $\mu$ -oxo

Comparativement avec l'espèce  $\mu$ -oxo isolée dans la porphyrine de manganèse par Hill (Schardt 1982, Smegal 1983), Kochi et coll. (Srinivasan 1986) identifie l'analogue de ce dimère dans les complexes salen comme étant le  $\mu$ -oxomanganèse (IV). Kochi attribue la formation de ce dimère au couplage entre l'espèce oxo ( $\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$ ) et le complexe  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -salen, selon la réaction:



Quelques années plus tard, et dans une étude électrochimique sur complexes Mn(III)-salen, Horwitz met en évidence la formation de ce dimère oxo par voltampérométrie cyclique (Horwitz 1990). D'autres auteurs expliquent la formation des dimères  $\mu$ -oxo par le couplage radicalaire entre deux radicaux issus de la rupture de la liaison métal-oxygène (Gravot 2004).

Ce dimère  $\mu$ -oxo, jusqu'alors considéré comme une espèce catalytiquement inactive, a fait l'objet d'une étude menée par Guo en 2003 (Guo 2003a), s'inspirant du succès du travail de Lyons (Lyons 1995). Guo a développé une nouvelle réaction d'oxydation des hydrocarbures saturés et insaturés. Une très faible quantité de complexe dimère bis-métalloporphyrinique  $\mu$ -oxo  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})_2\text{O}$  et l'oxygène de l'air ont été utilisés avec succès pour catalyser la réaction d'hydroxylation du cyclohexane. D'excellents résultats ont été obtenus, affichant une sélectivité de 90% pour le cyclohexanol et de cyclohexanone avec une conversion de 12,55% et un turnover (nombre de cycle) catalytique de 90 000 (par rapport au métal). De même l'oxydation

de l'éthylbenzène avec l'oxygène de l'air, catalysée par le dimère  $\mu$ -oxo [TPPMn]<sub>2</sub>O à montré une haute sélectivité avec un turnover de 2134. En outre, cette réaction se fait sans aucun additif supplémentaire, sous pression atmosphérique et à la température de 70 °C (Guo 2003b).

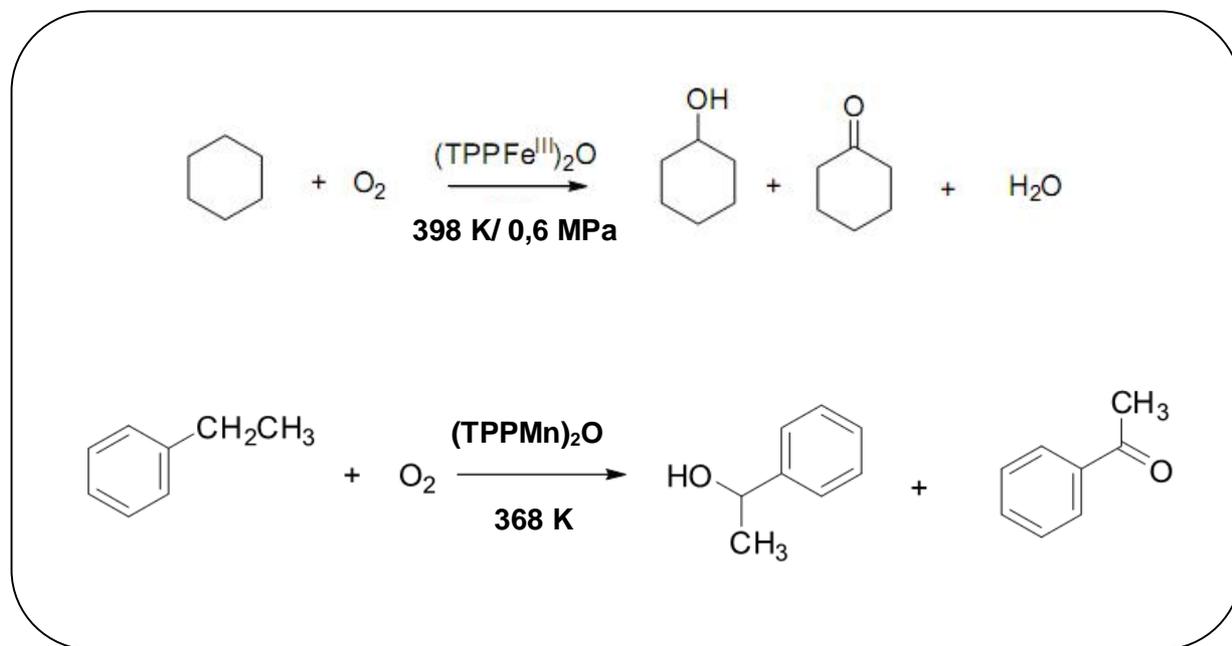


Figure III. 4: Oxydation aérobie du cyclohexane (Guo 2003a) et de l'éthylbenzène (Guo 2003b) catalysées par les dimères  $\mu$ -oxo-métalloporphyrines de fer et de manganèse.

## II. 2. Le complexe métal-oxo

Théoriquement étudié depuis de nombreuses années (Wang 2009, Chandrasena 2004, Newcomb 2003, Denisov 2005 et Ortiz de Montellano 2010), l'intermédiaire à oxygène actif, supposé être le fer (V)-oxo, n'a pu être isolé que très tardivement. En effet, cette espèce très réactive a été identifiée d'abord en 1997 (Feichtinger 1997) par spectroscopie de masse en tandem, puis en 2012 par génération de l'espèce Mn(V)=O à partir d'un complexe Mn(III) en utilisant l'oxygène moléculaire et une radiation U.V. (Prokop 2012). D'un autre côté, Meunier et al. (Meunier 2004) avaient décrit cet intermédiaire Fe(V)-oxo comme l'équivalent d'un composé contenant deux états d'oxydations : le fer (IV)-oxo et le radical cation [fer (IV)-oxo]<sup>+</sup>, ce qui a été confirmé plus tard (Rittle et Green 2010). Ces derniers auteurs ont isolé l'espèce active de l'enzyme en faisant réagir un donneur d'oxygène, l'acide m-chloroperbenzoïque (m-CPBA) sur le site actif du cytochrome P450. Selon ces auteurs, le composé entrant dans le cycle catalytique du cytochrome P450 serait très probablement de l'espèce fer (IV)-oxo.

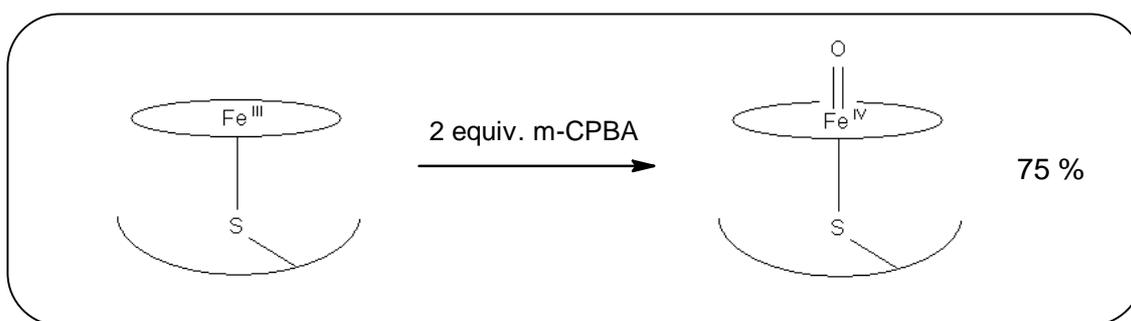


Figure III. 5 : Synthèse du fer(IV)-oxo, espèce active du cytochrome P450 (Rittle et Green 2010).

Le développement de systèmes capables d'imiter l'efficacité et l'élégance de la biosynthèse catalysée par les cytochromes P450 constitue donc un défi majeur de la catalyse biomimétique. Les nombreuses études menées sur ce sujet au cours des 30 dernières années ont abouti à des résultats considérables et ont contribué à la compréhension du fonctionnement des systèmes biomimétiques. Les meilleurs catalyseurs et les plus performants sont naturellement des métalloporphyrines qui mettent en jeu les systèmes oxydoréducteurs comme le fer dans le cytochrome P450.

### III. Les complexes porphyriniques

Nous allons passer en revue les modèles fonctionnels des cytochromes P-450 capables de catalyser des réactions d'oxydation de substrats organiques. L'objectif ici n'est pas de faire une revue exhaustive des systèmes catalytiques d'oxydation d'hydrocarbures utilisant les métalloporphyrines comme catalyseurs, mais de rapporter les résultats qui nous paraissent les plus significatifs en termes d'efficacité en oxydation d'alcane et d'alcène. De même, nous examinerons par la suite les systèmes catalytiques utilisant les complexes bases de Schiff dans les oxydations des hydrocarbures.

Depuis le premier article de Groves en 1979 (Groves 1979) faisant état de l'activité catalytique de la tétraphénylporphyrine de Fe(III) pour l'hydroxylation du cyclohexane et l'époxydation d'alcènes en présence de PhIO, d'autres travaux (Groves 1980, Hill 1980 et Mansuy 1984) ont développé la diversité structurale des métalloporphyrines ce qui a permis d'étendre leur champ d'application à divers secteurs de la catalyse d'oxydation comme, par exemple, aux oxydations énantiosélectives.

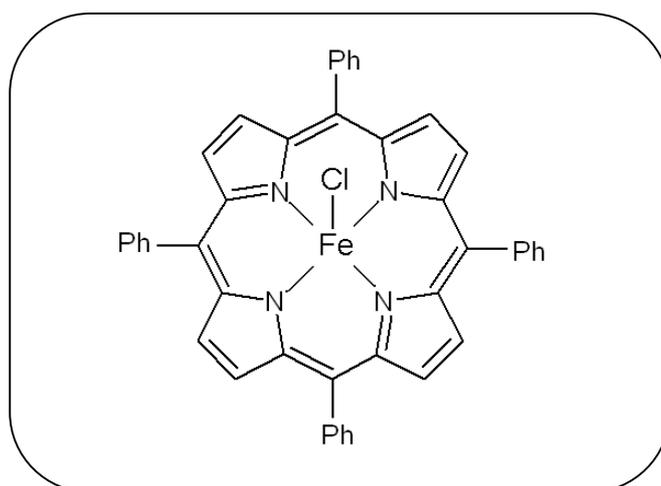


Figure III. 6: Le complexe tétraphénylporphyrine  $Fe(III)Cl$ , modèle du cytochrome P-450.

Les études de catalyse d'oxydation ont principalement été réalisées par la voie de "shunt peroxydique", c'est-à-dire le shunt *C* sur le cycle catalytique, en associant des métalloporphyrines de fer ou de manganèse avec des donneurs chimiques d'atomes d'oxygène comme  $PhIO$ ,  $NaOCl$ , et  $H_2O_2$ , ou encore les periodates ( $IO_4^-$ ). Il existe quelques exemples de systèmes synthétiques d'oxydation utilisant des métalloporphyrines avec  $O_2$  comme oxydant (Groves 1995) en présence d'un réducteur comme  $NaBH_4$ , l'acide ascorbique ou l'amalgame  $Zn(Hg)$ , néanmoins ces travaux sont marginaux en raison des problèmes liés à la présence dans le même compartiment de l'oxydant et du réducteur.

Ce problème d'inhibition a touché les premiers complexes porphyriniques, dits de premières générations, avec des porphyrines simples, telles que la tétraphénylporphyrine (TPP) et la tetramésitylporphyrine (TMP) (Groves 1986-1987-1988, Hill 1985, Smegal 1983). Il s'en est suivi alors l'élaboration d'autres types de porphyrines, dites de deuxième et de troisième génération, dans lesquelles des modifications structurelles ont été apportées. Ainsi, une augmentation de la stabilité des complexes a été observée pour les porphyrines halogénées et celles substituées sur les quatre noyaux phényles (Meunier 1992, Gonsalves 1996, Dolphin 1997, Mansuy 1999). De même, il a été montré que la fixation d'un sixième ligand comme l'imidazole augmente sensiblement la réactivité des catalyseurs (Anelli 1989, Banfi 1990).

La recherche des systèmes biomimétiques a vite gagné d'autres types des complexes catalyseurs, non porphyriniques tels que les bases de Schiff (Tabushi 1979, Groves 1980 et Hill 1980), les macrocycles comme les tétraazaannulènes (Koola 1987) et les cyclames (Kinneary 1988), fonctionnant en présence d'un composé donneur d'atomes d'oxygène. Dans tous les cas,

l'atome central est un ion métallique pouvant coordonner d'une façon réversible l'oxygène pour former l'espèce active métal-oxo. Or ces espèces ont le plus souvent été observées avec des ions métaux à haut degré d'oxydation tels que le fer (Costas 2000-2004), le manganèse (Pospisil 1996, Cavallo 2004), et autre ruthénium (Griffith 2011).

L'atome d'oxygène nécessaire pour former les espèces réactives peut provenir d'un produit chimique de synthèse (PhIO, NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>...) ou d'une molécule de dioxygène (O<sub>2</sub>). Ce qui nous ramène à classer les systèmes catalytiques en deux groupes:

(i): les systèmes fonctionnant avec de l'oxygène chimique (comprenant la catalyse homogène et la catalyse hétérogène).

(ii): les systèmes fonctionnant avec l'oxygène moléculaire (comprenant la catalyse homogène et la catalyse hétérogène).

Tableau III.1 : Principaux oxydants utilisés dans les réactions catalysées les métalloporphyrines et les complexes métal-bases de Schiff (Barf 1995).

Oxydant	Teneur en oxygène actif (% massique)	Sous produits
O <sub>2</sub>	50,0	H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	47,0	H <sub>2</sub> O
NaOCl	21,6	NaCl
CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H	21,1	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H
<i>t</i> -BuOOH	17,8	<i>t</i> -BuOH
KHSO <sub>5</sub> <sup>a</sup>	10,5	KHSO <sub>4</sub>
MCPBA <sup>b</sup>	09,3	<i>m</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> H
NaIO <sub>4</sub> <sup>c</sup>	07,5	NaIO <sub>3</sub> (NaI)
PhIO	07,3	PhI

<sup>a</sup>: hydrogénopersulfate de potassium, <sup>b</sup>: acide méta-chloroparabenzoiïque, <sup>c</sup>: periodates de sodium

Dans tous les cas, les facteurs influençant le choix de l'oxydant tiennent compte de sa teneur en oxygène actif, de sa disponibilité, de sa sélectivité, de la nature des sous produits générés ainsi que de son recyclage. Par conséquent, des oxydants tels que l'oxygène moléculaire et le peroxyde d'hydrogène seraient des oxydants idéaux. Mais ces deux composés ont rarement été utilisés dans les époxydations énantiosélectives, contrairement à l'iodosylbenzène et à l'hypochlorite de sodium en raison de la faible sélectivité due à la présence de réactions concurrentes.

#### IV. Les systèmes catalytiques à oxygène chimique

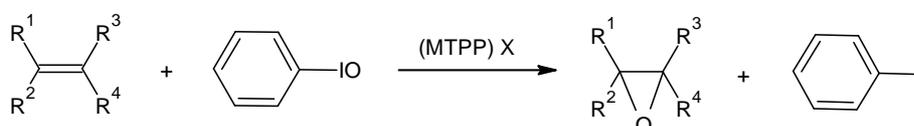
Le fonctionnement de tous les systèmes biomimétiques porphyriniques et non porphyriniques nécessite la présence d'un donneur d'atomes d'oxygène. L'oxygène chimique est en général en

provenance d'un composé de synthèse tel que l'iodosylbenzène (PhIO), le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), l'hypochlorite de sodium (NaOCl).

## IV.1. Cas de la catalyse homogène

### IV.1.1. Utilisation de l'iodosylbenzène

L'activité catalytique de la tétraphénylporphyrine de fer pour l'hydroxylation du cyclohexane et l'époxydation d'alcènes en présence de l'iodosylbenzène (PhIO) a été rapportée pour la première fois en 1979 par Groves (Groves 1979). Cette étude a été par la suite étendue au manganèse (Tabushi 1979, Groves 1980, Hill 1980 et Mansuy 1984).



Le tableau (III.2) regroupe les résultats obtenus par Groves 1979-1980 et Mansuy 1984 en époxydation du cyclohexène et du stilbène (*cis* et *trans*), ainsi qu'en hydroxylation du cyclohexane, par PhIO catalysées par Fe(TPP)Cl et Mn(TPP)Cl.

Tableau III. 2: Oxydations d'hydrocarbures par PhIO catalysées par Fe(TPP)Cl et Mn(TPP)Cl.

Entrées	Substrats	Produits	Catalyseurs		
			Fe(TPP)Cl <sup>a</sup>	Mn(TPP)Cl <sup>b</sup>	
1	<i>cis</i> -stilbène	époxyde <i>cis</i>	82 %	35 %	56 % <sup>c</sup>
		époxyde <i>trans</i>	0 %	55 %	4 % <sup>c</sup>
2	<i>trans</i> -stilbène	époxyde <i>trans</i>	> 1 %	53 %	
3	cyclohexène	époxyde	55 %	-	
		cyclohexéanol	15 %	-	
4	cyclohexane	cyclohexanol	8 %	50 %	26 % <sup>d</sup>
		cyclohexanone	0 %	< 1 %	5 % <sup>d</sup>
		chlorocyclohexane	-	20 %	11 % <sup>d</sup>

<sup>a</sup> catalyseur/PhIO/substrat = 1/6/200 dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, addition lente de PhIO pendant une période de 30 min, les rendements sont calculés par rapport au PhIO consommé,

<sup>b</sup> catalyseur/PhIO/substrat = 1/5/50 dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, les rendements sont calculés par rapport à PhIO,

<sup>c</sup> catalyseur/Imidazole = 1/10,

<sup>d</sup> catalyseur/PhIO/substrat = 1/9/270 dans le benzène.

Le complexe Fe(TPP)Cl catalyse l'oxydation du cyclohexène par PhIO avec un rendement de 55% pour l'époxyde et 15% pour le cyclohexénol (Tableau III.2, entrée 3). L'oxydant est totalement consommé en 30 min. Il catalyse aussi la conversion du *cis*-stilbène en époxyde *cis* (82%) alors que le *trans*-stilbène n'est pas oxydé (Tableau III.2, entrées 1 et 2). Pour cette même réaction, l'action stéréosélective de Mn(TPP)Cl est différente. L'oxydation du *cis*-stilbène catalysée par ce complexe donne un mélange d'époxydes (Tableau III.2, entrée 1) avec un rapport *cis:trans* de 1:1,6 et un rendement de 90%. L'addition d'imidazole, 10 équivalents par rapport au catalyseur, permet de favoriser la formation de l'époxyde *cis* avec un rapport *cis:trans* de 14:1. Le *trans*-stilbène est époxydé uniquement en époxyde *trans* avec un rendement de 53% (Tableau III.2, entrée 2).

Toutefois l'utilisation de ces catalyseurs, modélisant la réactivité des cytochromes P-450, ne peut être appliquée en synthèse car le substrat est utilisé en très large excès afin de protéger les métalloporphyrines d'une dégradation rapide et les complexes sont rapidement détruits lors de l'oxydation de substrats peu réactifs tels les alcanes (Chang 1979, Mansuy 1989, Tabushi 1988).

Par ailleurs, Kochi a entrepris durant les années 80 de minutieuses études structurales et cinétiques sur la catalyse des époxydations des oléfines par complexes salen (Samsel 1985, Sidall 1983, Srinivasan 1985-1986). Les résultats ont, dans un premier temps, montré l'aptitude qu'ont les complexes cationiques salen de chrome à réaliser des époxydations catalytiques sur alcènes en présence d'iodosylbenzène comme oxydant. Par la suite Kochi et ses collaborateurs ont réussi à augmenter l'efficacité des époxydations de divers alcènes en utilisant les complexes Mn (III)-salen et l'iodosylbenzène comme oxydant (Srinivasan 1986)

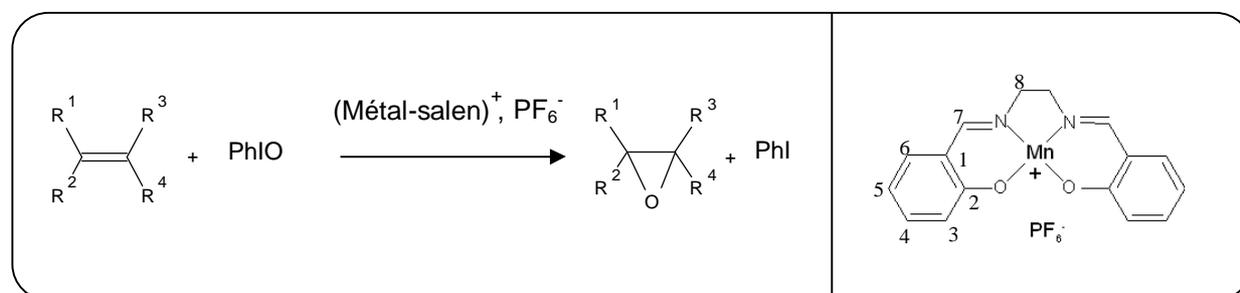


Figure III. 7 : Époxydation d'oléfines par le PhIO et le complexe cationique de Kochi (Srinivasan 1986a).

Tableau III. 3: Effet de la structure du catalyseur Mn(III)-salen sur l'epoxydation du cyclohexène et du 1-octène<sup>a</sup>: (Srinivasan 1986a).

Entrées	Mn(III)-salen	Cyclohexène		1-octène
		% epoxyde	% alcool <sup>b</sup>	% 1-epoxy octène
1	5,5'-diméthoxy	36	T	12
2	3,3'-diméthoxy	56	T	25
3	7,7'-diphényl	40	T	15
4	5,5'-dichloro	57	3	41
5	5,5'-dinitro	67	4	59
6	3,3',5,5'-tétranitro	61	e	f

<sup>a</sup> Dans 5 mL d'acétonitrile contenant 0,30 mmole d'oléfine, 0,15 mmole d'iodozylbenzène et 0,011 mmole de catalyseur à 25 °C, rendements (%) exprimés par rapport à PhI formés; T: traces < 0,5 %; <sup>b</sup> 2-cyclohexenol; <sup>c</sup> Traces et autres sous produits minoritaires; <sup>f</sup> Non déterminé.

Les résultats montrent que les complexes substitués par les groupes attracteurs (nitro et chloro) sont les plus efficaces dans l'epoxydation du cyclohexène et du 1-octène (entrées 4 et 5). En revanche, les substitutions par les groupes donneurs (méthoxy et phényl) diminuent l'efficacité du complexe (entrées 1 et 3).

Il est important aussi de signaler les remarquables travaux de l'équipe de Jacobsen en matière d'étude de la stéréochimie de la réaction d'epoxydation des oléfines en utilisant des complexes de manganèse(III)-salen optiquement actif, associés à l'iodosylmésitylène (2,4,6-triméthyl-iodosylbenzene) comme oxydant (Zhang 1990).

#### IV.1.2. Utilisation du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) est un oxydant particulièrement attractif puisqu'il est peu coûteux et non polluant, le sous-produit de sa décomposition étant l'eau. Le complexe Mn(TDCPP)Cl est un catalyseur d'oxydation efficace avec cet oxydant. Associée à un co-catalyseur, comme l'imidazole (Traylor 1984) ou l'acétate d'ammonium (Porhiel 2000), cette métalloporphyrine, par l'intermédiaire de l'espèce active Mn(V)=O, permet d'oxyder le cyclohexène en époxyde en 2 heures avec un taux de conversion de 91% (catalyseur/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/imidazole/cyclohexène : 1/200/24/40, 36 cycles catalytiques) et moins de 5% de perte en catalyseur (Traylor 1984). L'hydroxylation d'alkanes et de composés aromatiques se fait avec des rendements satisfaisants : l'oxydation du cyclohexane catalysée par Mn(TDCPP)Cl produit 40% d'alcool et 6% de cétone, le rendement par rapport à l'oxydant est de 52% (Traylor 1984)

Récemment, Nam et coll. ont étudié l'influence du ligand axial anionique X sur la réactivité de Fe(TPFPP)X en catalyse d'oxydation du cyclohexène et du cyclohexane par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

dans un solvant aprotique (Nam 2000). Leurs résultats montrent que la présence d'un contre-anion X fortement donneur ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{OAc}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) inhibe l'activité catalytique alors que les ligands axiaux moins électro-donneurs ( $\text{OTf}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) sont efficaces pour l'époxydation du cyclohexène. Le complexe  $\text{Fe}(\text{TPFPP})\text{NO}_3$  est le seul à catalyser efficacement à la fois l'époxydation du cyclohexène (78%) et l'hydroxylation du cyclohexane (30%) dans les conditions opératoires utilisées.

Nam et coll. ont également étudié par spectroscopie UV-Visible l'influence du ligand axial X sur la formation des espèces Fe-oxo par action de m-CPBA sur  $\text{Fe}(\text{TPFPP})\text{X}$  en solution dans un mélange dichlorométhane/acétonitrile à  $-60^\circ\text{C}$ . Lorsque  $\text{X} = \text{HO}^-$ ,  $\text{AcO}^-$  ou  $\text{Cl}^-$  (contre-anion fortement donneur), la rupture de la liaison O-O du peracide est homolytique, générant une espèce  $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{TPFPP})\text{-O}$ . Lorsque  $\text{X} = \text{OTf}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  ou  $\text{NO}_3^-$  (contre-anion faiblement donneur), la rupture est hétérolytique, conduisant à une espèce  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{TPFPP})\text{-O}]^+$ , comme dans les cytochromes P-450.

Tableau III. 4: Effet du ligand axial X sur l'oxydation du cyclohexane et du cyclohexène par  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe}(\text{TPFPP})\text{X}$  (Nam 2000).

Substrats	Produits	Rendement en produits d'oxydation (%) <sup>c</sup>					
		$\text{HO}^-$	$\text{AcO}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{OTf}^-$	$\text{ClO}_4^-$	$\text{NO}_3^-$
cyclohexène <sup>a</sup>	époxyde	< 2	< 2	< 2	65	68	78
	cyclohexénol	0	3	0	3	4	6
	cyclohexénone	0	3	0	2	2	5
cyclohexane <sup>b</sup>	cyclohexanol	< 1	< 1	< 1	6	6	30
	cyclohexanone	0	0	0	1	1	1

<sup>a</sup> catalyseur/oxydant/substrat = 1/50/2000 dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,

<sup>b</sup> catalyseur/oxydant/substrat = 1/20/1000 dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,

<sup>c</sup> Les rendements sont calculés à partir de l'oxydant.

En ce qui concerne l'emploi du peroxyde d'hydrogène avec les complexes  $\text{Mn}(\text{salen})$ , citons l'exemple de la réaction d'époxydation catalytique des alcènes par  $\text{H}_2\text{O}_2$ , catalysée par des complexes de manganèse (III)-bases de Schiff chiraux et non chiraux, rapporté par Pietikäinen (Pietikäinen 1994). En présence d'un hétérocycle azoté comme ligand axial et de 30 % de peroxyde d'hydrogène aqueux, les meilleurs excès énantiomériques obtenus sont de 60 % pour l'époxydation du 1,2-dihydronaphtalène et 47 % le *trans*- $\beta$ -méthylstilbène époxyde. Les conditions optimum de la réaction sont obtenues pour l'emploi de l'imidazole et de la N-méthyl-imidazole.

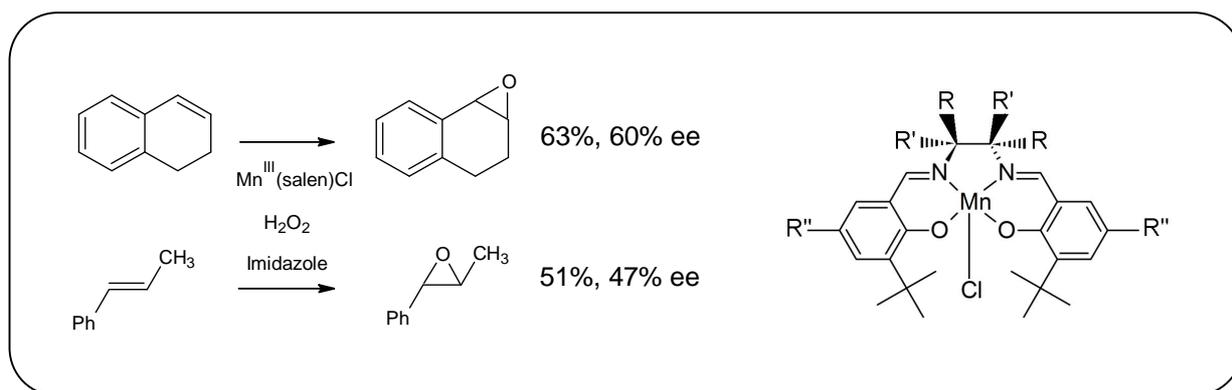


Figure III. 8 : Le peroxyde d'hydrogène et les complexes Mn(salen) dans l'époxydation asymétrique d'oléfines non fonctionnalisées (Pietikäinen 1994).

De son coté, Katsuki a également utilisé le peroxyde d'hydrogène comme oxydant avec une série de complexes salen et le N-méthyl imidazole pour l'époxydation asymétrique des dérivés du chromène. Le 6-acétamido-2,2-diméthyl-7-nitrochromène a ainsi été convertit en époxyde correspondant avec un taux de 95 % et un rendement de 98 % (Irie 1994).

#### IV.1.3. Utilisation de l'hypochlorite de sodium

Initié par Meunier (Meunier 1984) dans la catalyse biomimétique homogène, Burrows à utilisé de l'hypochlorite de sodium pour catalyser les réactions d'époxydations d'oléfines avec le complexe de nickel<sup>II</sup>(salen) (Yoon 1988-1990).

Tableau III. 5: Oxydation d'oléfines par NaOCl catalysée le complexe Ni(salen) (Yoon 1988,1990).

Substrat	% conversion <sup>a</sup>	% époxyde <sup>b</sup>	% benzaldéhyde	sélectivité <sup>c</sup>
Z-stilbène	45	12	12	27
E-stilbène	80	46	0	58
Z-β-méthylstyrène	100	84	10	84
E-β-méthylstyrène	100	89	0	89

<sup>a</sup> Quantité de produit de départ consommé après 5 heures de réaction.

<sup>b</sup> Par rapport à l'alcène de départ.

<sup>c</sup> Epoxyde formé/% conversion.

L'hypochlorite de sodium, utilisé avec des complexes de manganèse (III)-bases de Schiff dans l'époxydation énantiosélective d'oléfines par Jacobsen et son équipe (Jacobsen 1991, Lee 1991), à donné des excès énantiomériques qui ont atteints 98 %.

En matière d'excès énantiomérique, le complexe (B) (catalyseur de Jacobsen) donne des résultats qui avoisinent les 100 % pour l'époxydation des dérivés du chromène, ceci est certainement en rapport avec l'introduction dans le squelette du complexe de carbones asymétriques et de groupes volumineux dans le but de créer des interactions, à l'image des quatre tertio butyle. En effet, il est généralement admis que l'origine de la forte énantiosélectivité conférée par ces complexes est dominée par des interactions entre le complexe chiral Mn(salen) et les deux faces prochirales de l'oléfine. Dans ces systèmes, les centres asymétriques sont positionnés à proximité du centre métallique, ce qui améliore le transfert de "l'information" chirale au produit. Les groupes tertio butyles, en positions 3,3' et 5,5' du cycle aromatique, et les hydrogènes axiaux du cyclohexane (le pont entre les fonctions imines) bloquent toutes les approches de l'oléfine pour ne laisser que la face où se trouve l'atome d'oxygène déjà activé.

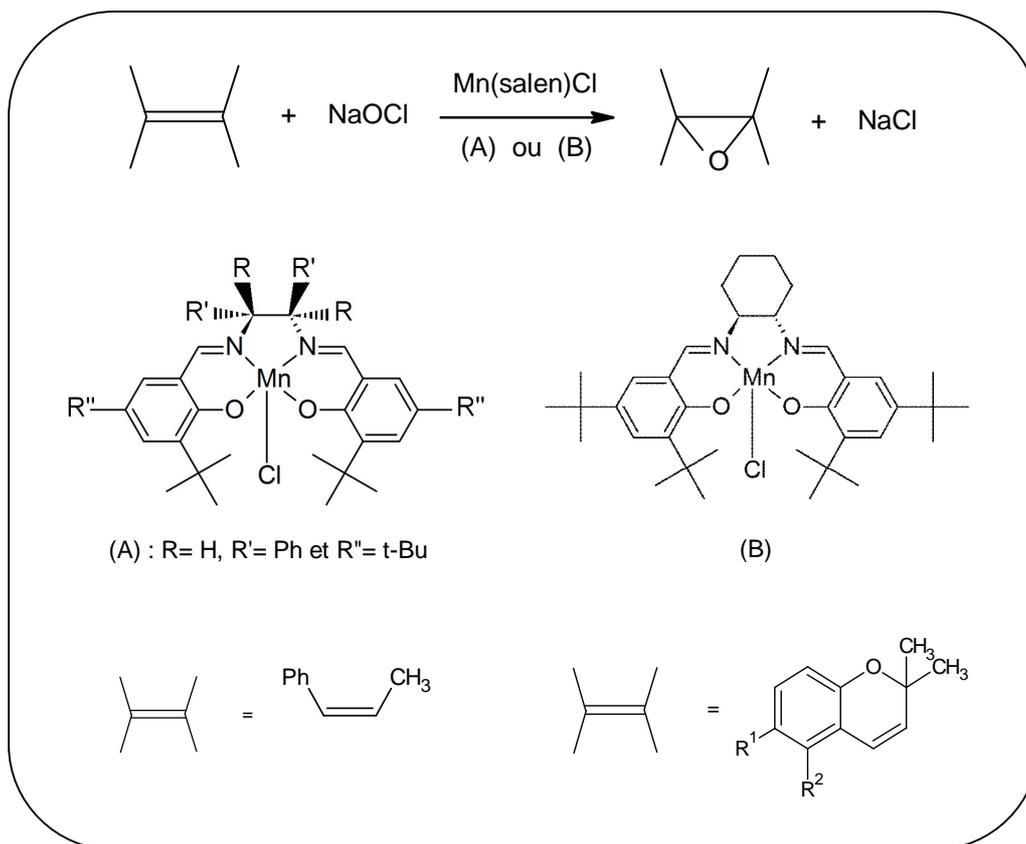


Figure III. 9 : Époxydation énantiosélective du  $\beta$ -méthylstyrène (Lee 1991a) et des dérivés du chromène (Lee 1991b) par l'hypochlorite de sodium catalysée par des complexes de Mn(III)-bases de Schiff (A) ou (B).

#### IV.1.4. L'hydroperoxyde de tertio-butyle (TBHP)

Pour l'action du TBHP sur les époxydations, citons l'exemple de Kochi, où le complexe catalyseur est achiral (Srinivasan 1986b), et celui de Jacobsen, où le catalyseur est chiral (Palucki 1995). Dans les cas de figure, les complexes produisent une quantité non négligeable de produits de couplage, ce qui est caractéristique d'un mécanisme radicalaire d'autoxydation. En fait, les complexes de bases de Schiff se sont révélés être de bons catalyseurs de décomposition homolytique du TBHP générant des radicaux t-BuO• comme espèces oxydantes (Fig. III. 11).

Les résultats de Kochi montrent pour cette réaction sont comparables à ceux de la réaction par l'iodosylbenzène (tableau III. 2, entrée 5). Les sous produits peroxydiques accompagnant la formation de l'époxyde résultent de la séquence réactionnelle suivante de la figure III.11.:

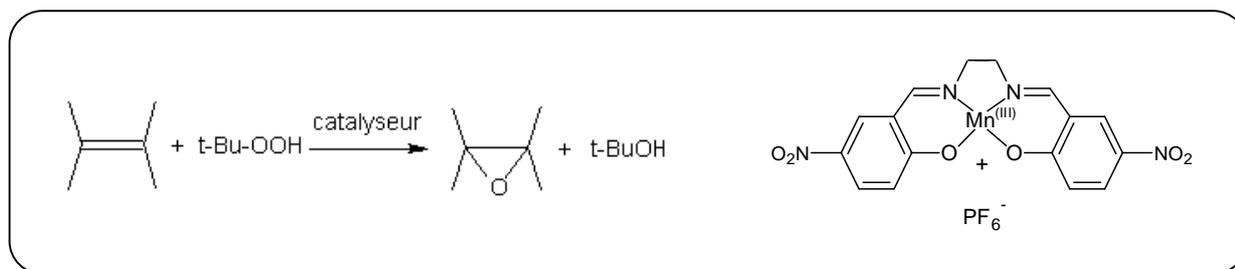


Figure III. 10: Époxydation d'oléfines par le TBHP et le complexe cationique de Kochi (Srinivasan 1986b).

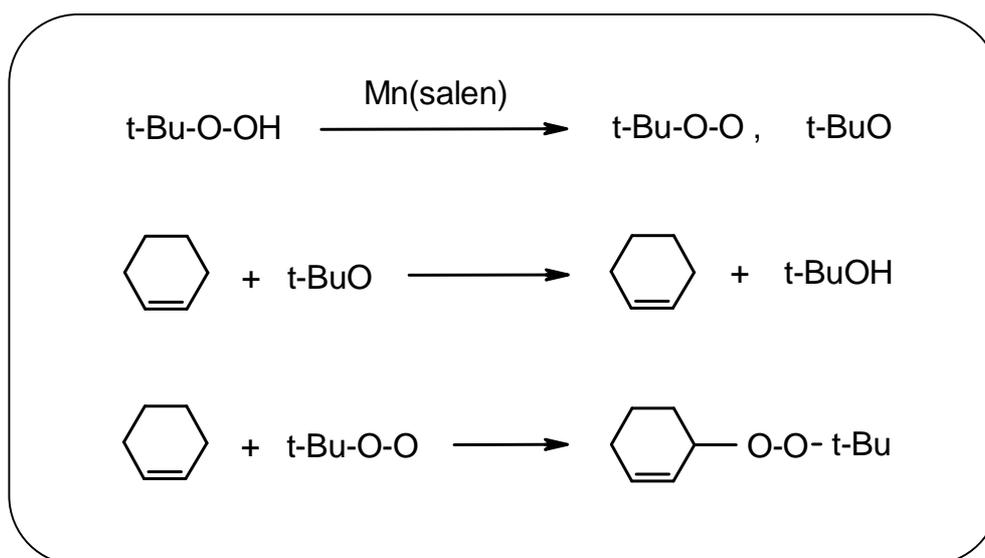


Figure III. 11 : Décomposition du TBHP et formation de peroxydes par action des complexes Mn-bases de Schiff (Ourari 1995).

Par ailleurs, et dans une étude comparative sur l'époxydation catalytique du *cis*- $\beta$ -méthylstyrène par différents oxydants chimiques, Jacobsen et son équipe (Palucki 1995) ont noté une diminution remarquable du rendement de la réaction lorsque l'oxydant est le TBHP (tableau III.6, entrée 5) et le catalyseur est un complexe Mn(salen). Le mélange réactionnel final contient un faible pourcentage de l'époxyde et un mélange de sous produits. Enfin, il a été constaté que l'énantiosélectivité et les rapports (époxyde *cis*/époxyde *trans*) augmentent de manière significative à basse température.

Tableau III. 6 : Époxydation du *cis*- $\beta$ -méthylstyrène par différents oxydants en présence du complexe chiral (A) : [Mn(salen) où R = H, R' = Ph et R'' = Br], voir fig. V. 10.

Entrées	Oxydant	Temps	Rendement (%)	ee (%)	Cis/Trans
1	NaOCl	2 h	91	81	20
2	KHSO <sub>5</sub>	40 h	82	86	27
3	MMPP	1 h	94	85	32
4	m-CPBA	5 min	99	83	14
5	TBHP	40 h	24	81	2

MMPP = monoperoxyphthalate de magnésium, température = 0 °C, milieux anhydres sauf entrée 1,

## IV. 2. Cas de la catalyse hétérogène

D'une façon générale, les avantages de la catalyse hétérogène, en termes de facilité de traitement des bruts réactionnels et de la possibilité de régénération du catalyseur, sont indiscutables. Particulièrement, dans le cas des oxydations catalysées par les complexes bases de Schiff, la catalyse hétérogène pourrait s'avérer encore plus efficace dans la mesure où elle peut minimiser les réactions de dégradations des catalyseurs. Les développements actuels s'orientent donc vers l'hétérogénéisation de la catalyse homogène dont le principe est l'immobilisation sur diverses matrices (supports) de catalyseurs éprouvés. Une activité catalytique comparable à celle de la phase homogène a été observée dans certains cas avec une sélectivité équivalente, ou parfois même supérieure. Néanmoins, les inconvénients majeurs de ces systèmes concernent à la fois leur stabilité mécanique et chimique. Pour cela, la nature de la matrice et le mode de fixation du catalyseur font l'objet d'un choix judicieux afin de résister aux attaques et contraintes dans le milieu réactionnel. Les matrices de catalyseurs peuvent être minérales ou organiques et, selon le cas, on distingue des modes de fixations différents.

Nous rapportons brièvement ci-dessous quelques exemples de catalyseurs Mn(salen)

### IV.2.1. Les matrices minérales

L'utilisation des minéraux argileux dans des réactions catalytiques était connue vers la fin du XIXe siècle (Von Liebig 1865). Des exemples de réactions catalytiques sont isomérisation simple et polymérisation sur la palygorskite, un phyllosilicate du groupe des sépiolite (Montaland, 1911; Gurwitsch 1912, 1923). Dans la période 1930 à 1950, les montmorillonites traitées à l'acide étaient utilisées comme catalyseurs dans le craquage catalytique du pétrole, mais elles furent remplacées par les zéolithes plus sélectives. Le développement de argiles expansibles par des composés organiques (Barrer & MacLeod 1955) a permis de revenir aux minéraux argileux, profitant de la non adaptation des zéolithes à la conversion de certaines molécules organiques de tailles relativement grandes.

Il existe plusieurs types de matériaux minéraux ayant servi comme matrices pour les catalyseurs, et en fonction de leurs structure, les principaux type sont classés comme suit:

Les structures à feuillets (montmorillonites, laponite...)

Les structures poreuses (les zéolithes, structures à piliers...),

Les structures amorphes (la silice, l'alumine...)

Le tableau III. 7 résume les principaux résultats obtenus dans l'époxydation de quelques oléfines par des catalyseurs Mn(salen) et complexe Mn-porphyriniques supportés par les matrices minérales.

Les résultats obtenus (voir tableau III.7) lors de l'hétérogénéisation montrent que l'efficacité des catalyseurs est beaucoup plus affectée par la méthode utilisée pour l'immobilisation du catalyseur sur la matrice que par la nature de la matrice elle même (entrées 8, 9 et 10). Dans les mêmes conditions de réactions<sup>h, i et j</sup>, le rendement en époxyde décroît selon que le complexe est fixé par insertion, greffage covalente moyennant le chlorure cyanurique ou le greffage via le 3-aminopropyltriéthoxysilane. Par ailleurs, le tableau III. 7 fait apparaître le rôle de l'oxydant employé (entrées 1 et 2), puisque dans les mêmes conditions opératoires, l'iodosylbenzène donne 42 % d'époxyde alors que l'hydroperoxyde de t-butyle n'en fourni que 11 %. Dans ce contexte, les periodates donnent un très bon résultat avec 91 % en 4heures lors de l'époxydation du cyclohexène par un complexe Mn(salen) encapsulé dans une montmorillonite(entrée 7).

Signalons enfin la très bonne performance (97 %) du catalyseur Mn(salen) encapsulé dans une montmorillonite à piliers associé à l'iodosylbenzène (entrée 6). En outre aucun relargage du catalyseur n'a été observé durant les essais catalytiques ce qui témoigne de la grande stabilité du matériau modifié. En revanche, dans une expérience qui n'est pas rapportée ici, ces mêmes auteurs décrivent un faible taux de conversion, beaucoup de sous produits d'oxydation et une expulsion du catalyseur hors de la matrice juste en remplaçant l'iodosylbenzène par l'hydroperoxyde de t-butyle. En somme, tous les essais effectués avec l'hydroperoxyde de t-

butyle ne sont pas très concluants, mettant en cause et confirmant l'existence des couplages radicalaires de l'oxydant (voir aussi tableau III. 8).

Tableau III. 7: Comparaison entre les différents catalyseurs supportés dans l'époxydation des oléfines.

Entrée	Référence	Support	Réaction	Catalyseur	Substrat	Époxyde (%)
1	Dixit 1988	Mmt	a	Mn(salen)	C. O	42
2	Dixit 1988	Mmt	b	Mn(salen)	C. O	11
3	Bowers 1990	Zéolithe	c	Mn(salen)	C. Hex	*
4	Fraile 1998	Bentonite	d	Mn(salen)	C. Hex.	56
5	Fraile 1998	Laponite	e	Mn(salen)	C. Hex	56
6	Kuzniarska 2004	Al-Mmt	f	Mn(salen)	Styrène	97
7	Bahramian 2006	Mmt	g	Mn(salen)	C. Hex.	91
8	Kuzniarska 2007	Al-Mmt	h	Mn(salen)	Styrène	80
9	Kuzniarska 2007	Al-Mmt	i	Mn(salen)	Styrène	29
10	Kuzniarska 2007	Al-Mmt	j	Mn(salen)	Styrène	18
11	Barloy 1992	Alumine	k	Mn(TSPP)Cl	C. O	75
12	Barloy 1990-1992	Mmt	l	Mn(T <sub>4</sub> MPyP)Cl	C. O	89
13	Barloy 1992, Battioni 1989	Silice	m	Mn(T <sub>4</sub> MPyP)Cl	C. O	92

Toutes les réactions ont lieu à température ambiante, C. O: cyclooctène, C. Hex: cyclohexène, Mmt : montmorillonite, (T<sub>4</sub>MPyP): tétraméthylpyridine porphyrine, (TSPP): tétrasulfonatophénylporphyrine.

\* Nombre de cycles catalytiques : 1387, produit : alcool et cétone correspondant.

<sup>a et l</sup> Échanges d'ions, iodosylbenzène,

<sup>b</sup> Échanges d'ions, hydroperoxyde de ter-butyle,

<sup>c</sup> Encapsulation, iodosylbenzène,

<sup>d</sup> Échanges d'ions, iodosylbenzène,

<sup>e</sup> Échanges d'ions, iodosylbenzène,

<sup>f</sup> Encapsulation dans une montmorillonite à piliers d'aluminium, iodosylbenzène,

<sup>g</sup> Catalyseur immobilisé par échanges d'ions, periodate de sodium, acétonitrile,

<sup>h</sup> Insertion du catalyseur, iodosylbenzène, acétonitrile,

<sup>i</sup> Greffage covalent en utilisant le chlorure cyanurique (2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine), iodosylbenzène, acétonitrile,

<sup>j</sup> Greffage covalent en utilisant le 3-aminopropyltriéthoxysilane, iodosylbenzène, acétonitrile,

<sup>k et m</sup> Adsorption, iodosylbenzène.

Tableau III. 8: Époxydation du cyclohexène et du cyclooctène catalysée par le complexe Mn(salen) en phase homogène et en phase supportée dans une argile (Dixit 1988).

Entrées	Substrat	Phase catalyse	Oxydant	Turnover*
1	Cyclohexène	Homogène	TBHP	1,5
2	Cyclohexène	Supportée	TBHP	4,5
3	Cyclooctène	Homogène	TBHP	4,6
4	Cyclooctène	Supportée	TBHP	3,8
5	Cyclohexène	Homogène	PhIO	15
6	Cyclohexène	Supportée	PhIO	10
7	Cyclooctène	Homogène	PhIO	20
8	Cyclooctène	Supportée	PhIO	15

\* [époxyde]/[catalyseur]

#### *IV.2.2. Les matrices organiques*

Utilisation de polymères comme supports pour les complexes de métaux de transition permet de conjuguer une flexibilité contrôlable de la matrice avec la possibilité d'affiner les propriétés physiques de la matière (polarité, gonflement, morphologie, etc.), et ce par la combinaison appropriée de monomères et agents de réticulation. Le premier exemple d'un complexe métallique supporté par un polymère organique a été proposé en 1969 (Haag 1969) et se composait d'une matrice en polystyrène sulfonaté dans laquelle est piégé un complexe cationique de platine (II). Depuis lors, pratiquement toutes les classes des polymères organiques, y compris naturels tels que la soie (Sajiki 2003), l'amidon (Huang 2002a), la cellulose (Huang 2002b), le chitosane (Guo 2003c, Zhang 2003), ont été étudiés en tant que supports pour des complexes métalliques. Parmi toutes les applications réservées à ces complexes supportés, la principale reste leurs utilisations en catalyse.

Il existe deux techniques principales pour immobiliser un complexe dans un polymère: l'échange d'ions (ou la complexation) et le greffage covalent.

##### *IV.2.2.1. Immobilisation par échanges d'ions*

Des complexes porphyriniques ont été immobilisés dans des résines de polystyrène (Saito 1986a et b) pour réaliser la dismutation de l'eau oxygénée. Cette catalyse est comparable à celle de la peroxydase dans la co-oxydation du phénol et de 4-aminoantipyrine (Saito 1987). En outre, l'étude de l'activité catalytique des porphyrines cationiques  $\text{Fe(III)[T}_4\text{MPyP]Cl}$  fixées sur des polymères sulfonés a permis la mise en évidence de la l'amélioration de l'efficacité catalytique de l'époxydation du cyclooctène comparativement à la phase homogène (Leanord 1990 et 1991).

Par ailleurs, Meunier et ses collaborateurs (Campestrini 1992) ont étudiés l'activité catalytique de plusieurs systèmes porphyriniques polyhalogénées de fer et de manganèse immobilisées sur des films de poly(vinylpyridinium). Les résultats obtenus par ces auteurs en matière d'époxydation des alcènes et d'oxydation des alcanes sont très concluant, atteignant parfois les 100 % en époxyde.

##### *IV.2.2.2. Immobilisation par création d'une liaison covalente*

Plusieurs études menées sur les complexes métalliques immobilisés sur des polymères ont montré qu'ils présentent une grande efficacité catalytique vis à vis de l'époxydation sélective de diènes (Émile 2004), de l'oligomérisation de l'éthylène (Pittman Jr 2006), de la décomposition

du peroxyde d'hydrogène (Gupta 2003), de l'oxydation des alcools (Ferreira 2004, Kang 2005) et de l'oxydation sélective des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques (Ferreira 2004, Blaz 2006).

Les bases de Schiff ont été largement utilisées sous forme polymérisée. Le premier exemple que nous avons trouvé dans la littérature remonte à l'année 1957, lorsque dans une étude sur la stabilité thermique des bases de Schiff, Marvel a synthétisé une base de Schiff polymérisée en chauffant le dialdéhyde salicylique avec l'ortho-phénylènediamine dans le THF (Marvel 1957).

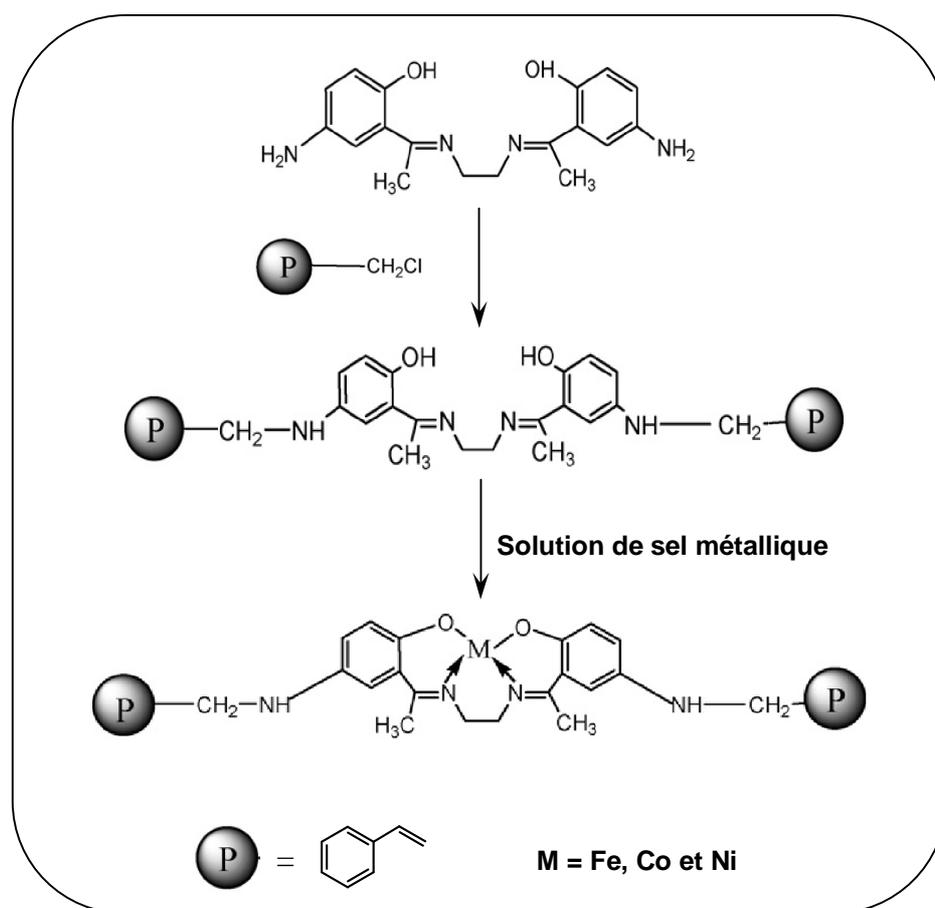


Figure III 12. : Greffage d'un ligand salen puis complexation sur un polystyrène, (Gupta 2007).

En outre, des dérivés des ligands salen greffés sur un polystyrène réticulé ont été préparés par réaction de la base de Schiff sur le polystyrène chlorométhylé, puis complexés par les ions  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  en solution dans le méthanol. Le complexe  $\text{Fe}(\text{salen})$  immobilisé sur le polystyrène a donné un taux de conversion (70 % en 12 h) supérieur à celui de la catalyse homogène lors de l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène (Gupta 2007).

Un autre exemple est celui du complexe Mn-base de Schiff synthétisé par De (tableau II. 9) et polymérisé par ses extrémités vinyliques. Ce complexe a donné des taux de conversion de 90 % pour l'époxydation du styrène et de son dérivé *trans*- $\beta$  méthylé par l'iodosylbenzène, lequel taux est comparable à celui obtenu en catalyse homogène. En outre, le pourcentage en sous produits obtenu est négligeable (sauf le styrène 8 %), alors qu'il est de 8 % environ en catalyse homogène (Srinivasan 1986a). Les effets liés au microenvironnement du catalyseur immobilisé comme l'isolement du site dans la matrice polymère sont susceptibles de contribuer à cette amélioration de la sélectivité.

Tableau III. 9 : Époxydations<sup>a</sup> de quelques oléfines par l'iodosylbenzène catalysées par le complexe Mn(salen)Cl<sup>b</sup> polymérisé<sup>c</sup> (De 1994).

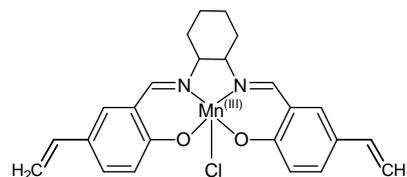
Entrées	Substrat (mmole)	% époxyde	% sous produits	Turnover <sup>d</sup>
1	Styrène (1,92)	90	8 (PhCHO)	30
2	(E)- $\beta$ -méthylstyrène (1,0)	90	traces	22
3	Trans stilbène (1,46)	57	traces	14
4	Indène (2,15)	51	traces	18
5	1,2-dihydronaphtalène (1.53)	60	traces	20

<sup>a</sup> 250 mg de catalyseur (polymère) dans 10 mL d'acétonitrile avec le substrat et iodosylbenzène dans un rapport de 1:2.

<sup>b</sup> Ci-contre le complexe monomérique vinylique.

<sup>c</sup> La copolymérisation du monomère Mn(salen)Cl vinylique est effectuée en présence de l'éthylène glycol di méthacrylate (EGDMA).

<sup>d</sup> Nombre de cycles catalytiques = [époxyde formé]/[catalyseur].



Notons enfin que même les polymères naturels ont été utilisés pour le greffage catalyseurs, comme l'exemple des complexes bases de Schiff de palladium (II) greffés sur le chitosane pour catalyser l'arylation de l'acide acrylique (Liu 2004).

## V. Les systèmes catalytiques à oxygène moléculaire

Ces systèmes présentent l'avantage de se rapprocher des conditions naturelles des réactions d'oxydation du cytochrome P-450. Cependant, l'emploi de l'oxygène moléculaire nécessite la présence d'un réducteur pour assurer les réactions rédox permettant la formation de l'espèce oxydante métal-oxo (Ourari 1995). Plusieurs réducteurs ont été associés à des catalyseurs d'oxydations biomimétiques, tels que le bromohydrure de sodium (Tabushi 1979, Fauvet 1981, Sakurai 1989), l'hydrogène moléculaire (Tabushi 1981-1984-1985-1986), l'ascorbate de sodium (Mansuy 1983, Fontecave 1984, Groves 1988) et le zinc (Battioni 1987).

Seulement la présence de ces réducteurs dans le milieu réactionnel constitue l'un des inconvénients majeurs de ces systèmes catalytiques vu leur compétitivité à l'oxydation avec le substrat. Ces réducteurs chimiques peuvent être remplacés par un réducteur électrochimique (le courant électrique) qui offre plus qu'un avantage. En effet, ce remplacement permet, non seulement d'éliminer un constituant chimique du milieu réactionnel, et par conséquent les interactions oxydant-réducteur qu'il peut engendrer, mais il permet aussi de travailler exactement au potentiel de réduction du complexe. Les systèmes catalytiques utilisant l'oxygène moléculaire se sont donc orientés vers la catalyse électrochimique qualifiée de plus "propre".

### V. 1. Rappel sur l'activation de l'oxygène moléculaire

La molécule de dioxygène est à l'état fondamental un bi-radical puisqu'elle comporte deux électrons célibataires et de spins parallèles sur son orbitale externe. Cette configuration lui confère une très grande stabilité et prévient l'addition directe d'une paire d'électrons (de spins nécessairement opposés), car celle-ci impliquerait une inversion de spin d'un des électrons avant sa liaison. En revanche, et sous réserve d'un apport d'énergie suffisant, la molécule de dioxygène peut aisément acquérir un électron supplémentaire par appariement avec l'un de ses électrons célibataires. Cette réduction monovalente de l'oxygène aboutit à la génération d'une espèce radicalaire simple, l'anion superxoyde ( $O_2^{\bullet-}$ ). Celle-ci peut, en présence d'ions hydrogène  $H^+$ , céder son électron libre à une autre molécule de  $O_2^{\bullet-}$  et donner ainsi naissance au peroxyde d'hydrogène (par réaction dite superoxyde dismutase SOD). Le peroxyde d'hydrogène ne possédant pas d'électrons célibataires et n'est donc pas un radical libre, mais en présence de fer ou de manganèse, il se décompose et donne naissance à un radical hydroxyle  $HO^{\bullet}$ , doué d'une extrême réactivité envers la plupart des structures organiques.

D'un point de vue formel, la réduction de l'oxygène en eau nécessite l'apport de 4 électrons qui peuvent s'ajouter un par un, successivement sur  $O_2$ , en conduisant aux intermédiaires respectifs  $O_2^{\bullet-}$ ,  $H_2O_2$  et  $HO^{\bullet}$  (Fig. III.13). Ces intermédiaires sont des espèces réactives de l'oxygène ou des espèces activées de l'oxygène, car leur réactivité beaucoup plus importante que l'oxygène ou celle de l'oxygène lui-même.

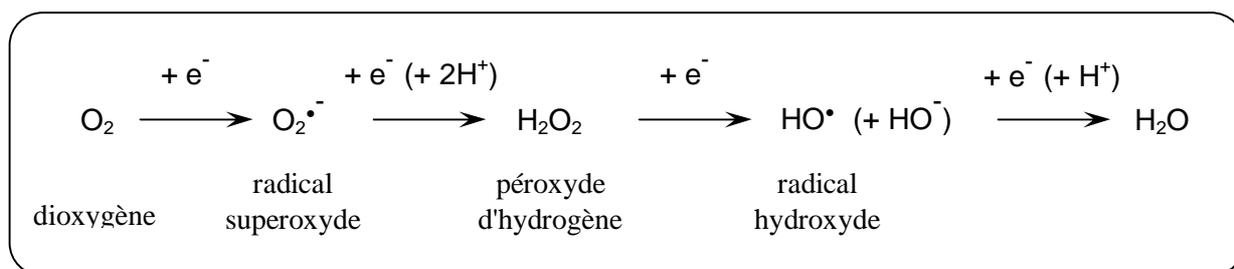


Figure III. 13 : Réduction monoélectronique et production des intermédiaires réduits de l'oxygène.

L'activation de l'oxygène moléculaire par des complexes salen a été observée pour la première fois par Tsumaki dans les années trente (Tsumaki 1938). De nombreux systèmes mono- ou dinucléaires de manganèse ont par la suite été mis au point et testés en tant que catalyseurs dans les réactions d'oxydation d'hydrocarbures (Bailes 1947, Cesarotti 1977, Coleman 1978-1979, Collman 1985-1998-2000, Floriani 1969, Kodadek 1985, Mansuy 1993, Meunier 1986-1992, Traylor 1991-1992, Groves 2000, Yuan 1986).

## V. 2. Cas de la catalyse homogène

À notre connaissance, le premier système catalytique biomimétique utilisant d'oxygène moléculaire pour l'oxydation des oléfines est celui développé par Tabushi (Tabushi 1979). Ce système est catalysé par des metalloporphyrines associées au borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ), utilisé comme agent réducteur. Par la suite, plusieurs réducteurs ont été associés à l'oxygène moléculaire dans des systèmes de catalyse homogène d'oxydation. Nous résumons dans le tableau III. 10 l'essentiel des travaux réalisés dans le domaine.

Tableau III. 10 : Principaux systèmes de catalyses biomimétique utilisant l'oxygène moléculaire en phase homogène avec différents réducteurs (Ourari 1995).

Entrées	Réducteur	Catalyseur	Substrat	Produit	Turnover <sup>a</sup>	Référence
1	$\text{NaBH}_4$	$\text{Mn(TPP)Cl}$	C. Hex.	Oxyde de C. Hex.	- <sup>b</sup>	Tabushi 1979
2	$\text{nBu}_4\text{BH}_4$	$\text{Mn(TPP)Cl}$	C. Hex.	C. octanone C. octanol	2000 800	Fauvet 1981
3	$\text{H}_2/\text{Pt}$	$\text{Mn(TPP)Cl}$	C. Hex.	Oxyde de C. Hex	3920	Tabushi 1981
4	Ascorbate de sodium	$\text{Mn(TPP)Cl}$	Ph- $\text{CH}_2\text{OH}$	Ph-CHO	8700	Mansuy 1983
5	Zn (poudre)	$\text{Mn(TPP)Cl}$	C. Hex.	Oxyde de C. Hex	2,5	Battioni 1987
6	Électrode	$\text{Mn(TPP)Cl}$	C. O.	Oxyde de C. O.	11	Creager 1986
7	Électrode	$\text{Mn(TPP)Cl}$	C. O.	Oxyde de C. O.	1,7/mn	Leduc 1988
8	Électrode	$\text{Mn(salen)}$	C. O.	Oxyde de C. O.	2,4	Horwitz 1990

<sup>a</sup> Nombre de cycles catalytiques = [époxyde]/[catalyseur].

<sup>b</sup> 80 % de rendement par rapport au substrat.

Il existe d'autres systèmes de catalyse d'oxydation à base de métalloporphyrines fonctionnant avec l'oxygène de l'air et sans réducteurs. Ces systèmes ont été appliqués à l'oxydation des différents substrats saturés et insaturés, à l'image des oxydations des liaisons C-H des alcanes (Mansuy 1983, Fontecave 1984), des liaisons C-H du cyclohexane (Schuchardt 1993, 2001), de la double liaison de alcènes (Tabushi 1979, Groves 1985, Birnbaum 1998), de la liaison C-H du cyclohexène (Jacobsen 1994, Katsuki 1994) et de la double liaison C=C du styrène (Li 2006).

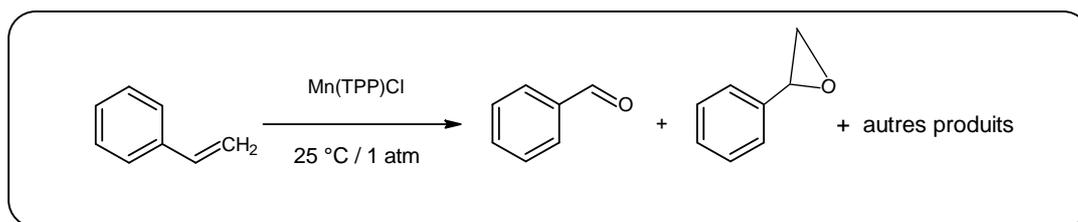


Figure III. 14 : Oxydation aérobie du styrène par une porphyrine de manganèse (Li 2006).

Toutes fois, la performance de ces systèmes est loin d'égaliser celle des enzymes naturelles, des progrès sont encore nécessaires pour améliorer ces oxydations, principalement en matière de sélectivité et de "reconnaissance" du substrat par le catalyseur ou le support du catalyseur (reconnaissance faite par la protéine dans le cas du cytochrome P-450). Ces améliorations devraient conduire à des oxydations plus régio-, stéréo- et énantiosélective.

Murray a réalisé le premier système de catalyse d'oxydation biomimétique électrochimique (Creager 1986-1987). Ce système est constitué du catalyseur  $\text{Mn(TPP)Cl}$ , de l'oxygène moléculaire comme oxydant, d'une électrode ( $E = -0,40\text{ V/ECS}$ ) comme réducteur, du 1-méthylimidazole comme ligand axial et de l'anhydride benzoïque pour activer la formation de  $\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$ . L'époxydation du cyclooctène est réalisée avec un turnover de 11 et un rendement électrique de 56 % (les concentrations en catalyseur et en substrat sont dans un rapport de 1:200).

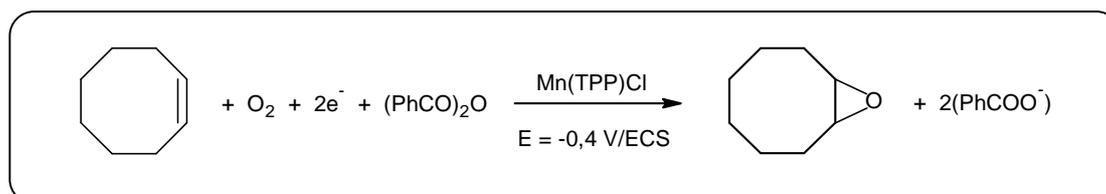


Figure III. 15: Époxydation électrochimique du cyclooctène par  $\text{O}_2$  catalysée par  $\text{Mn(TPP)Cl}$ ; (Murray 1986).

Quelques années plus tard l'équipe de Murray (Horwitz 1990) a décrit les époxydations biomimétique électrochimique des oléfines par les complexes de manganèse (III) bases de Schiff. Ce système est similaire à celui décrit précédemment. La porphyrine de manganèse est remplacée par le complexe Mn(salen), le co-catalyseur (l'anhydride benzoïque) et le réducteur (l'électrode) sont reconduits. Le fonctionnement de ce système catalytique [Mn(salen)/O<sub>2</sub>/anhydride benzoïque/électrons] est aussi similaire à celui de la porphyrine, son cycle est représenté sur la figure III. 19.

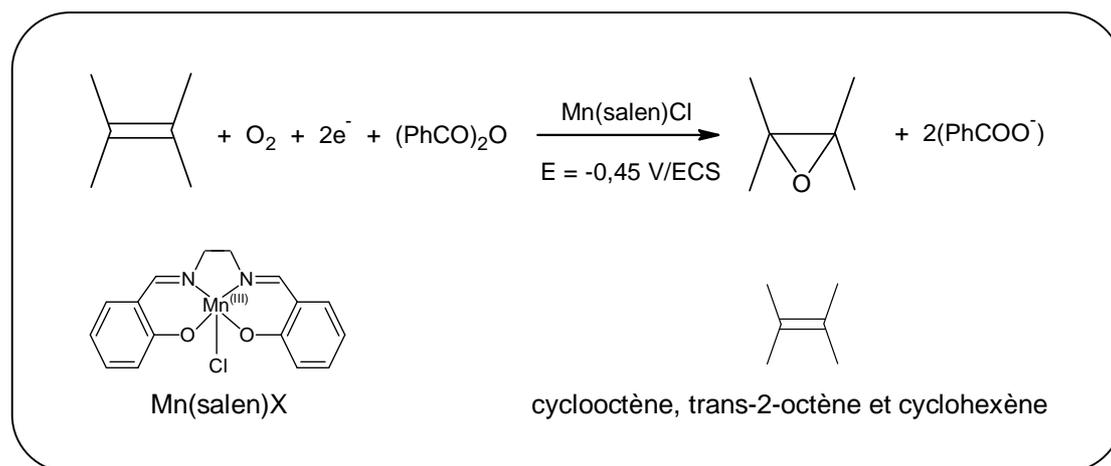


Figure III. 16: Époxydation électrochimique du cyclooctène par O<sub>2</sub> catalysée par Mn(salen)Cl; (Murray 1986).

Les résultats obtenus lors de l'époxydation du cyclooctène ont montré la faible efficacité catalytique de ce système, le nombre de cycles catalytiques maximum obtenu varie de 1,6 à 2,4. Les auteurs ont attribué ce résultat à deux facteurs intervenant lors du cycle catalytique: (i) une réduction électrochimique à 2 électrons de l'espèce Mn(V)-oxo directement vers le complexe Mn(III), et ce avant le transfert de l'atome d'oxygène vers le substrat.

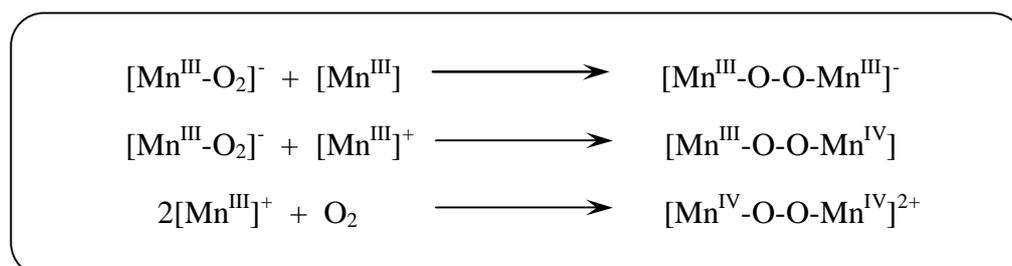


Figure III. 17 : Réactions de dimérisations des complexes Mn(salen)Cl

Ces deux réactions sont en compétition. (ii) autooxydation et dégradation du complexe empêchant la formation de l'espèce Mn(V)-oxo. À cela s'ajoute le phénomène de dimérisation du complexe (Murray 1990) en présence de l'oxygène moléculaire (Fig. III. 17).

La figure III. 18 représente le voltampérogramme d'une électrode de carbone vitreux en solution dans l'acétonitrile et l'électrolyte support du complexe et contenant le complexe Mn(salen) benzoate avec le 1-méthyl-imidazole. L'enregistrement sous atmosphère d'argon montre le système rédox Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>, alors qu'en présence d'oxygène, un autre système rédox supplémentaire, de faible intensité, apparaît à un potentiel légèrement plus inférieur par rapport au potentiel du couple (Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>). Les auteurs (Murray 1990) ont attribué ce faible signal à l'espèce dimère-oxo produite lors des dimérisations du complexe.

Les mêmes auteurs ont montré que la production de l'espèce manganèse(V)-oxo constitue l'étape limitante, les rapports des courants des pics cathodiques sous oxygène par rapport à ces courants sous argon (ipc O<sub>2</sub>/ipc Ar) sont d'autant plus importants que la vitesse de balayage des potentiels est faible. En outre, la voltampérométrie cyclique sur une électrode tournante a montré que le transfert de l'atome d'oxygène du manganèse(V)-oxo au substrat est un système rapide, laissant espérer une bonne efficacité catalytique de ces complexes.

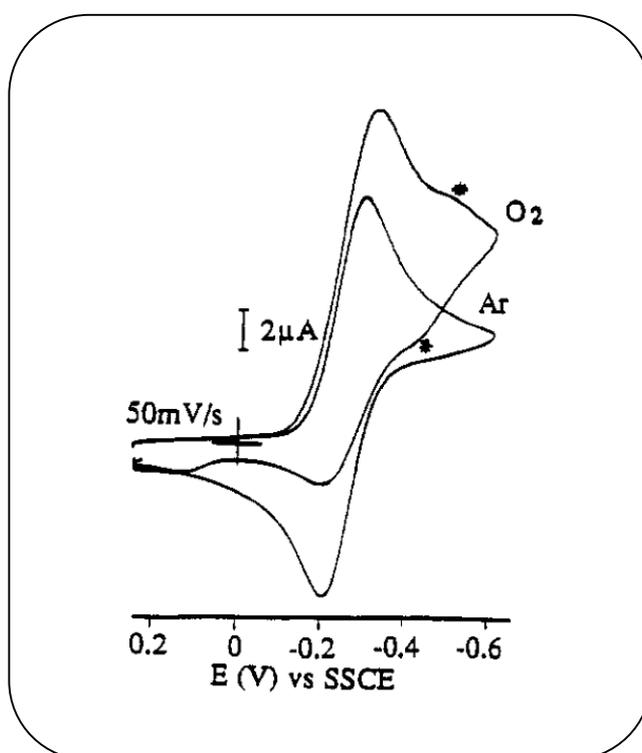


Figure III. 18 : Voltampérométrie cyclique sur une électrode en CV, sous Ar puis O<sub>2</sub> (Murray 1990).  
0.77mM [Mn(III)(salen)][benzoate]; 6mM 1-méthyl-imidazole; 0.1M Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN.

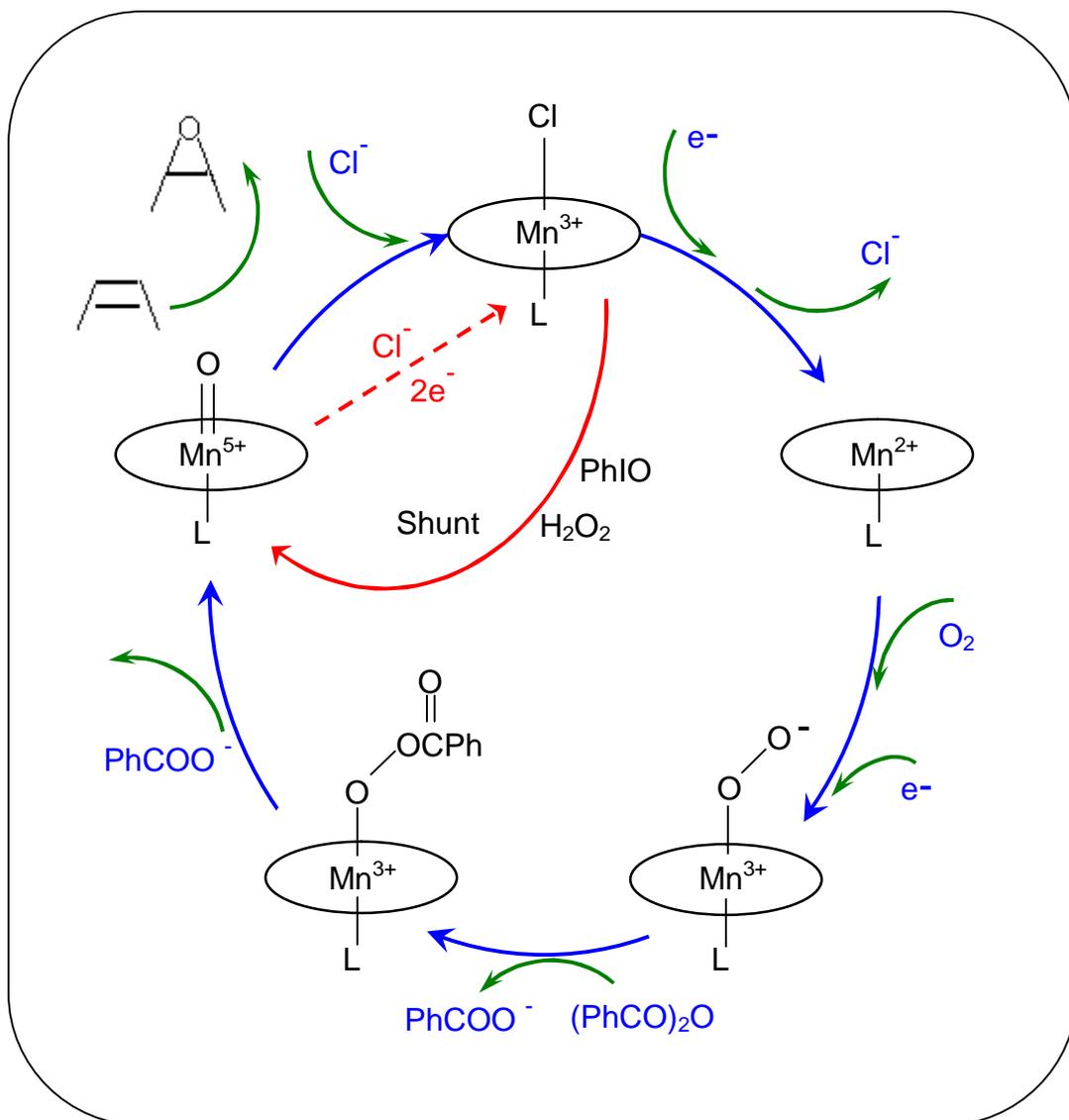


Figure III. 19 : Cycle catalytique d'époxydation d'une oléfine par l'oxygène moléculaire électrocatalysée par un complexe du type Mn(salen)Cl; L: ligand axial; (PhCO)<sub>2</sub>O: co-catalyseur; en rouge: shunt peroxydique.

### V. 3. Cas de la catalyse hétérogène

En ce qui concerne l'utilisation de l'oxygène moléculaire en phase hétérogène, la grande majorité des travaux réalisés font appel à des catalyses électrochimiques. C'est-à-dire l'immobilisation du catalyseur sur un matériau conducteur, voire sur l'électrode elle-même; cette partie sera détaillée dans le chapitre "électrodes modifiées". Néanmoins, nous présentons dans le tableau ci-dessous les principaux systèmes utilisant le dioxygène avec un catalyseur immobilisé.

Tableau III. 11 : Catalyse d'oxydation biomimétique par le dioxygène en phase hétérogène (Ourari 1995).

Entrée	Support	Immobilisation	Catal./Réd.	Substrat <sup>a</sup>	% Rdt <sup>b</sup>	Référence
1	Zéolithe	Adsorption	Mn(T <sub>4</sub> MPyP)Cl/e <sup>-</sup>	DTBP	-	Fukuzumi 1987
2	Zéolithe	Encapsulation	FeO <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub>	C. H.	30 <sup>c</sup>	Herron 1987
3	Silice	Absorption	Mn(TPP)Cl/NaBH <sub>4</sub>	C. Hex.	2,3 <sup>c</sup>	Moisy 1988
4	Mmt*	Intercalation	Mn(T <sub>4</sub> MPyP)Cl/e <sup>-</sup>	C. D.	6,7 <sup>c</sup>	Fukuzumi 1987
5	Polymère	Electropolym <sup>e</sup> .	Mn(TPP)Cl/e <sup>-</sup>	C. O.	20 <sup>d</sup>	Gutierrez 1991a,b-1992
6	Polymère	Electropolym <sup>e</sup> .	Mn(TPP)Cl/e <sup>-</sup>	C. O.	36 <sup>d</sup>	Bediou 1988, Moisy 1989
7	Polymère	Electropolym <sup>e</sup> .	Mn(TPP)Cl/e <sup>-</sup>	C. O.	85 <sup>d</sup>	Cauquis 1993

<sup>a</sup> DTBP: 2,6-ditertio-butylphénol

<sup>b</sup> Produit hydroquinonique correspondant; exemple C. D.: cyclodécane (<sup>b</sup>cyclodécanol et cyclodécanone);

<sup>c</sup> Par rapport au catalyseur.

<sup>d</sup> Rendement faradique.

<sup>e</sup> Le catalyseur est immobilisé sur un film obtenu par électropolymérisation du monomère contenant le catalyseur.

\* Mmt = Montmorillonite

## Bibliographie du Chapitre III

- Anelli P. L., Banfi S., Montanari F. et Quici S.; *J. Chem. Soc.-Chem., Commun.*, p. 779-780 (1989).
- Bahramian B., Mirkhani V., Moghadam M. et Tangestaninejad S.; *Catalysis Commun.*, 7, p. 289-296 (2006).
- Bailes R. H. et Calvin M. J.; *Am. Chem. Soc.*, 69, p. 1886-1893 (1947).
- Banfi S., Maiocchi A., Moggi A., Montanari F. et Quici S.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 1794-1796 (1990).
- Barf G. A. et Sheldon R. A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 102, p. 23 (1995).
- Barloy L., Lallier J. P., Battioni P., Mansuy D., Piffard Y., Touroux M., Valim J. B. et Jones W.; *New J. Chem.*, 16, p. 71 (1992).
- Barrer R. M. et MacLeod D. M.; *Trans. Faraday Soc.*, 51, p. 1290 (1955).
- Battioni P., Bartoli J. F., Leduc P., Fontecave M. et Mansuy D.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 791 (1987).
- Battioni P., Lallier J. P., Barloy L. et Mansuy D.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 1149 (1989).
- Birnbaum E. R., Labinger J. A., Bercaw J. E. et Gray H. B.; *Inorg. Chim. Acta*, 270, p. 433 (1998).
- Blaz E. et Pielichowski J.; *Molecules*, 11, p. 115 (2006).
- Bowers C. et Dutta P. K.; *J. Cat.*, 122, p. 271 (1990).
- Bedioui F., Merino A. et Devynck J.; *J. Electroanal. Chem.*, 239, p. 433 (1988).
- Bedioui F. et Devynck J.; *L'actualité chimique*, Ed. SFC., N° 8-9, p. 64 Août-septembre (1998).
- Campestrini S. et Meunier B.; *Inorg. Chem.*, 31, p. 1999 (1992).
- Cauquis G., Cosnier S., Deronzier A., Galland B., Limosin D., Moutet J. C., Bizot J., Deprez D. et Cavallo L. et Jacobsen H.; *Inorg. Chem.*, 43, p. 2175 (2004).
- Cesarotti E., Gullotti M., Pasini A. et Ugo R. J.; *Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 757-763 (1977).
- Chandrasena R. E. P., Vatsis K. P., Coon M. J., Hollenberg P. F. et Newcomb M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 126, p. 115 (2004).
- Chang C.K. et Kuo M.-S.; *J. Am. Chem. Soc.*, 101, p. 3413 (1979).
- Coleman W. M. et Taylor L. T.; *J. Am. Chem. Soc.*, 100, p. 1705-1710 (1978).
- Coleman W. M., Goehring R. R., Taylor L. T., Mason J. G. et Boggess R. K.; *J. Am. Chem. Soc.*, 101, p. 2311-2315 (1979).
- Collman J. P., Brauman J. I., Meunier B., Hayashi T., Kodadek T. et Raybuck S. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 107, p. 2000 (1985).
- Collman, J. P., Chien A. S., Eberspacher T. A. et Brauman J. I.; *J. Am. Chem. Soc.*, 120, p. 425 (1998).
- Collman J. P., Chien A. S., Eberspacher T. A. et Brauman J. I.; *J. Am. Chem. Soc.*, 122, p. 11098 (2000).
- Costas M., Chen K. et Que Jr. L.; *Coord. Chem. Rev.*, 517, p. 200-202 (2000).
- Costas M., Mehn M. P., Jensen M. P. et Que Jr. L.; *Chem. Rev.*, 104, p. 939 (2004).

Creager S. E., Raybuk S. A. et Murray R. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, 108, p. 4225 (1986).

Creager S. E. et Murray R. W.; *Inorg. Chem.*, 26, p. 205 (1987).

De B. B., Lohray B. B., Sivaram S., et Dhal P. K.; *Macromolecules*, 27, N° 6 (1994).

Denisov I. G., Makris T. M., Sligar S. G. et Schlichting I.; *Chem. Rev.*, 105, p. 2253 (2005).

Dixit P. S. et Srinivasan K.; *Inorg. Chem.*, 27, p. 4507 (1988).

Dolphin D. Traylor T. G. et Xie L. Y.; *Accounts Chem. Res.*, 30, p. 251-259 (1997).

Émile B; de Miguel Y. R. et Hii K. K.; *Tetrahedron*, 60, p. 5913 (2004).

Fauvet M. P. et Gaudemer A.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, p. 874 (1981).

Feichtinger D. et Plattner D. A.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36, p. 1718 (1997).

Ferreira P., Phillips E., Rippon D., Tsang C. S. et Hayes W.; *J. Org. Chem.*, 69, p. 6851 (2004).

Floriani C. et Calderazzo F. J.; *Chem. Soc. A.*, p. 946-953 (1969).

Fontecave M. et Mansuy D.; *Tetrahedron*, 40, p. 4297 (1984).

Fraile J. M., Garcia J. I., Massam J. et Mayoral J. A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 136, p. 47-57 (1998).

Fukuzumi S., Moshizuki S. et Tanaka T.; *Isr. J. Chem.*, 28, p. 29 (1987).

Gonsalves A. et Pereira M. M.; *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 113, p. 209-221 (1996).

Gravot A., Labat R., Hehn A., Lievre K., Gontier E., Goergen J. L. et Bourgaud F.; *Archives of Biochemistry and Biophysics* 422(1), p. 71-80 (2004).

Griffith W. P.; *Ruthenium oxidation Complexes: Their Uses as Homogenous Organic Catalysts*, p. 3, Ed. Springer (2011).

Groves J.T., Nemo T.E. et Myers R.S.; *J. Am. Chem. Soc.*, 101, p.1032 (1979).

Groves J. T., Kruper Jr. W. J., et Haushalter R. C.; *J. Am. Chem. Soc.*; 102, p. 6375 (1980).

Groves J. T., et Quinn R.; *J. Am. Chem. Soc.*, 107, p. 5790 (1985).

Groves J. T. et Stern M. K.; *J. Am. Chem. Soc.*, 110, p. 8628 (1988).

Groves J.T. et Han Y.-Z.; *Cytochrome P450. Structure, Mechanism and Biochemistry*, p. 3, Ed. Montellano, P.R.O. Plenum Press, New York (1995).

Groves J. T.; *Biomimetic Oxidations Catalysed by Transition Metal Complexes*, Ed. Imperial College Press, chap. 3, p. 91 (2000).

Guo C. C., Liu X. Q., Liu Y., Liu Q., Chu M. F. et Zhang X. B.; *J. Mol. Catal. A Chem.*, 192, p. 289 (2003a).

Guo C. C., Peng Q. J., Liu Q. et Jiang G. F.; *J. Mol. Catal. A : Chem.*, 192, p. 295 (2003b).

Guo C. C., Huang G., Zhang X. B. et Guo D. C.; *Appl. Catal. A*, 247, p. 261 (2003c).

Gupta C. K., Abdulkadir H. K. et Chand S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 202, p. 253 (2003).

Gupta K. C. et Sutar A. K.; *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 272 p. 64-74 (2007).

Gurwitsch L.; *Z. Chem. Ind. Kolloide* 11, p. 17-19 (1912).

Gurwitsch L.; *Z. Phys. Chem.*, Frankfurt 107, p. 235-248 (1923).

Gutierrez-Granados S., Bedioui F., Devynck J. et Bied-Charreton C.; *New J. Chem.*, 15, p. 939 (1991).

Gutierrez-Granados S.; *Thèse de l'Université de Paris VI* (1992).

Haag W.O. et Whitehurst D.D.; *German Patent* 1,800, 371; *Chem. Abs.*, 71 114951 (1969).

Herron N. et Tolman C. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 109, p. 2837 (1987).

Hill C. L. et Shardt B. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, 102, p. 6375 (1980).

Hill C. L. et Williamson M. M.; *Inorg. Chem.*, 24, p. 2836-2841 (1985).

Horwitz C. P., Creager S. E. et Murray R. W.; *Inorg. Chem.*, 29, p. 1006 (1990).

Huang K., Xue L., Hu Y. C., Huang M. Y. et Jiang Y. Y.; *React. Funct. Polym.*, 50, p. 199 (2002a).

Huang K., Xue L., Hu Y. C., Huang Y. M. et Jiang Y. Y.; *Polym. Adv. Technol.* 13, p. 165 (2002b).

Irie R., Nodda K., Ito Y., Katsuki T., *Tetrahedron Lett.*, 31, p. 7345-7348 (1990).

Irie R., Hosoya N. et Katsuki T.; *Synlett*, p. 255-256 (1994).

Jacobsen E. N., Zhang W. et Guler M. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 113, p. 6703 (1991).

Jacobsen E. N., Deng L., Furukawa Y. et Martinez L. E.; *Tetrahedron* 50, p. 4323 (1994).

Kang Q., Luo J., Bai Y., Yang Z. et Lei Z.; *J. Organomet. Chemistry*, 690, p. 6309-6313 (2005).

Katasuki T.; *Coord. Chem. Rev.*, 140, p. 189 (1995).

Kinneary J. F., Wagler T. R. et Burrows C. J.; *Tetrahedron Lett.*, 29, p. 877 (1988).

Klingenberg M., "Pigments of rat microsomes", *Arch Biochem Biophys*, 75, p. 376-378 (1958).

Kodadek T., Raybuck S. A., Collman J. P., Brauman J. I. et Papazian L. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 107, p. 4343 (1985).

Koola J. D. et Kochi J. K.; *Inorg. Chem.*, 26, p. 908 (1987).

Kuzniarska-Biernacka I., Silva A. R., Ferreira R., Carvalho A. P., Pires J. Bortas de Cavalho M. Freire C. et de Castro B.; *New J. Chem.*, 28, p. 853-858 (2004).

Kuzniarska-Biernacka I., Silva A. R., Carvalho A. P., Pires J. et Freire C.; *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 278, p. 82-91 (2007).

Leanord D. R. et Lindsay Smith J. R.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, p. 1971 (1990).

Leanord D. R. et Lindsay Smith J. R.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1, p. 25 (1991).

Leduc P., Battioni P., Bartoli J. F. et Mansuy D.; *Tetrahedron Lett.*, 29, p. 205 (1988).

Lee N. H., Muci A. R. et Jacobsen E. N.; *Tetrahedron Lett.*, 32, p. 5055 (1991a).

Lee N. H. et Jacobsen E. N.; *Tetrahedron Lett.*, 45, p. 6533 (1991b).

Li Y. F., Guo C. C., Yan X. H. et Liu Q.; *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 10, p. 942 (2006).

Liu P., Wang L., Li L. M. et Wang X. Y.; *Youji Huaxue*, 24, p. 59 (2004).

Lyons J. E., Ellis P. E. et Mayers H. K.; *Halogenated Metalloporphyrin Complexes as Catalysts for Selective Reactions of Acyclic Alkanes with Molecular Oxygen*, *J. Catal*, 155, p. 59 (1995).

Mannering G. J.; *Microsomal enzyme systems which catalyze drug metabolism*, In: *Fundamental of drug metabolism and drug disposition*, 206-52, Ed. Williams & Wilkins, Baltimore (1971).

Mansuy D., Fontecave M. et Bartoli J. F.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 253 (1983).

Mansuy D., Battioni P. et Renaud J.-P.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1255 (1984).

Mansuy D., Battioni P. et Battioni J.-P.; *Eur. J. Biochem.*, 184, p. 267 (1989).

Mansuy D.; *Coord. Chem. Rev.*, 125, p.129 (1993).

Mansuy D. et Battioni P.; *Bioinorganic Catalysis*, Ed. Reedjik J., Marcel Dekker, New York (1993).

Mansuy D.; *Pure Appl. Chem.*, 59, 759 (1987).

Mansuy D.; "The great diversity of reactions catalyzed by cytochromes P450." *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Pharmacology, Toxicology and Endocrinology* 121(1-3): 5-14 (1998).

Mansuy D. et Battioni P.; in *Bioinorganic catalysis*, Ed. Reedijk J., Bouwman E., 2<sup>nd</sup> Ed. Marcel Dekker, p 323-354 (1999).

Marvel C. S. and Tarkoy N.; *J. Am. Chem. Soc.*, 79, p. 6000 (1957).

Meunier B., Guilmet E., De Carvalho M. E. Et Poilblanc R.; *J. Am. Chem. Soc.*, 106, p. 6668 (1984).

Meunier B.; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4, p. 578 (1986).

Meunier B., *Chem. Rev.*, 92, p. 1411 (1992).

Meunier B, de Visser S. P. et Shaik S.; "Mechanism of oxidation reactions catalyzed by cytochrome P-450 enzymes". *Chem. Rev.*, 104 (9), p. 3947-3980 (2004).

Moisy P., Bedioui F., Robin Y. et Deynck J.; *J. Electroanal. Chem.*, 250, p. 191 (1988).

Moisy P.; Thèse de l'Université de Paris VI (1989).

Montaland L.; Process for converting pinene into camphene, U.S. Patent 999,667 (1911).

Nam W., Lim M. H., Oh S. Y., Lee J. H., Lee H. J., Woo S. K., Kim C. et Shin W.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 20, p. 3646 (2000).

Newcomb M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 125, p. 6064 (2003).

Omura T. et Sato R.; The carbon monoxide-binding pigment of liver microsomes I. Evidence for its hemoprotein nature. *J. Biol. Chem.*, 239 : 2370-8 (1964).

Ortiz de Montellano P. R.; *Cytochrome P-450, Structure, Mechanism and Biochemistry*, Ed. POM-Plenum Press, New York (1995).

Ortiz de Montellano P. R.; *Chem. Rev.*, 110, p. 932 (2010).

Ourari A., Thèse de l'Université de Grenoble I, (1995).

Palucki M., McCormick G. J. et Jacobsen E. N.; *Tetrahedron Letters*, 36, p. 5457-5460 (1995).

Pietikäinen P.; *Tetrahedron Lett.*, 35 p. 941 (1994).

Pittman Jr. C. U.; *Polym. News*, 30, (9) p. 284 (2006).

Porhiel E., Bondon A. et Leroy J.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1097 (2000).

Pospisil P. J., Carsten D. H. et Jacobsen E. N.; *Chem. Eur. J.*, 2, p. 974 (1996).

Poulos T. L., Finzel B. C. et Howard A. J.; "High-resolution crystal structure of cytochrome P450 cam". *J. Mol. Biol.*, 195 (3): p. 687-700 (1987).

Prokop K. A. et Goldberg D. P.; *J. Am. Chem. Soc.*; 134, p. 8014 (2012).

Pulicani J. P.; *J. Electroanal. Chem.*, 352, p. 181 (1993).

Rittle J. et Green M. T.; *Science* 330 (6006), p. 933-937 (2010).

Saito Y., Nifume J., Tanaka Y., Chikuma M. et Tanaka H.; *React. Polym.*, 4, p. 243 (1986a).

Saito Y., Nifume J., Kawagushi M. Odo J., Tanaka Y., Chikuma M. et Tanaka H.; *Chem. Pharm. Bull.*, 34, p. 1885. (1986b).

Saito Y., Nifume J., Takashima S., Odo J., Tanaka Y., Chikuma M. et Tanaka H.; *Anal. Sci.*, 3, p. 171. (1987).

Sajiki H., Ikawa T., Yamada H., Tsubouchi K. et Hirota K.; *Tetrahedron Lett.*, 44, p. 171 (2003).

Sakurai H. Mori Y. et Shibuya ; *Inorg. Chem. Acta*, 162, p. 23 (1979).

Samsel E.G., Srinivasan K., Kochi J.K.; *J. Am. Chem. Soc.*;107, p. 7606 (1985).

Schardt B. C., Hollander F. J. et Hill C. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 104, p. 3964 (1982).

Schenkman J. B. et Greim H.; *Cytochrome P-450. Handbook of experimental pharmacology*, Vol 105, Springer-Verlag, Berlin (1993).

Schuchardt U., Carvalho W. A. Et Spinacé E. V.; *Synlett*, 10, p. 713 (1993)

Schuchardt U., Cardoso D., Sercheli R., Pereira R. D., Cruz R. S., Guerreiro M. C., Mandelli D., Spinacé E. V. and Pires E. L.; *App1. Catal. A*, 211, p. 1 (2001).

Sidall, T.L., Miyaura, N., Huffman, J.C. et Kochi, J.K.; *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, p . 1185 (1983).

Sligar S. G., Cinti D. L., Gibson G. G. et Schenkman J. B.; "Spin state control of the hepatic cytochrome P450 redox potential", *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 90 (3): p. 925-932 (1979).

Smegal J. A., Schardt B. C. et Hill C. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 105, p. 3510 ( 1983).

Smegal J. A. et Hill C. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 105, p. 3515 (1983).

Srinivasan K. et Kochi J.K.; *Inorg. Chem.*, 24, p. 4671 (1985).

Srinivasan K., Michaud P. et Kochi J. K.; *J. Am. Chem. Soc.*, 108, p. 2309 (1986a).

Srinivasan K., Perrier S. et Kochi J. K.; *J. Mol. Cat.*, 36, p. 297 (1986b).

Tabushi I. et Koga N.; *J. Am. Chem. Soc.*, 101, p. 6456 (1979).

Tabushi I. et Yazaki A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 103, p.7371 (1981).

Tabushi I. et Morimitsu K.; *J. Am. Chem. Soc.*, 106, p.6871 (1984).

Tabushi I., Kodera M. et Yokoyama M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 107, p.4466 (1985).

Tabushi I. et Morimitsu K.; *Tetraherron Lett.*; 27, p. 51 (1986).

Tabushi I.; *Coord. Chem. Rev.*; 86, p. 1 (1988).

Traylor P.S., Dolphin D. et Traylor T.G.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 279 (1984).

Traylor, T. G. ; *Pure Appl. Chem.*, 63, p. 265(1991).

Traylor T.G., Hill K. W., Fann W. P., Tsuchiya S. et Dunlap B. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, 114, p. 1308 (1992).

Tsumaki T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 13, p. 252-260 (1938).

Von Liebig; *Chemische Briefe*, C.F. Winter'sche Verlagshandung, Leipzig, 96 (1865).

Wang Q., Sheng X., Horner J. H. et Newcomb M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 131, p. 10629 (2009).

Yoon H. et Burrows C.; *J. Am. Chem. Soc.*, 110, p. 4087 (1988).

Yoon I., Wagler T. R., O'Connor et Burrows C.; *J. Am. Chem. Soc.*, 112, p. 4568 (1990).

Yuan L. –C. et Bruce T. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, 108, p. 1643-1650 (1986).

Zhang W., Loebach J. L., Wilson S. R. et Jacobsen E. N.; *J. Am. Chem. Soc.*, 112, p. 2801-2803 (1990).

Zhang J. et Xia C. G.; *J. Mol. Catal. A* 206, p. 59 (2003).

## CHAPITRE IV

# ÉLECTRODES MODIFIÉES ET MICROELECTRODES



## I. Introduction aux électrodes modifiées

Le contrôle des propriétés physiques et chimiques de l'interface électrode/électrolyte permet d'améliorer, voire de contrôler la réactivité et la sélectivité d'une réaction électrochimique. Ce contrôle est en particulier rendu possible par une modification de l'électrode, en immobilisant irréversiblement une espèce chimique à sa surface. L'électrode ainsi modifiée acquiert les propriétés chimiques et électrochimiques du système immobilisé (molécule simple, assemblage moléculaire, matériau macromoléculaire, matériau hybride organique-inorganique, etc).

La modification des surfaces d'électrodes affecte le comportement de la double couche, donc tout confinement d'un catalyseur sur cette surface peut influencer la réaction électrochimique de sorte que de nouvelles réactions deviennent possibles. Les électrodes modifiées par création de monocouches offrent d'intéressantes possibilités pour étudier les phénomènes de transfert de charges à la surface de l'électrode, alors que les électrodes modifiées par des polymères semblent convenir pour des applications en électrocatalyse, du fait de leurs relatives stabilités physiques et chimiques.

Limitée dans les années 1970 à la fonctionnalisation par adsorption ou greffage covalent de monocouches d'un réactif, la modification d'électrodes par dépôt de multicouches est à l'origine d'un intérêt accru qui a été étendu à ces systèmes dès le début des années 1980. Les électrodes modifiées sont alors réalisées à partir de films de polymères organiques (Bettelheim 1987, Armengand 1990, Deronzier 1987, Bedioui 1988) ou de matériaux minéraux fonctionnalisés (Moses 1975). On a eu ainsi accès à une nouvelle classe de matériaux d'électrodes présentant comme caractéristique essentielle une forte concentration en espèces actives, réparties de façon uniforme dans un réseau tridimensionnel, au voisinage immédiat de la source d'électrons.

A l'évidence, les progrès de la recherche sur ces nouveaux matériaux d'électrodes ne peuvent être couronnés de succès qu'en faisant appel à des équipes de recherches pluridisciplinaires dans différents domaines d'investigations comme la chimie organique et inorganique, la biochimie, la chimie des polymères et celle des matériaux minéraux, ainsi que l'analyse des surfaces. L'apport de l'électrochimie reste cependant primordial à plus d'un titre, telles que ses performances analytiques ainsi que son utilisation comme nouveau outil d'électrosynthèse d'une façon générale (Moutet 1989).

Les avantages que présente un catalyseur immobilisé par rapport au catalyseur en solution sont bien connus :

- la présence du catalyseur au voisinage de l'électrode assure un meilleur contrôle du transfert électronique.
- la stabilité du catalyseur peut être améliorée (diminution des réactions d'autooxydation par exemple).
- l'effet catalytique est augmenté par le confinement du catalyseur dans un volume limité (augmentation des interactions substrat-catalyseur).

Ceci dans le but de répondre à un ensemble de préoccupations dont les principales sont :

- étudier les propriétés électrochimiques de composés fixés à la surface d'une électrode, et en particulier disposer d'une méthode électrochimique d'étude de composés insolubles.
- maîtriser la structure de l'interface électrode/solution afin d'influencer l'efficacité et la sélectivité de la réaction électrochimique.
- obtenir d'une façon générale une électrocatalyse (ou une catalyse électroassistée) de réactions en solution.

Néanmoins, le confinement du catalyseur présente quelques inconvénients du fait que l'introduction d'une nouvelle phase engendre une diffusion des espèces (réactifs, électrolytes, produits de la réaction) plus lente qu'en solution. Par ailleurs, les applications en électrosynthèse nécessitent une stabilité chimique des matériaux qu'il est d'autant plus difficile d'obtenir que les structures catalytiques sont plus élaborées.

## II. Historique

En 1975, Murray et Miller ont présenté les premières électrodes chimiquement modifiées (Moses 1975, Watkins 1975). A partir de là un nombre croissant de publications scientifiques portent sur la préparation, la caractérisation et application des surfaces d'électrodes chimiquement modifiés. Initialement, seuls les composés organométalliques relativement simples sont utilisés pour la modification des électrodes. Plus tard, en 1978, les polymères sont ajoutés à l'arsenal des substances pouvant être irréversiblement liés à la surface d'une électrode, donnant ainsi naissance à une seconde génération d'électrodes modifiées. (Van der Mark 1978, Miller 1978a et 1978b).

La formation de pyrrole sur une électrode de platine par une polymérisation anodique du pyrrole dans aqueuse d'acide sulfurique a été rapporté par Dall'Olio en 1968 (Dall'Olio 1968). Diaz et coll. (Diaz 1979) ont établi, 11 ans plus tard, la conduction type métallique du polypyrrole dopé par des anions.

De nombreuses espèces ont été par la suite (Burt 1976) fixées sur diverses électrodes par des greffages covalents. A la même époque, Miller et Coll. (Watkins 1975) ont réalisé la première tentative d'application d'une EM à l'électrosynthèse stéréosélective, ils ont montré que l'électroréduction des cétones sur une électrode de carbone modifiée par des composés optiquement actifs fixés par des liaisons covalentes entraîne une induction asymétrique contrairement à l'électrode non modifiée. Néanmoins, ces résultats restent encore loin des objectifs espérés contrairement à l'électrode non modifiée.

Les recherches en électrocatalyse ont provoqué, dès 1978 (Merz 1978, Nowak 1978), l'émergence d'une nouvelle classe d'EM par plusieurs monocouches équivalentes de réactifs. Par rapport aux EM par une monocouche moléculaire, les EM par des multicouches de réactifs présentent les avantages d'une plus grande concentration de sites électroactifs (EM à trois dimensions), d'une plus large diversité chimique des fonctions immobilisées et d'une stabilité plus importante. Ces travaux ont été rapidement suivis par la réalisation de nombreuses nouvelles EM se différenciant entre elles soit par la nature de la molécule immobilisée, ou par la technique de fixation mise en œuvre.

### **III. Électrodes modifiées par dépôt d'un film**

#### **III.1. Techniques de modifications**

L'essor de ce nouveau domaine de l'électrochimie a provoqué alors un développement important sur la diversification des voies d'immobilisation de molécules électrochimiquement actives, comme il est élucidé ci-dessous. Dans ce sens, deux grandes familles de supports de catalyseurs, modificateurs d'électrodes sont ainsi envisagés :

- le greffage chimique à la surface de l'électrode solide, par liaison covalente, de l'espèce électroactive souhaitée ;
- la formation d'un film, généralement polymère du composé électroactif lui-même, ou d'un polymère dans lequel ce composé est fixé. Cette technique a connu un développement considérable ces dernières décennies du fait de sa mise en œuvre relativement aisée.
- les films contenant, comme structures hôte du catalyseur, des composés inorganiques à microstructure organisée, du type lamellaire (montmorillonite) ou à cavités (zéolithe).

### III.1.1. Électrodes modifiées par formation de liaisons covalentes

Une simple adsorption sur une électrode de platine des dérivés éthyléniques présentant diverses fonctions organiques a permis de réaliser la première électrode modifiée (Lane 1973a-b). En 1975, on a vu naître un procédé plus élaboré de la modification des surfaces métalliques, consistant à créer des liaisons chimiques entre un réactif et les atomes de la surface de l'électrode (Burt 1976). Les auteurs sont parvenus à immobiliser une monocouche de réactif à l'aide d'une liaison covalente entre des organosilanes et des groupements hydroxyles générés à la surface de l'électrode (Figure IV.1).

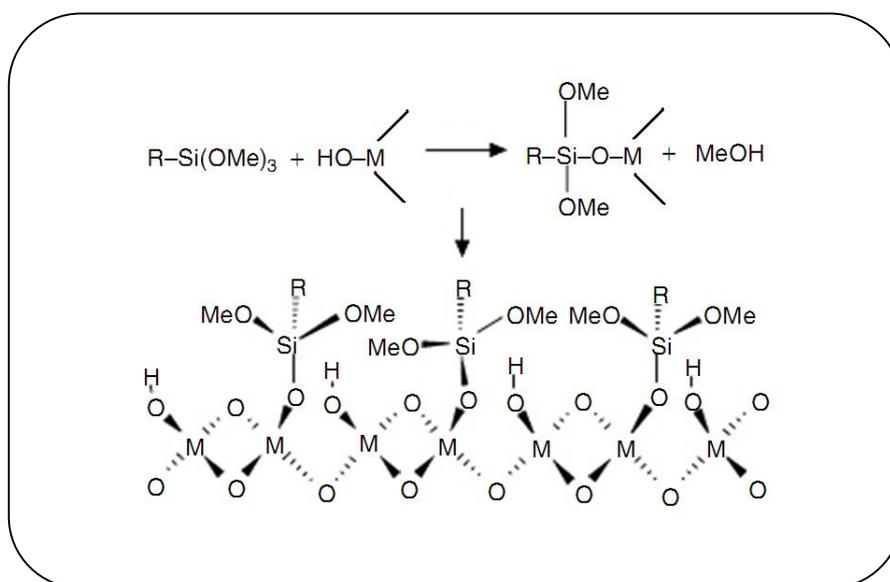


Figure IV.1 : Silanisation de la surface d'une électrode d'oxyde métallique (ITO,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , etc.) par un organosilane (Fujihira 2007).

La fin des années 1970 a vu le développement des méthodes visant à former des liaisons covalentes entre des groupes fonctionnels sur la surface de l'électrode et la molécule destinée à y être fixée. Murray et ses associés (Murray 1980) ont été les premiers à réaliser une électrode modifiée par création de liens silanols entre un dérivé organosilane et la surface hydroxylée d'une électrode. Cette procédure de modification par formation de liaisons covalentes s'est développée en se basant sur des techniques d'activation de surfaces suivies d'une fonctionnalisation directe ou indirecte (voir Fig. IV.1). Ceci implique généralement la construction de monocouches à la surface de l'électrode et, de ce fait, le nombre de sites actifs est relativement faible. Cette technique a depuis été utilisée pour fixer un grand nombre de

groupes fonctionnels sur des surfaces telles que SnO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Pt, Au, et bien d'autres surfaces d'électrodes.

Par ailleurs, et en utilisant du chlorure de thionyle, Miller a activé des fonctions acides carboxyliques sur des électrodes de carbone qu'il a par la suite fait réagir sur des amines (Watkins 1975). De son côté, Sagiv et coll. (Sagiv 1983) ont élaboré une approche intelligente de dépôt de films multicouches, elle consiste à procéder par des dépôts de monocouche basés sur la création de liaisons organosilanes. Enfin, Mallouk développé une approche qui s'inspire de la méthode de Sagiv (monocouche par monocouche) pour la synthèse de films multicouches bien ordonnés (Lee 1988). La fixation covalente des groupes fonctionnels reste une approche intéressante pour la modification de surfaces d'électrodes.

### *III.1.2. Électrodes modifiées par un polymère formé électrochimiquement*

En 1978, Bard et Miller ont, chacun de son côté, montré que les électrodes modifiées peuvent être obtenues par dépôt d'un film polymère (Miller 1978, Merz 1978). Cette idée a engendré un réel développement des électrodes modifiées dans les années 1980, avec l'utilisation de films polymériques déposés à la surface de l'électrode (Murray 1984). Le film de polymère peut être soit préparé chimiquement (polymère préformé), solubilisé puis déposé à la surface de l'électrode, soit généré directement à la surface de celle-ci par voie électrochimique (électropolymérisation). Le principe de cette dernière technique est fondé sur l'oxydation (ou la réduction) électrochimique d'un monomère ou d'un complexe possédant un groupe électropolymérisable. Le polymère se dépose à la surface de l'électrode d'une façon très uniforme et se développe alors dans l'espace tridimensionnel. Les groupes fonctionnels électropolymérisables les plus couramment utilisés sont le pyrrole (Kanazawa), le thiophène, l'aniline (Diaz 1980) et le phénol (Pham 1979).

Cette technique d'électropolymérisation est particulièrement adaptée à la formation de polymères conducteurs fonctionnalisés par des groupements rédox. Cependant, la présence de substituant sur le squelette du polymère électro-formé affecte fortement la conduction électronique de ce dernier. Ainsi, le polymère substitué par des groupements rédox peut voir sa conduction électronique devenir négligeable devant la conductivité par saut d'électron entre sites rédox (appelée conductivité rédox). Ce type de polymère sera considéré comme un simple polymère rédox.

#### *III.1.2.1. Cas du pyrrole*

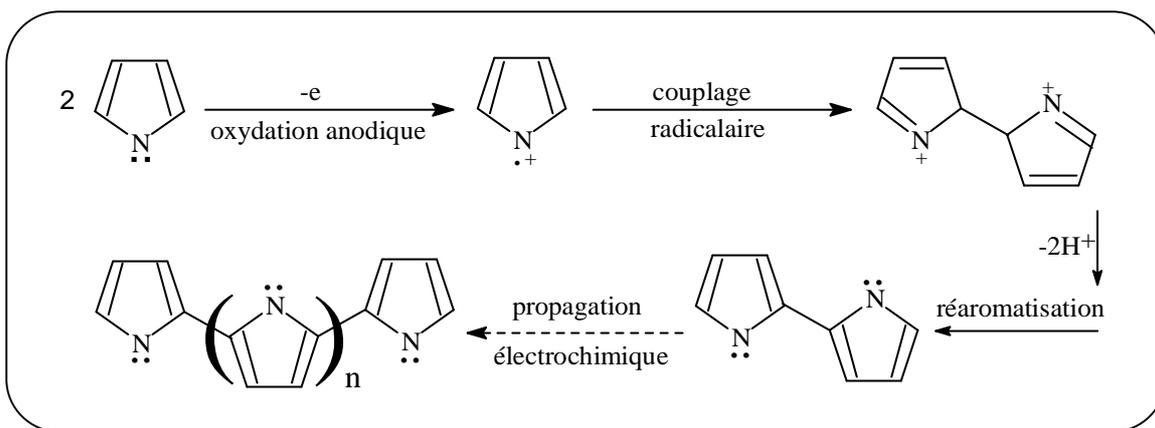


Figure IV. 2: Mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole.

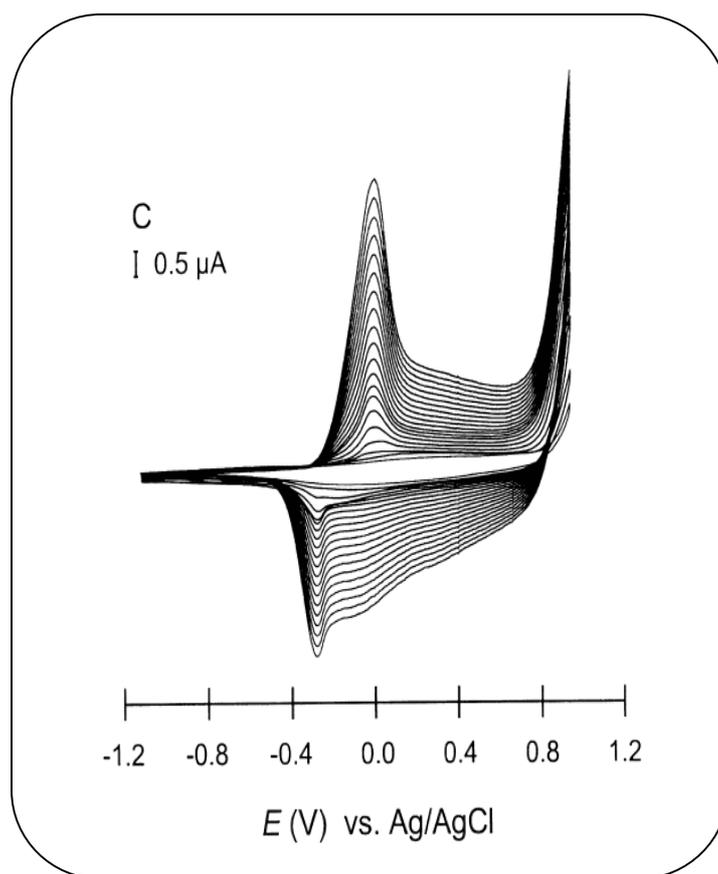


Figure IV. 3: Électropolymérisation du pyrrole (0,1M) dans (l'acétonitrile + 1% d'eau) et TBAPF<sub>6</sub> (0,1M); balayage des potentiels à 100 mV/s pendant 20 cycles (-20°C) (Zhou 1999).

La figure IV.2 représente le mécanisme d'électropolymérisation par oxydation anodique du pyrrole. Une fois le monomère radical cation formé, il s'en suit des réactions de couplages entre ces radicaux et la propagation est contrôlée par coulométrie.

Sur la figure IV.3, nous avons représenté le voltampérogramme typique obtenu lors du dépôt électrochimique du polypyrrole sur la surface de l'électrode. L'augmentation des courants des pics anodiques et cathodiques avec le nombre de balayage du potentiel, renseigne sur le caractère conducteur du matériau au fur et à mesure de sa formation.

Lorsque l'espèce électroactive est contenue dans le film polymère (Fig. IV.4), de structure généralement rigide, plusieurs processus électrochimiques y interviennent. Évidemment, les processus ayant lieu dans l'épaisseur du dépôt sont plus complexes que dans le cas d'une couche mince, ou d'une couche adsorbée.

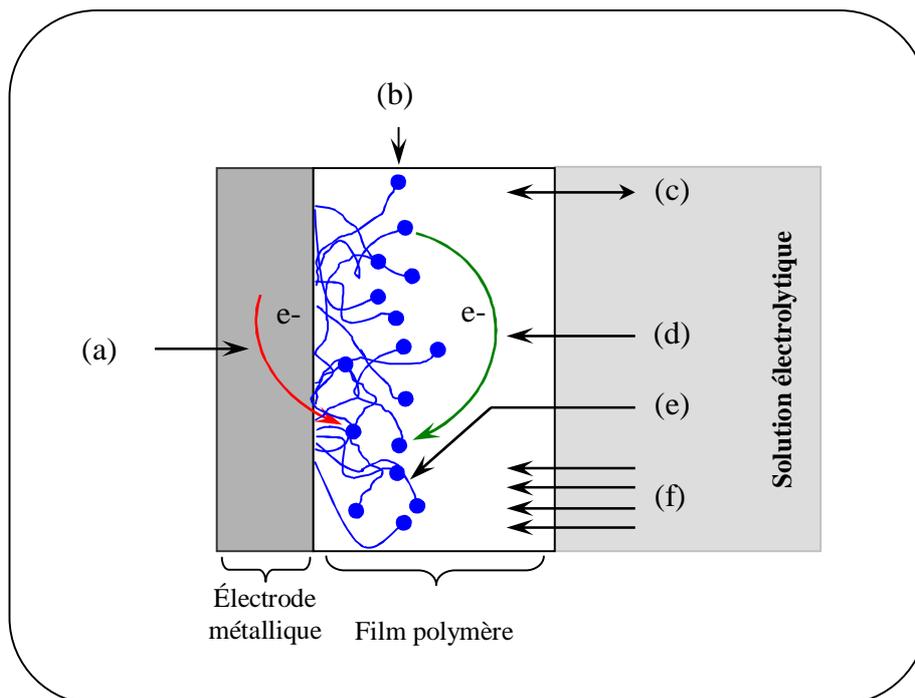


Figure IV.4: Représentation schématique de la structure de l'interface et les différents phénomènes intervenant lors d'un processus électrochimique à une électrode modifiée par un film polymère contenant une espèce électroactive (Griveau 2009).

On dénombre, entre autres, les phénomènes suivants:

- (a): Transfert d'électrons à l'interface électrode/film.
- (b): Site électroactif porté par une chaîne de polymère.
- (c): Entrée-Sortie des ions de l'électrolyte support pour compenser la charge créée par la réaction de transfert électronique dans le film.
- (d): Saut d'électrons entre deux sites électroactifs.
- (e): Chaîne de polymère en mouvement.
- (f): Pénétration du solvant et solvations des sites électroactifs.

Nous avons vu dans le chapitre précédant le principe de l'activation de l'oxygène moléculaire par les porphyrines de manganèse en solution organique, et la nature schématique des différents intermédiaires "oxygénés" intervenant dans les réactions de catalyse d'oxydation d'hydrocarbures. Le schéma représentant le cycle catalytique, inspiré du mode de fonctionnement du cytochrome P-450, montre la nécessité de régénérer les entités catalytiques par réduction. Son application dans le cas d'une régénération électrochimique a été proposé, en phase homogène, par Murray (Creager 1986) et il a été montré qu'il était transposable sur électrode modifiée (Moisy 1988, Bedioui 1991a).

### *III.1.2.2. Cas de la porphyrine*

C'est ainsi que des groupes tels que le pyrrole, le thiophène ou l'aniline, préalablement fixés sur des porphyrines de fer, de manganèse ou de cobalt, ont été électropolymérisés à la surface d'une électrode. Le polymère se dépose sur l'électrode et il a été montré (Bedioui 1995) que le complexe conserve les propriétés électrochimiques du monomère en solution, donc, à priori mêmes les propriétés catalytiques qui lui sont liées.

Devynck a rapporté en 1994 (Devynck 1994) l'électropolymérisation de la porphyrine-pyrrole de cobalt à une électrode de carbone vitreux dans l'acétonitrile (Fig. IV.5). Le voltammogramme cyclique montre les systèmes caractéristiques Co(III)/Co(II) et Co(II)/Co(I) respectivement à + 0,42 V et -0,89 V/ECS et deux couples de pics à 1,1 et 1,3 V correspondant au macro-cycle de la porphyrine. La polymérisation du pyrrole est observée à  $E_{pa} = + 0,7$  V. Cette nouvelle électrode est ensuite cyclée dans une solution exempte de monomère et la présence du système rédox du cation métallique confirme la formation du film polymère. D'une façon générale, la polymérisation affecte peu le système rédox caractéristique de l'ion métallique, preuve que l'environnement immédiat de la molécule n'est pas modifié et que les propriétés catalytiques sont, a priori, conservées. Ces conclusions sont applicables à la grande majorité des complexes incorporés dans des polymères conducteurs.

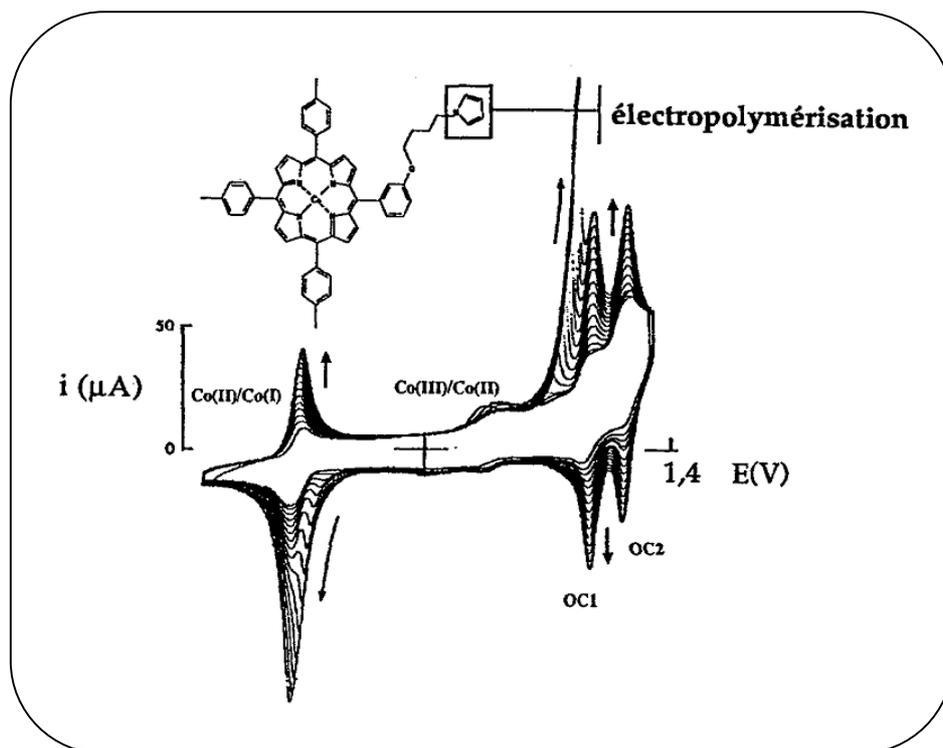


Figure IV. 5: Formation par électropolymérisation d'un film de porphyrine de cobalt-polypyrrole sur une électrode de carbone vitreux, dans l'acétonitrile contenant 0,1 M de tétrafluoroborate de tétra-n-butylammonium; balayage cyclique du potentiel ( $v = 0,15$  V/s), (Devynck 1994).

### III.1.2.3. Cas des complexes bases de Schiff

La préparation des électrodes modifiées par électropolymérisation oxydative des complexes de nickel (II) bases de Schiff a été largement étudiée (Goldsby 1988-1989, Bedioui 1991b, Audbert 1992a-b, Dahm 1996, Maumy 1997, Vilas-Boas 1997). Ces études ont porté sur les aspects relatifs au processus d'électropolymérisation, l'aspect structurel, la caractérisation des surfaces et le mécanisme de transport électronique. Seulement, la majorité de ces polymères sont confrontés au problème de stabilité. Dans une étude cinétique sur la formation de ces polymères, Freire (Vilas-Boas 1998) a montré que le régime de transport de charges varie avec l'épaisseur du film. Ainsi, les films préparés avec un petit nombre de cycles des potentiels montrent un comportement en voltamétrie cyclique similaire à celui d'une couche mince. En revanche, dans les films épais, le régime est plutôt contrôlé par la diffusion

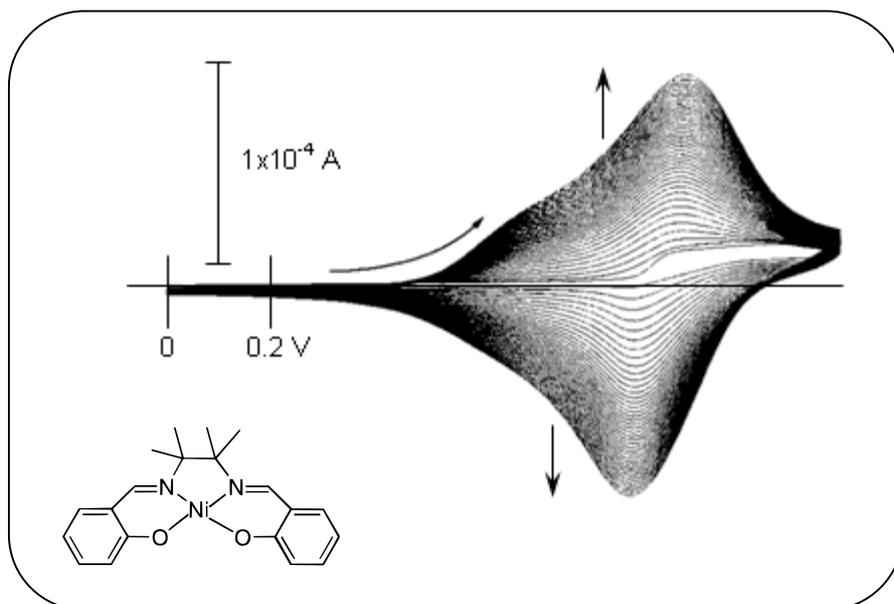


Figure IV. 6: Électropolymérisation anodique de 1 mmole /L de [Ni(saltMe)] 0.1 mol/L TEAP/CH<sub>3</sub>CN sur une électrode en disque de platine, entre 0,0 et 1,3 V, 50 cycles à 0,1 V/s (Vilas-Boas 1998).

Les applications de telles électrodes modifiées dans le domaine de la chimie analytique ou en biologie sont nombreuses. Ces EM sont utilisées, entre autres, dans les oxydations biomimétiques (Bediou 1998), l'hydrogénation électrocatalytique (Moutet 1998), l'oxydation des alcools, des petites molécules et du monoxyde ce carbone (Lamy 1998), ainsi que dans l'analyse ou l'immunoanalyse de traces en biologie (Degrand 1998), mais aussi comme sonde à ADN (Labbé 1998, Wong 2006) et biocapteurs (Mousty 2004).

Seulement, toutes ces applications et tant d'autres sont restées à l'échelle analytique et il n'existe que relativement peu d'exemples de systèmes mis en jeu à l'échelle préparative. En effet, les expériences montrent (Devynck 1994) que la fixation de complexes catalyseurs sur des polymères organiques permet d'obtenir une sélectivité réactionnelle liée à l'environnement du catalyseur dans le film ; elle n'offre cependant pas (ou peu) de sélectivité de taille et de forme du fait, essentiellement, du caractère peu structuré du film organique. Par conséquent, ce problème de la sélectivité de forme et de taille peut être abordé en incorporant le catalyseur dans un environnement de structure mieux définie. Enfin, il faut noter aussi que, malgré la grande popularité des électrodes modifiées par des films de polymères, le greffage de monocouches d'espèces chimiques à la surface d'électrodes a récemment connu un fort regain d'intérêt. Il s'agit en particulier de la technique d'auto-assemblage sur électrode d'or de dérivés contenant une fonction thiol ou disulfure (Finklea 1996). Le greffage sur électrode de carbone par oxydation

ou réduction électrochimique de diverses fonctions organiques est aussi actuellement l'objet d'un nouvel intérêt (Downard 2000).

### III. 1.3. Électrodes modifiées par un film d'argile

Mis à part les polymères, les matériaux inorganiques, notamment les argiles, sont très utilisés comme matériaux d'électrodes. En effet, leurs applications analytiques ont particulièrement motivé la recherche dans ce domaine. Ainsi, la modification des surfaces d'électrodes par des films de montmorillonite (Ghosh 1983-1984, Ege 1985, Yamagishi 1983, Kamat 1984, Inoue 1987), de zéolite (Murray 1983), et d'autres matériaux inorganiques (Ellis 1981, Sinha 1984, Brahimi 1989) a fait l'objet de nombreuses études.

De par leurs structures minérales lamellaires, tubulaires ou à cavité bien définies, ces minéraux offrent la possibilité d'incorporer un catalyseur de taille et de forme données, et par conséquent le site catalytique n'est accessible qu'aux substrats de taille adaptée.

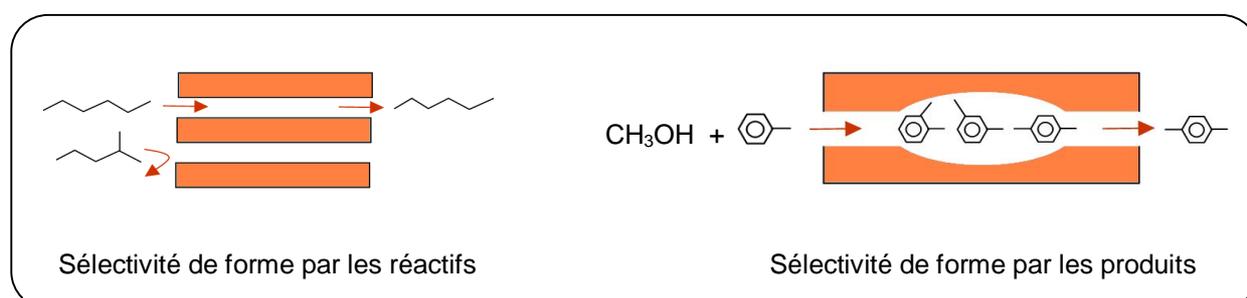


Figure IV. 7 : Sélectivité de forme et de taille dans les microstructures d'argile (Lebeau).

Bard a utilisé en 1982 (Bard 1992) la montmorillonite et d'autres structures minérales lamellaires du même type (comme la Laponie) pour réaliser les premières électrodes composites. L'opération consiste à évaporer une suspension d'argile (quelques micro litre) contenant des complexes des complexes cationiques de ruthénium préalablement échangés a permis de former un film à la surface d'une électrode d'oxyde d'étain (Ghosh 1983). Les espèces actives insérées dans un film d'argile peuvent se positionner dans différents sites (Fig. IV.8) à l'intérieur de la microstructure du minéral.

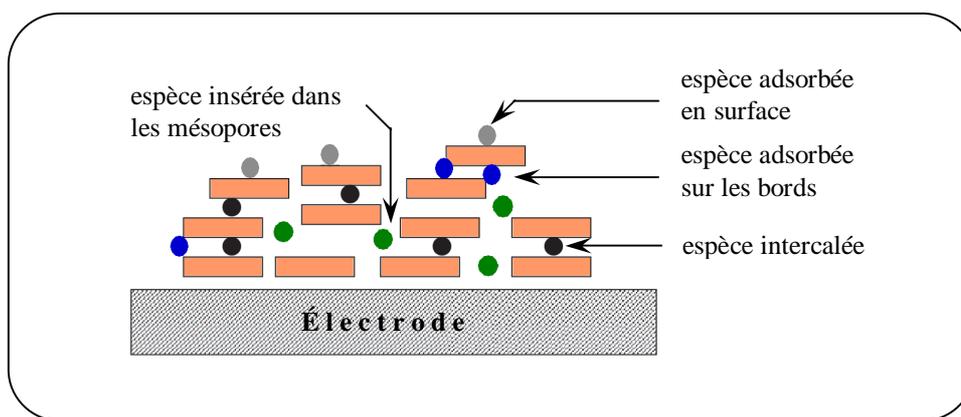


Figure IV. 8 : Représentation des différents sites d'adsorption sur une électrode modifiée par un film d'argile (Mousty 2004).

Cependant, le faible transport de charge rencontré lors de l'utilisation de ces minéraux constitue un inconvénient non négligeable, réduisant l'activité redox de ces espèces à une fraction de 10 à 30%. La faible conductivité électronique est assurée par les atomes de fer de la structure, en tant qu'impuretés de la composition chimique, qui jouent le rôle de sites accepteurs et donneurs d'électrons. Le transfert électronique entre l'électrode et le composé électroactif fixé sur le support est donc une opération complexe. Plusieurs mécanismes électrochimiques à une électrode modifiée par un support minéral ont été proposés (Kamat 1984, Ege 1985, Rudzinski 1986, Fitch 1988, Shaw 1988,), mais la plupart ne tiennent pas compte des fortes interactions qui peuvent exister entre le complexe électroactif et le support. Le transport d'électrons dans les électrodes modifiées par les argiles doit donc être régi par la combinaison de la diffusion des espèces intercalées et du saut d'électrons entre les complexes (Okajima 1991). De plus, il est probable que des phénomènes tels que la migration et les effets de bord contribuent au transport de masse qui reste difficile à modéliser.

Nous représentons sur la figure IV.9, les voltampérogrammes d'une électrode de platine dans une solution d'acétonitrile contenant 0,1 M de perchlorate de tétra-n-éthylammonium. Nous remarquons sur la courbe de droite l'augmentation du courant capacitif dû à la résistance du film d'argile déposé à la surface de l'électrode.

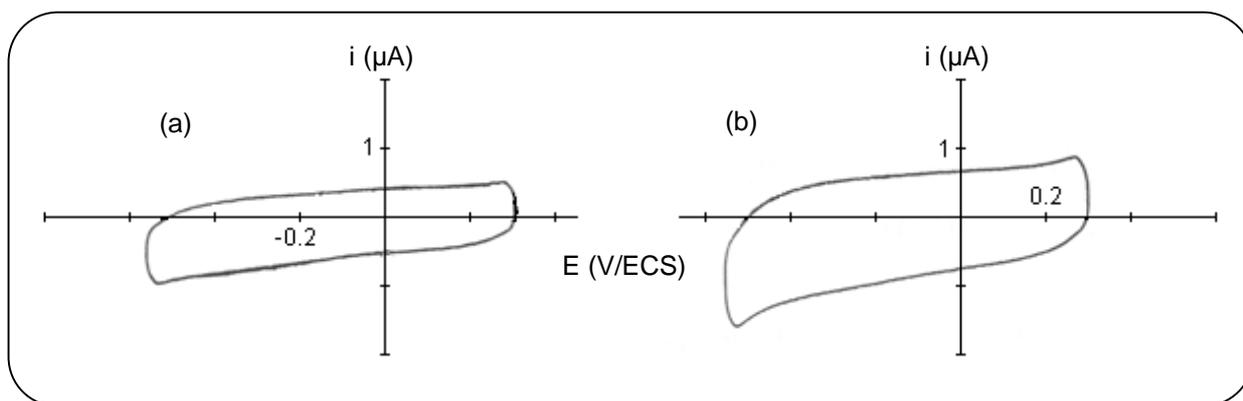


Figure IV. 9: (a) : Voltampérogramme cyclique d'une électrode de platine (5 mm) dans  $CH_3CN$  ( $10^{-1} M$ ) en TEAP à 100 mV/s et sous  $N_2$ , (b) : après dépôt de 20  $\mu$  litre d'une suspension d'argile (Zidane).

## IV. Autres types d'électrodes modifiées

### IV.1. Électrodes modifiées à pâte de carbone

Les électrodes à pâte de carbone, constituées par une dispersion de produit électroactif dans la poudre de graphite mélangée à un liant, sont utilisées pour l'étude des propriétés électrochimiques de composés insolubles.

Les électrodes composites à pâte de carbone ont été décrites pour la première fois par Adams en 1958 (Adams 1958). La pâte de carbone est fabriquée à partir d'une mixture composée de poudre de graphite et d'une substance appelée liant (paraffine liquide ou graisse de silicone). Une substance solide électroactive (silice modifiée exemple) est ajoutée à cette pâte qui est ensuite utilisée pour concevoir des électrodes modifiées (Kuwana 1964, Ravichandran 1983). Elle est introduite dans un tube de verre au fond duquel une tige de carbone vitreux assure le contact électrique, et recouverte de poudre de silice ou d'un fritté qui sert à éviter sa dispersion dans le milieu réactionnel externe. L'ensemble est compacté de façon à assurer un bon contact entre la pâte et la tige de carbone.

La principale application électrochimique des électrodes à pâte de carbone à base de silice modifiée est l'électroanalyse (détection et quantification d'espèces électroactives en solution, comme les métaux). Ainsi, des électrodes à pâte de carbone à base de silice modifiée par des groupements amine (Borgo 1999, Etienne 2001, Etienne 2003) ou carnosine (Sayen 2003) ont permis la détection des espèces  $Cu(II)$  en solution. De même, les espèces  $Hg(II)$  sont détectées par des électrodes à pâte de carbone modifiées par des silices fonctionnalisées par des groupements thiol (Sayen 2003, Walcarius 2003).

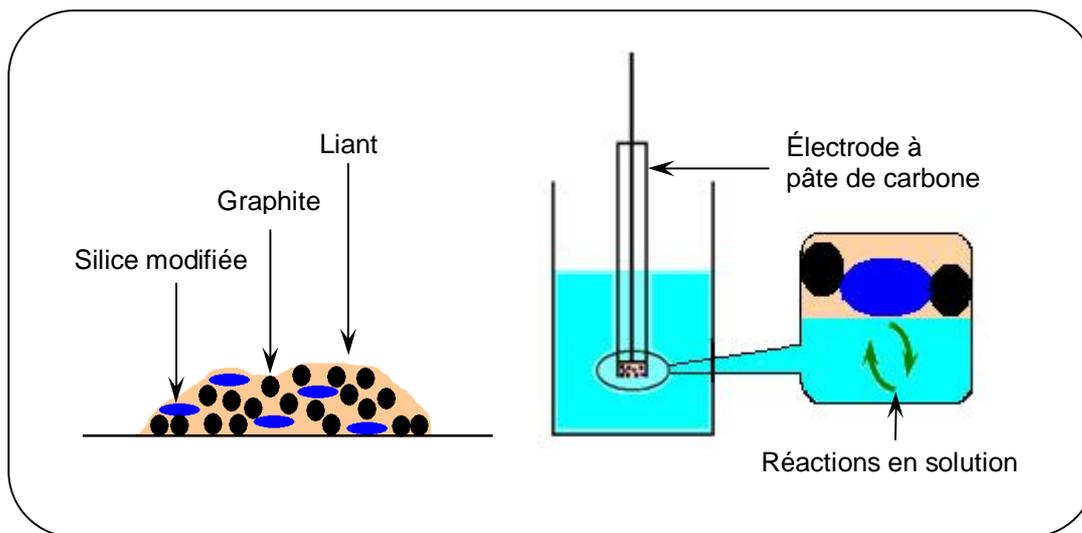


Figure IV. 10: Schématisation d'une pâte de carbone et de l'interface de son électrode.

#### IV.2. Électrodes composites céramique-carbone

Les électrodes composites céramique-carbone sont une classe de matériaux de haute conductivité électrique, développées par le groupe de Lev en 1994 (Tsionsky 1994). Ces électrodes sont essentiellement construites par dopage d'une matrice de silice obtenue par le procédé sol-gel avec du carbone en poudre (graphite ou carbone vitreux) (Lev 1997, Alfaya 2002). Ces électrodes, de surfaces renouvelables, présentent une plus grande stabilité que les électrodes à pâte de carbone (Tsionsky 1995, Rabinovich 2001, Zou 2008).

La modification de ces matériaux avec des espèces médiateurs d'électrons, tels que les complexes ou les enzymes (Chen 2007, Sun 2007, Zheng 2007), élargit le champ d'application de ces électrodes aux capteurs électrochimiques. Un exemple est décrit par Arguello pour la détermination de l'acide oxalique à 0,84 V (ECS) (Arguello 2008). Il s'agit d'une électrode carbone céramique modifiée par l'oxyde d'étain et un complexe phthalocyanine de cobalt.

### V. Introduction aux microélectrodes

Depuis une trentaine d'années, des électrodes indicatrices de taille micrométrique appelées « microélectrodes », ont fait leur apparition. Au début destinées à effectuer des mesures électrochimiques *in vivo* et dans des espaces réduits (Ching et al. 1994), leur utilisation s'est par la suite développée en raison de leur intérêt en analyse électrochimique. Un des atouts majeurs de ces dispositifs est la possibilité de travailler, pour une densité de courant donnée, avec des courants beaucoup plus faibles (de l'ordre du nanoampère) qu'avec une électrode de taille

conventionnelle. Le terme de chute ohmique de tension est donc également beaucoup plus faible, ce qui permet d'effectuer des déterminations électrochimiques dans des milieux très résistants et notamment dans des solvants de faible constante diélectrique.

### V.1. Transfert de matière à une microélectrode

Les formes caractéristiques des voltampérogrammes obtenus à l'aide de microélectrodes se différencient de celles obtenues avec des électrodes de taille conventionnelle. Cette modification peut s'expliquer par les phénomènes de diffusion à la surface de l'électrode. Considérons le cas d'une électrode ayant la forme d'un disque. Lorsque le rayon a des dimensions de l'ordre du millimètre, la théorie de la diffusion plane s'applique et les effets de bord sont négligeables, le transfert de matière s'établit alors perpendiculairement à leur surface (Fig. IV.11-a). Mais lorsque l'on diminue le rayon de l'électrode jusqu'à quelques dizaines de micromètres, l'effet de bord augmente jusqu'à devenir prépondérant : la diffusion devient alors sphérique (Fig. IV.11-b). De ce fait, les microélectrodes adoptent un profil de diffusion hémisphérique caractéristique d'une diffusion radiale, ce qui n'est pas le cas pour les macroélectrodes (Bard et Faulkner 2001).

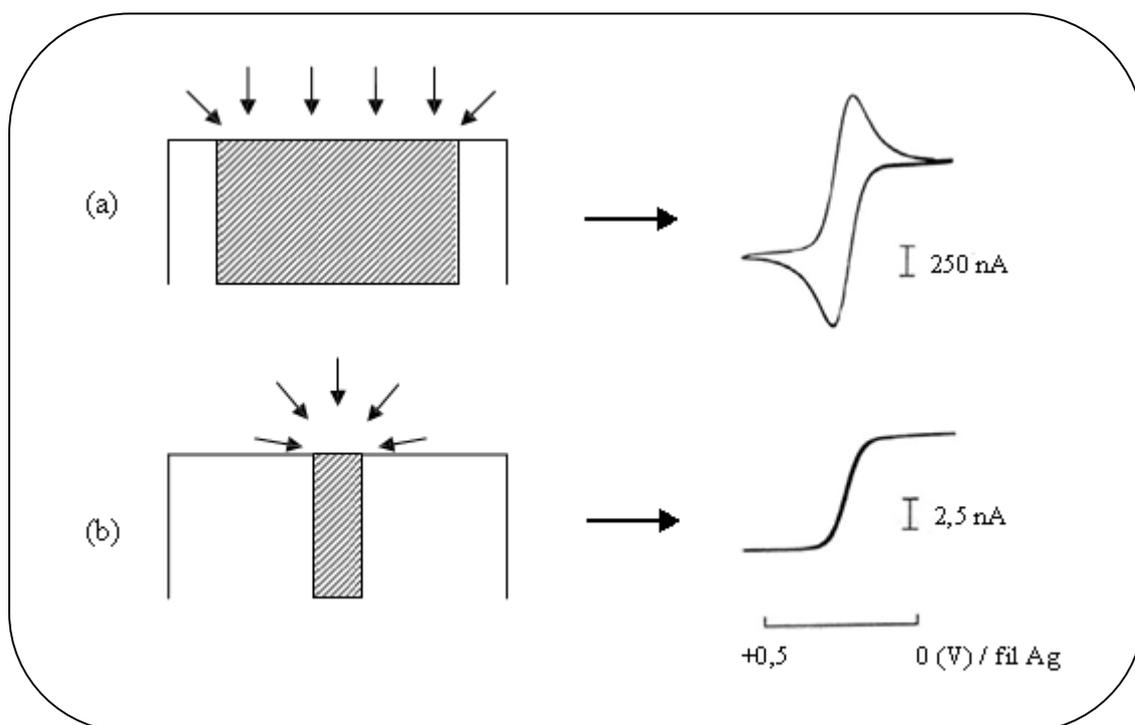


Figure IV.11: Profils des couches de diffusion et voltampérogrammes cycliques caractéristiques obtenus pour le ferrocène dans une solution d'acétonitrile,  $[Ferrocène] = 1mM$ ,  $[TBAPF_6] = 0.1 M$ . et  $v = 50 mV.s^{-1}$  : (a) diffusion plane et VC obtenu avec une électrode de taille conventionnelle (2 mm);(b) diffusion radiale et VC obtenu à une microélectrode (10  $\mu m$ ). (Ching et al. 1994).

Lors des expériences de voltampérométrie linéaire, le régime stationnaire est établi et le voltampérogramme obtenu devient indépendant de la vitesse de balayage  $v$  lorsque celle-ci est inférieure à une valeur d'expression (Bard et Faulkner 2001) :

$$v \ll \frac{RTD}{nF r^2}$$

Si l'on considère une microélectrode de rayon  $r = 5 \mu\text{m}$ , une température d'étude standard ( $T = 298 \text{ K}$ ) et un coefficient de diffusion  $D$  de l'ordre de  $10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ , il apparaît que l'imposition d'une vitesse de balayage inférieure à  $1000 \text{ mV}.\text{s}^{-1}$  permet d'enregistrer des courants caractérisant l'établissement du régime stationnaire.

Les voltampérogrammes caractéristiques peuvent être obtenus d'autant plus rapidement que le diamètre de la microélectrode est petit. Pour des vitesses de balayage supérieures, les pics caractérisant une diffusion planaire apparaissent mais la diffusion radiale reste le phénomène principal (Bard et Faulkner, 2001).

## V.2. Géométrie des microélectrodes

La géométrie de l'électrode revêt un intérêt majeur lorsque des microélectrodes sont utilisées. Le régime de diffusion est différent et des profils hémisphériques, spécifiques d'un transfert de matière radial, sont obtenus. Il en ressort des voltampérogrammes de forme sigmoïdale (Fig. IV.11-b).

Plusieurs géométries des microélectrodes ont été étudiées et les équations relatives à l'exploitation des réponses obtenues ont été établies. Cependant, le disque plan (Fig. IV.12-a) reste le plus couramment utilisé. L'équation du courant limite du plateau permet de déterminer le coefficient de diffusion comme suit (Ching et al. 1994) :

$$i_l = 4 n F r D C$$

Dans cette relation, le coefficient 4 est propre à l'emploi de ce type d'électrode (disque plan). Il prend la valeur de  $4\pi$  pour une électrode sphérique ou  $2\pi$  pour une forme hémisphérique. Pour les microélectrodes de formes cylindriques (Fig. IV.12-b), l'équation conduisant à l'obtention des coefficients de diffusion est particulière aux caractéristiques de la diffusion au cours du temps. Notons enfin qu'il existe des microélectrodes en formes d'anneaux, de bande ou encore de réseau de bandes.

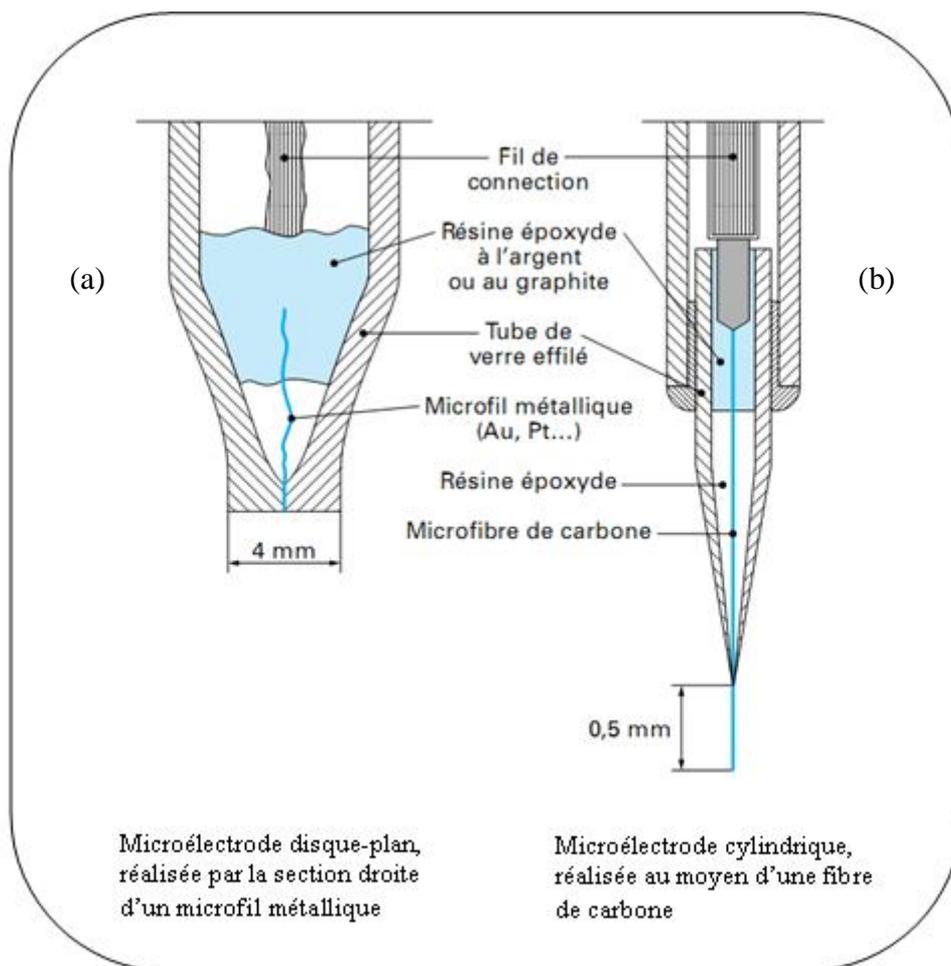


Figure IV.12: Schémas de constitution de microélectrodes (Bedioui, Techn. Ing . P 2 128)

### V.3. Intérêts des microélectrodes

Les microélectrodes constituent de bons outils d'analyse électrochimique puisque leur utilisation permet, sans agitation, de se placer en régime de diffusion stationnaire ou non stationnaire en jouant simplement sur la vitesse de balayage en potentiel.

Les régimes de diffusion sont parfaitement décrits dans la littérature par des équations qui les caractérisent et l'exploitation des voltampérogrammes obtenus en a été facilitée.

La miniaturisation de l'électrode indicatrice apporte l'avantage de fournir des informations qualitatives sur les cinétiques électrochimiques mises en jeu en plus de la possibilité de travailler dans des milieux très résistifs et/ou de volumes restreints.

## VI. Les microélectrodes à cavité

Il existe un autre type de microélectrode, appelée microélectrode à cavité (MEC). C'est une génération relativement récente d'électrodes, mise en œuvre par Cha en 1994 (Cha 1994), qui est particulièrement adaptée à l'étude électrochimique des matériaux insolubles. Cet instrument analytique permet de travailler sur des quantités de matière d'environ  $10^{-8}$  g. Il s'agit d'une microélectrode à corps de verre contenant une cavité de quelques micros mètres, destinée à recevoir un matériau porteur du solide électroactif à étudier. A l'inverse des électrodes poreuses, la préparation d'une MEC ne nécessite pas l'utilisation d'un quelconque liant, cela permet d'éviter toute trace d'impureté éventuellement induite du liant et le matériau est donc gardé dans son état.

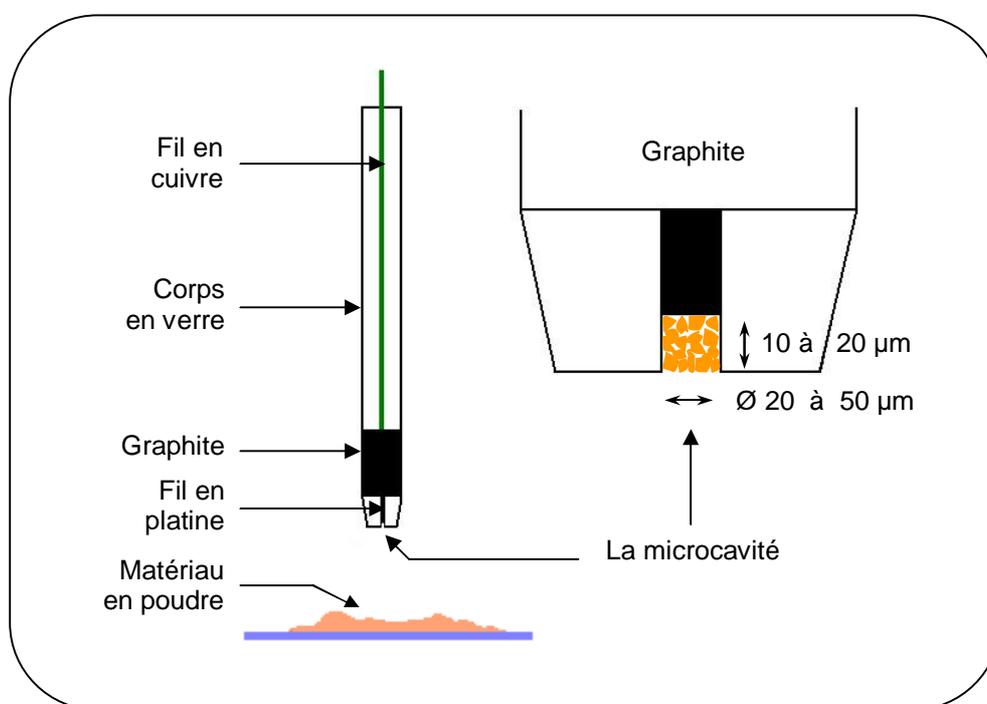


Figure IV. 13: Schéma d'une microélectrode à cavité

En raison de ses caractéristiques spécifiques, la MEC offre des solutions uniques à de nombreuses situations. En chimie électroanalytique, elle permet de réaliser des études électrochimiques simples et rapides des matériaux à l'état de poudre comme elle permet aussi de déterminer la cinétique électrochimique à l'électrode (Cha 1994). En plus d'être plus simple à mettre en œuvre que l'électrode poreuse, les auteurs lui confèrent aussi d'autres mérites tels que la capacité d'opérer dans des milieux très résistants sans enregistrer de perte en sensibilité. On note également l'amélioration de la réversibilité des systèmes rédox, une limitation de courant de

diffusion plus rapide ainsi que l'élimination des problèmes liés à la chute ohmique ou à la capacité de double couche (comme c'est le cas avec les électrodes composites). Le balayage des potentiels en voltampérométrie cyclique peut alors se faire avec des vitesses très élevées. En outre, les résultats obtenus avec la microélectrode à cavité sont généralement en accord avec ceux de l'électrode poreuse, ce qui devrait rendre ce type d'électrode applicable dans de nombreux domaines de la chimie électroanalytique.

Il apparaît de ce qui précède que la voltampérométrie sur une microélectrode (ou microélectrode à cavité) semble bien adaptée à l'étude des systèmes électrochimiques à forte résistivité, particulièrement pour ce qui nous intéresse, les systèmes riches en oxygène. C'est ainsi que la microélectrode à cavité sera utilisée dans le chapitre III (de la deuxième partie) pour étudier le comportement électrochimique du complexe manganèse (III)-base de Schiff préalablement incorporé dans une montmorillonite algérienne. Signalons enfin que la MEC utilisée dans cette étude a été réalisée en France par le réseau UMEC/CNRS.

## Bibliographie du Chapitre IV

- Adams R. N.; *Anal. Chem.*, 30, p. 1576 (1958).
- Alfaya A.S. et Kubota L.T.; *Quim. Nova*, 25, p. 835-841 (2002).
- Arguello J., Leidens V.L., Magosso H.A., Ramos R.R. et Gushikem Y.; *Electrochim. Acta*, 54, p. 560-565 (2008).
- Armengand C., Moisy P., Bedioui F., Devynck J. et Bied-Charreton C.; *J. Electroanal. Chem.*, 227, p. 197 (1990).
- Audbert P., Hapiot P., Capdevielle P. et Maumy M.; *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 338, p. 269 (1992a).
- Audebert P., Capdevielle P. et Maumy M.; *New J. Chem.*, 16, p. 697 (1992b).
- Bard A. J. et Mallouk T. J.; "Molecular Design of Electrode Surface", Ed. Murray, Wiley and Son, N.Y. (1992).
- Bedioui F., Merino A., Devynck J., Mestres C. E. et Bied-Charreton C.; *J. Electroanal. Chem.*, 239, p. 433 (1988).
- Bedioui F., Gutierrez-Granados S., Devynck J. et Bied-Charreton C.; *New J. Chem.*, 15, p. 939 (1991a).
- Bedioui F., Labbe E., Gutierrez-Granados S. et Devynck J.; *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 301, p. 267 (1991b).
- Bedioui F., Devynck J. et Bied-Charreton C.; *Acc. Chem. Res.*, 28, p. 30 (1995).
- Bedioui F. et Devynck J.; *L'actualité chimique*, Ed. SFC., N° 8-9, p. 64 Août-septembre (1998).
- Bettelheim A., While B. A., Raybuck S. A. et R. W. Murray; *Inorg. Chem.*, 26, p. 1009 (1987).
- Borgo C. A., Ferrari R. T., Colpini L. M. S., Costa C. M. M., Baesso M. L. et Bento A. C.; *Anal. Chim. Acta.*, 385, p. 103-109 (1999).
- Brahimi B., Labbe P. et Reverdy G.; *J. Electroanal. Chem.*, 267, p. 343 (1989).
- Burt R. J., Leigh G. J. et Pickett C. J.; *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, p. 940 (1976).
- Cha C.S., Li C.M., Yang H.X. et Liu P. F.; *J. Electroanal. Chem.*, 368, p. 47-54 (1994).
- Chen H. et Dong S.; *Biosens. Bioelectron.*, 22, p. 1811-1815 (2007).
- Dahm C. E., Peters D. G., Simonet J.; *J. Electroanal. Chem.*, 410, p. 163 (1996).
- Da11'Olio A., Dasco1a Y., Varacca V. et Bocchi V.; *Compt. Rend.*, C267, p. 433-435 (1968).
- Degrad C.; *L'actualité chimique*, N° 8-9, p. 63 (1998).
- Deronzier A. et Latour J. M.; *J. Electroanal. Chem.*, 224, p. 295 (1987).
- Devynck J. et Bedioui F.; *Journal de Physique IV*, Vol. 4, p. 138 (1994).
- Diaz A. F., Kanazawa K. K. et Gardini G. P.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, p. 635 (1979).
- Diaz A. F. et Logan J. A.; *J. Electroanal. Chem.*, 111, p. 111 (1980).
- Downard A. J.; *Electroanalysis*, 12, p. 1085-1096 (2000).
- Ege G., Ghosh P. K., White J. R., Equey J. F. et Bard A. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 107, p. 5644 (1985).

Ellis D., Eckhoff M. et Neff V. D.; *J. Phys. Chem.*, 85, p. 1225 (1981).

Etienne M., Bessiere J. et Walcarius, A.; *Sens. Actuators B*, 76, p.531-538 (2001).

Etienne M. et Walcarius A.; *Talanta*, 59, p. 1173-1188 (2003).

Finklea H. O.; *Electroanal. Chem.*, 19, p. 109-335 (1996).

Fitch A. et Fausto C. L.; *J. Electroanal. Chem.*, 257, p. 299 (1988).

Fujihira M.; *Encyclopedia of Electrochemistry*, Ed. Bard & Stratmann, Vol. 10: Modified Electrodes, p. 8 (2007).

Ghosh P. K. et Bard A. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 105, p. 5691 (1983).

Ghosh P. K., Man A. W. H. et Bard A. J.; *J. Electroanal. Chem.*, 169, p. 315 (1984).

Goldsby K. A.; *J. Coord. Chem.*, 19, p. 83 (1988).

Goldsby K. A. et Hoferkamp L. A.; *Chem. Mater.*, 1, p. 348 (1989).

Griveau S. et Bedioui F.; *Techniques de l'ingénieur*, P2129 (2009).

Inoue H. et Yonehama H.; *J. Electroanal. Chem.*, 233, p. 291 (1987).

Kamat P. V.; *J. Electroanal. Chem.*, 163, p. 369 (1984).

Kanazawa K., Diaz A. F., Geiss R. H., Gill W. D., Kwak J. F., Logan A. J., Rabolt J. F. et Street J. B.; *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, p. 854 (1979).

Kuwana T. et French W. G.; *Anal. Chem.*, 36, p. 241-242 (1964).

Labbé P., Moiraux J. et Bourdillon C.; *L'actualité chimique*, N° 8-9, p. 63 (1998).

Lamy C. et Léger J. M.; *L'actualité chimique*, N° 8-9, p. 63 (1998).

Lane R. F. et Hubbard A. T. ; *J. Phy. Chem.*, 77, p. 1401 (1973a).

Lane R. F. et Hubbard A. T.; *J. Phy. Chem.*, 77, p. 1411 (1973b).

Lebeau B.; *Généralités sur les matériaux poreux, intérêt, mise en œuvre et applications (LMPC) UMR- UHA-ENSCMu, Mulhouse.*

Lee H., Kepley L. J., Hong H. G. et Mallouk T.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 110, p. 618 (1988).

Lev O., Wu Z., Bharathi S., Glezer V., Modestov A., Gun J., Rabinovich L. et Sampath, S.; *Chem. Mater.*, 9, p. 2354-2375 (1997).

Maumy M., Capdevielle P., Aubert P. H., Audebert P. et Roche M.; *New J. Chem.*, 21, p. 621 (1997).

Merz A. et Bard A. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 3222, 100, p. 3222 (1978).

Miller L. L. et Van de Mark M. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, 100, p. 639-640 (1978a).

Miller L. L. et Van de Mark M. R.; *J. Electroanal. Chem.*, 88, p. 437-440 (1978b).

Moisy P., Bedioui F., Robin Y. et Deynck J.; *J. Electroanal. Chem.*, 250, p. 191 (1988).

Moses P. R., Wier L. et Murray R. W; *Anal. Chem.*, 47, p. 1882 (1975).

Mousty C.; *Applied Clay Science*, 27, p. 159-177 (2004).

Moutet J. C.; *L'actualité chimique*, N° 8-9, p. 63 (1998).

Murray R. W.; *Acc. Chem. Res.*, 13, p. 135 (1980).

Murray R. W., Nowak R. J. et Rolison D. R.; *J. Electroanal. Chem.*, 150, p. 645 (1983).

Murray R. W.; *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 14, p. 145 (1984).

Netzer L. et Sagiv J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 105, p. 674 (1983).

Nowak R. J., Schultz F. A., Umana M., Abruna H. et Murray R. W.; *J. Electroanal. Chem.*, 948, p. 219 (1978).

Pham M. C., Dubois J. C. et Lacaze P. C.; *J. Electroanal. Chem.*, 99, p. 331 (1979).

Rabinovich L. et Lev O.; *Electroanalysis*, 4, p. 265-275 (2001).

Ravichandran K. et Baldwin R. P.; *Anal. Chem.*, 55, p. 1586-1591 (1983).

Rudzinsky W. E. et Bard A. J.; *J. Electroanal. Chem.*, 199, p. 323-339 (1986).

Sayen S., Etienne M., Bessière J. et Walcarius A.; *Electroanalysis*, 14, (21), p. 1521-1525 (2002).

Shaw B. R. et Creasy K. E.; *J. Electrochem. Soc.*, 243, p. 209 (1988).

Sinha S., Humphrey B. D. et Fu E.; *J. Electroanal. Chem.*, 162, p. 351 (1984).

Sun D., Zhu L. et Zhu G.; *Anal. Chim. Acta*, 564, p. 243-247 (2007).

Tsionsky M., Gun G., Giezer V. et Lev O.; *Anal. Chem.*, 66, p. 1747-1753 (1994).

Tsionsky M. et Lev, O.; *Anal. Chem.*, 67, p. 2409-2414 (1995).

Van der Mark H. R., L.L. Miller L.L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 100, p. 3223-3225 (1978).

Vilas-Boas M., Freire C., Castro B., Hillman A. R. et Christensen P. A.; *Inorg. Chem.*, 36, p. 4919 (1997).

Vilas-Boas M., Freire C., de Castro B. et Hillman A. R.; *J. Phys. Chem. B*, 102, p. 8533 (1998).

Walcarius A., Etienne M., Sayen S. et Lebeau B.; *Electroanalysis*, 15, (5-6), p. 414-421 (2003).

Watkins B. F., Behling J. R., Kariv E. et Miller L. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 97, p. 3549 (1975).

Wong E.L.S., Gooding J.J.; *Anal. Chem.*, **78**, p. 2138-2144 (2006).

Yamagishi A.; *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, p. 679 (1983).

Zheng J., Sheng Q., Li L. et Shen Y.; *J. Electroanal. Chem.*, 611, p. 155-166 (2007).

Zhou M. et J. Heinze J.; *Electrochimica Acta* 44, p.1733-1748 (1999).

Zou H., Wu S.S. et Shen J.; *Chem. Rev.*, 108, p. 3893-3957 (2008).

Zidane Y.; *Mémoire de Magister, université de Tébessa* (2001).

## PARTIE II

# REALISATIONS ET RESULTATS

## CHAPITRE I

# SYNTHESES DES COMPLEXES ET CONCEPTIONS DES ÉLECTRODES MODIFIEES

## I. Introduction

Dans les réactions d'oxydations électrocatalysées par les complexes métal-base Schiff, l'efficacité et la sélectivité des complexes catalyseurs dépendent dans une large mesure de la nature des ligands, de sorte qu'une optimisation des effets stériques et électroniques est souvent indispensable pour réaliser un transfert efficace de l'atome d'oxygène vers le substrat. L'objet de ce chapitre est la synthèse et la caractérisation des ligands et de leurs complexes de manganèse. Les ligands concernés sont tétradentés et pentadentés, avec des sites de coordinations du type (*NNOO*), (*NNNOO*), (*NNNN*) et (*NNNO*).

Parmi les méthodes de synthèses exposées dans le chapitre II de la première partie, la plus répandue est celle qui consiste à préparer d'abord le ligand salen organique, puis à le complexer avec le métal souhaité, c'est-à-dire la méthode développée pour la première fois par Boucher (Boucher 1974a et 1974b). Les ligands sont souvent obtenus sous forme de solides cristallins relativement directement à partir du mélange réactionnel. Une fois isolés les ligands sont purifiés et séchés avant d'être complexés avec le manganèse.

La réaction de complexation avec le sel de métal est effectuée dans un alcool (généralement le méthanol). Pour mener la réaction à son terme, on utilise un léger excès de sel (5 à 10 % par rapport au ligand) car le complexe obtenu est souvent soluble dans le solvant. Le sel métallique n'ayant pas réagi est éliminé par lavages avec un mélange eau-alcool. Les complexes métalliques sont obtenus sous formes solides très colorées, leur couleur change avec l'ion métallique utilisé. Ils sont purifiés par lavages.

## II. Préparation des ligands et des complexes bases de Schiff

### II.1. Préparation des ligands

Les ligands utilisés dans cette partie sont répartis comme suit:

- la première catégorie est constituée des ligands tétradentates à ponts éthyléniques dits *salen*, issus du salicylaldéhyde ou de son dérivé substitué (5-Chlorosalicylaldéhyde) et de l'éthylène diamine (*en*). Ces ligands sont préparés selon le schéma décrit dans le schéma I.1. Ils ont des atomes donneurs mixtes (*NNOO*).

- Dans la seconde catégorie, on trouve le ligand pentadentate issu du dipropylènetriamine (bis(3-aminopropyl)amine) et du salicylaldéhyde *saldpt*. Nous avons constaté que le rendement du complexe est faible lorsque ce dernier est obtenu à partir de son

ligand préalablement isolé. Nous avons alors opté pour une complexation *in situ*, ce qui a permis d'augmenter sensiblement le rendement. Le protocole utilisé est illustré dans le schéma I.2. Néanmoins, le ligand *saldpt* a été isolé pour les besoins des analyses. Dans son complexe, l'ion  $Mn^{3+}$  est probablement pentacoordiné tel que suggéré par Coleman (Coleman 1981a et 1981b). La cinquième coordination, assurée par l'atome d'azote secondaire de la molécule pont, forme alors deux cycles à six chaînons qui se partagent cet atome.

- la troisième catégorie des ligands est celle formée par la condensation de l'aldéhyde du cycle azoté à cinq chaînons avec l'éthylène diamine. Cette synthèse est inspirée de celle décrite par Di Bella (Di Bella 2004). Il s'agit de la base de Schiff tétradentate désignée sous le nom de *imidalen*, formée respectivement de la condensation de l'aldéhyde imidazolique avec l'éthylène diamine (schéma I.3). Ce ligand a la particularité d'avoir le même type d'atomes donneurs i.e.: (*NNNN*).

- Le ligand désigné sous le nom de *diapam*, constitue une autre catégorie de base de Schiff. Il est préparé par condensation, dans l'éthanol, du dialdéhyde phtalique avec le 2-aminophénol (schéma I.4). L'atome d'azote, site de coordination, est directement relié au cycle aromatique alors qu'habituellement, il est doublement lié à un atome de carbone lui-même relié au cycle.

- La base de Schiff monoprotique mixte tétradentate du type (*NNNO*), désignée sous le nom de *vanimidalen*, est préparée par condensation de l'*o*-vanilline avec le 4-méthylimidazole-5-carboxaldéhyde, tel qu'illustré dans le schéma I.5.

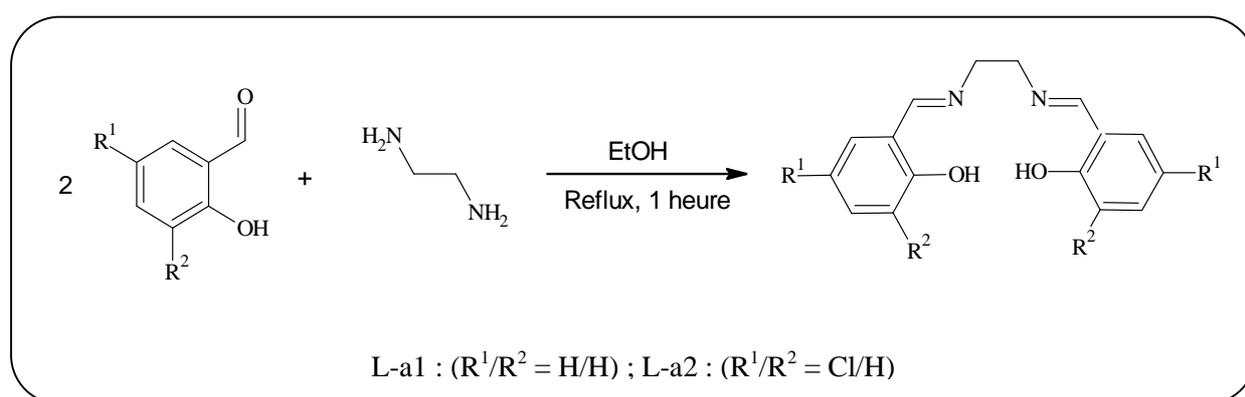


Schéma I. 1: Synthèse des ligands "salen".

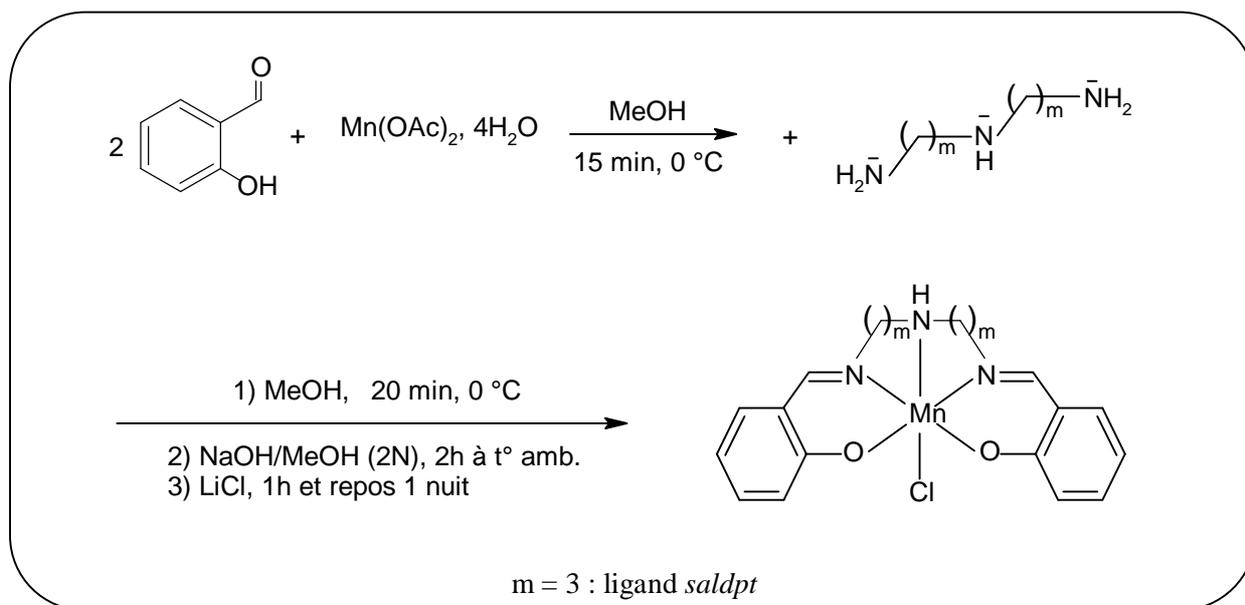


Schéma I. 2: Synthèse du ligand et du complexes  $\text{Mn}(\text{saldpt})\text{Cl}$ .

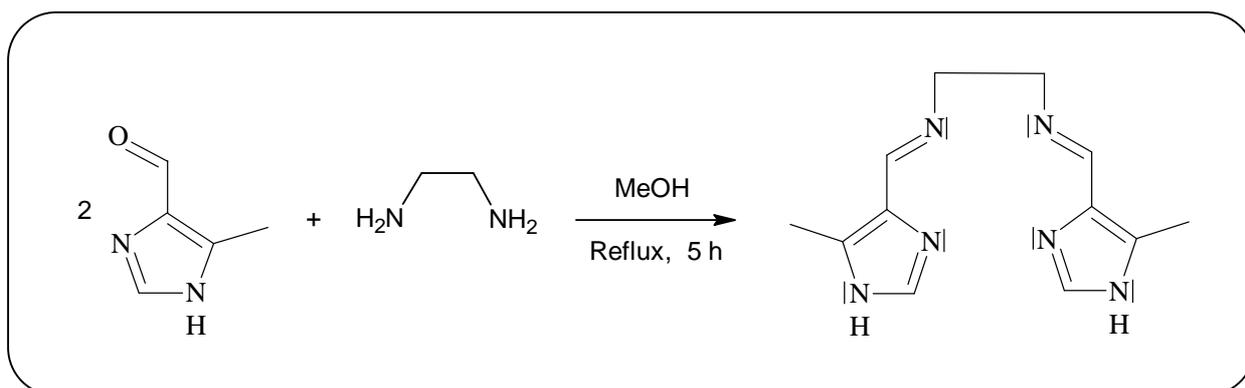


Schéma I. 3: Synthèse de la base de Schiff "imidalen" (Tallon 2010).

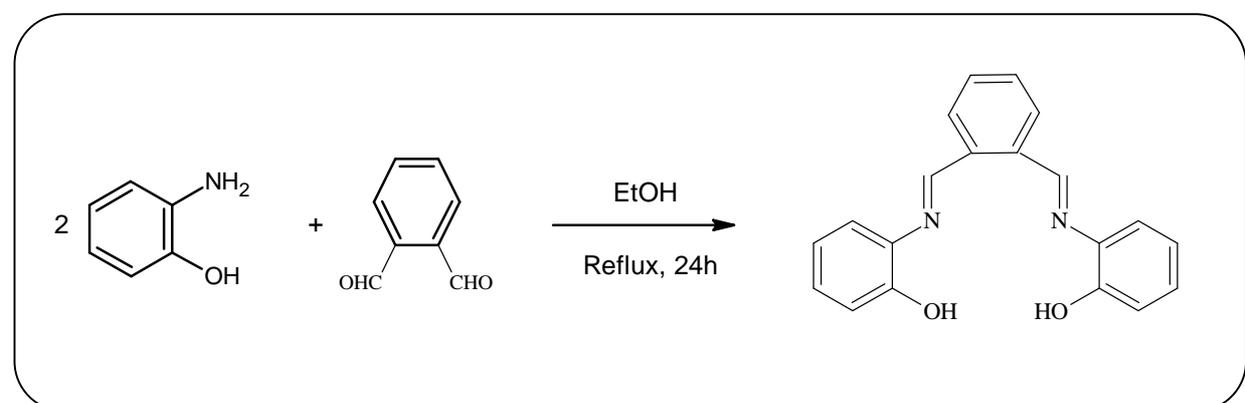


Schéma I. 4: Protocole de synthèse du ligand "diapam".

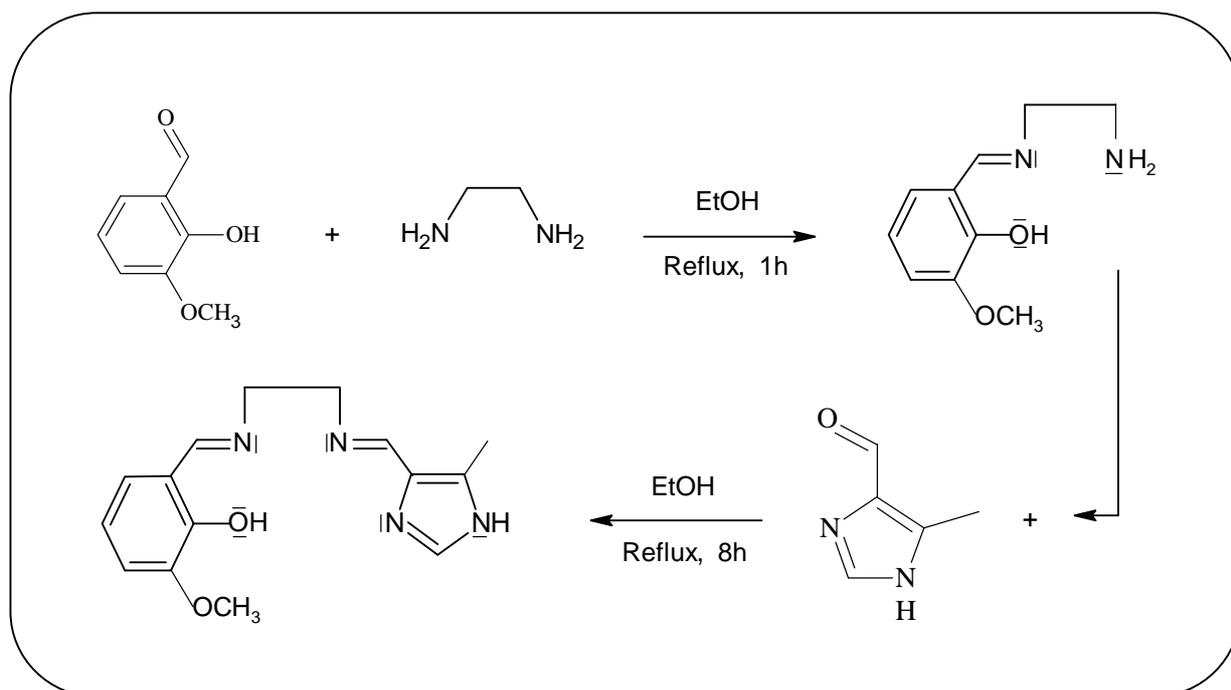


Schéma I. 5: Synthèse de la base de Schiff mixte vanimidalen.

## II.2. Préparation des complexes

Dans la plupart des complexes de bases de Schiff tétradentés, les ligands et le métal forment un édifice à géométrie en plan carré, offrant ainsi des sites axiaux vacants pour d'autres coordinations. Ces positions peuvent être occupées soit par un ligand supplémentaire (l'ion chlorure), soit par une molécule de solvant. Il en résulte la formation de complexes à géométries octaédriques que l'on retrouve souvent avec les cations métalliques 3d. Les réactions de complexation des ligands avec le manganèse sont données dans les schémas ci-dessous.

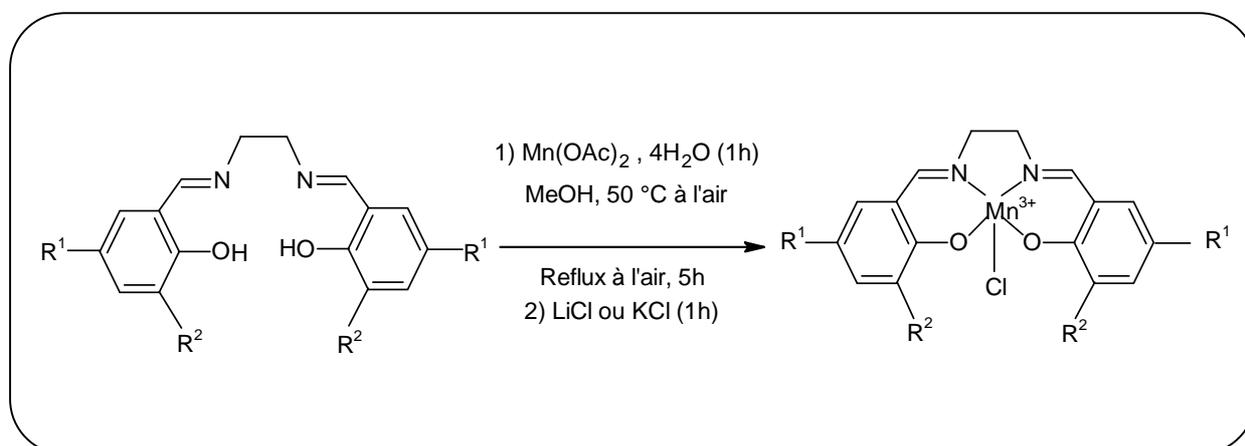


Schéma I.6 : Méthode de synthèse des complexes  $Mn(salen)Cl$  et  $Mn(Cl_2salen)Cl$

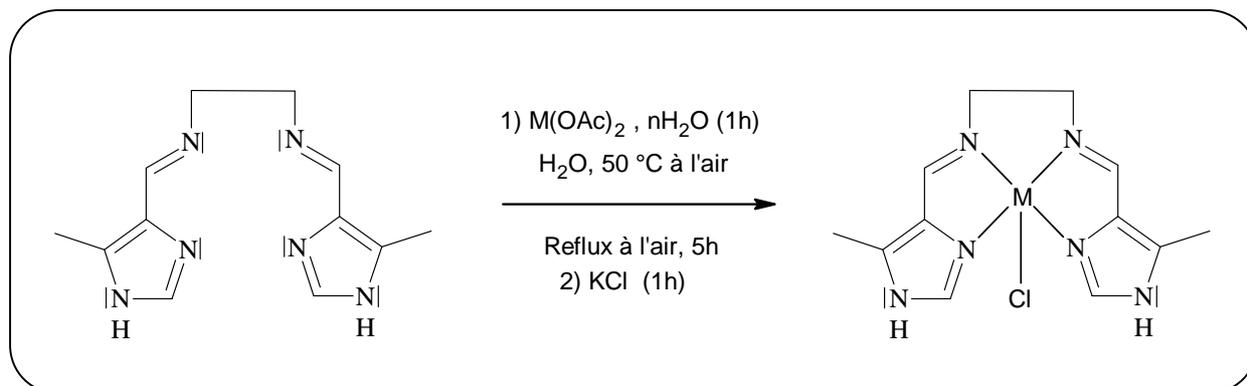


Schéma I.7: Obtention du complexe  $\text{Mn}(\text{imidalen})\text{Cl}$ .

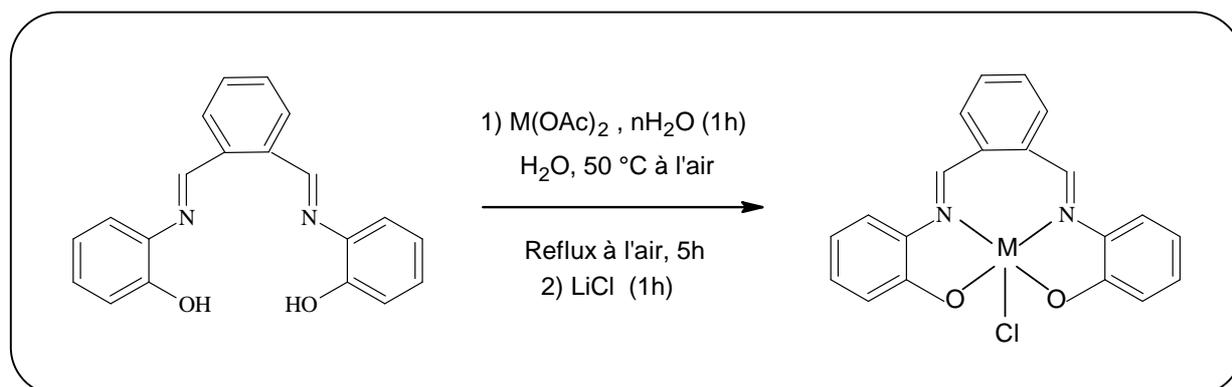


Schéma I.8 : Obtention du complexe  $\text{Mn}(\text{diapam})\text{Cl}$ .

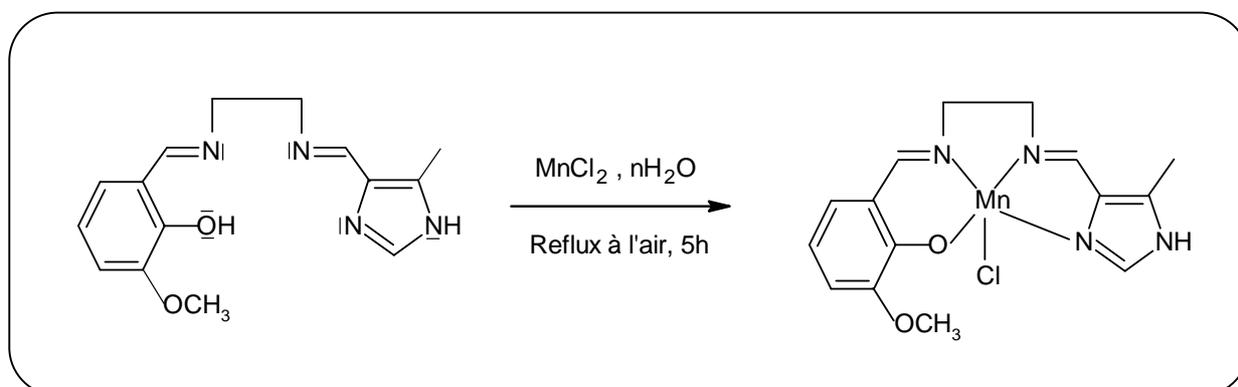


Schéma I.9 : Structure attendue du complexe  $\text{Mn}(\text{vanimidalen})\text{Cl}$ .

Tableau I.1: Données physico-chimiques des ligands et des complexes Mn-bases de Schiff préparés

Les ligands:

Composé	Formule	Couleur	P. M. (g/mol)	$P_f$ (°C)	Rdt (%)
salen	$C_{16}H_{16}O_2N_2$	Jaune	268	126	82
saldpt	$C_{20}H_{25}O_2N_3$	Jaune-orange	339	162	67
imidalen	$C_{12}H_{16}N_6$	Beige	244	>200 <sup>a</sup>	37
diapam	$C_{20}H_{16}O_2N_2$	Jaune	316	135	64
vanimidalen	$C_{15}H_{18}O_2N_4$	Jaune	286	159	31

Les complexes:

Mn(salen)Cl	$C_{16}H_{14}O_2N_2MnCl$	Marron	356,5	285	88
Mn(saldpt)Cl	$C_{20}H_{25}O_2N_3MnCl$	Marron foncé	427,5	215	21
Mn(imidalen)Cl	$C_{12}H_{14}N_6MnCl$	Marron	332,5	145	58
Mn(diapam)Cl	$C_{20}H_{14}O_2N_2MnCl$	Marron	404,5	182	47
Mn(vanimidalen)Cl	$C_{15}H_{17}O_2N_4MnCl$	Marron	375,5	290	49
[Mn(saldpt)Cl]PVC	$C_{20}H_{22}O_2N_3MnCl-C_2H_3Cl)_n$ <sup>b</sup>	Vert foncé	426,5+27n	190	37

<sup>a</sup>: Le produit se décompose pour  $T > 200$  °C, <sup>b</sup>: ( $700 < n < 1500$ ), Rdt: rendement

### II.2.1. Cas du matériau [Mn(saldpt)Cl]-PVC

Plutôt que de développer de nouveaux polymères, la tendance est actuellement à la modification chimique des polymères industriels pour élargir leur domaine d'utilisation et accroître leurs performances. Pour ce faire, une des voies consiste à greffer des fonctions chimiques sur les chaînes du polymère. Les modifications souhaitées peuvent s'opérer soit directement sur le polymère solide après polymérisation, soit au cours des opérations de sa mise en œuvre.

La modification chimique du poly(chlorure de vinyle), noté PVC par un groupe fonctionnel peut se faire directement par une réaction de substitution sans passer par la chlorométhylation ou autre. Dans le domaine de la catalyse hétérogène, cette modification aisée transforme le PVC en support catalytique pratique et économique.

C'est dans cette optique que nous avons modifié le poly(chlorure de vinyle) en greffant sur sa chaîne le complexe Mn(saldpt)Cl, suspendu au moyen de son atome d'azote secondaire de la molécule de dipropylènetriamine (*dpt*). Le but recherché est l'immobilisation du catalyseur sur le support polymérique, le matériau ainsi obtenu servira pour élaborer des électrodes modifiées. Rappelons que ce greffage covalent sur la matrice du PVC est rendu possible par la réduction de la coordination du ligand *saldpt* de cinq à quatre. En effet, il a été montré (Chantarasiri 2000) que, lorsque des complexes bases de Schiff penta et hexacoordinés sont mis en solution et sous l'effet de la température, la liaison N-Métal se rompt et l'azote redevient secondaire; permettant la substitution de l'atome de chlore du PVC.

Du point de vue catalytique, une distribution aléatoire du complexe le long de la chaîne polymérique est souhaitable pour éviter les phénomènes d'auto-oxydations du catalyseur. Pour ce faire, des tests préliminaires nous ont permis d'optimiser le rapport complexe/polymère utilisé dans la phase de greffage. La réaction de greffage (Schéma I.11) se fait à reflux dans le tétrahydrofurane telle que décrite dans la littérature (Cui 2005, Al Salami 2006, Kameda 2009 et Zoubeidi 2013), et le rapport 4/10 a été retenu.

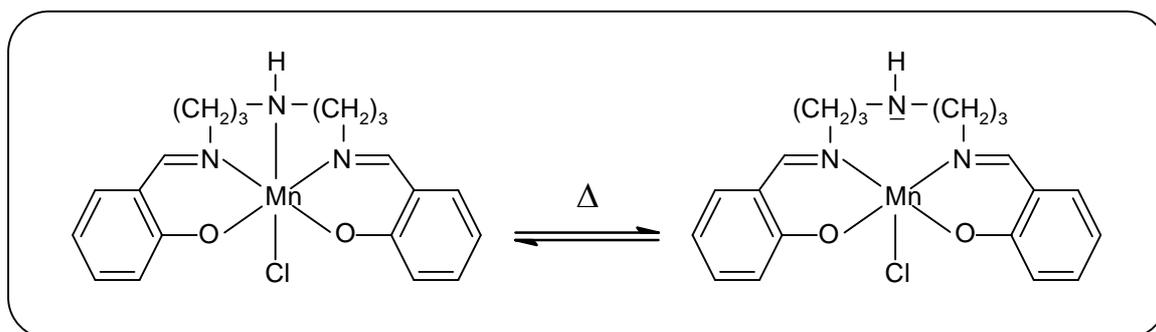


Schéma I.10 : Dissociation partielle du complexe en solution et sous l'effet de la température.

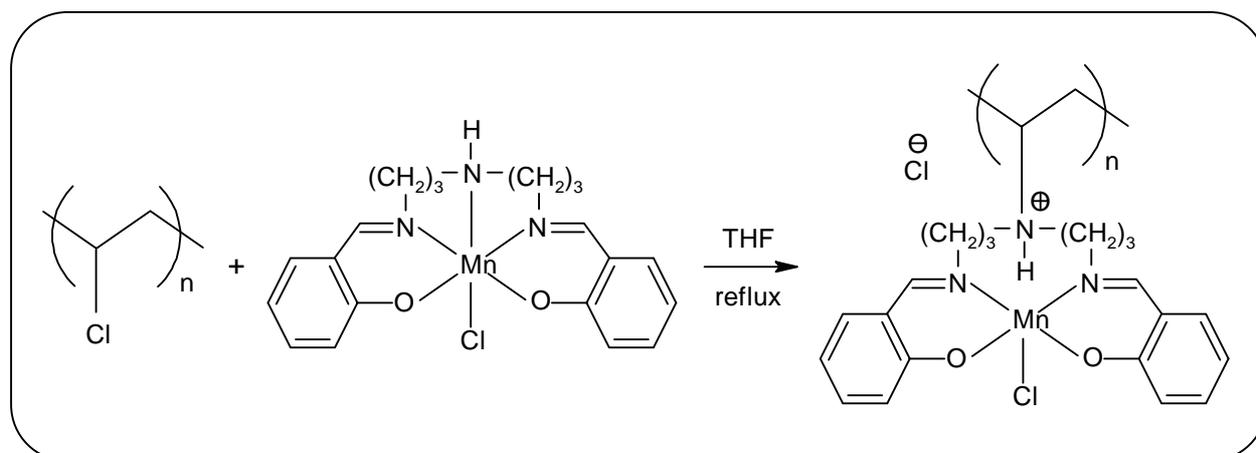


Schéma I.11 : Schématisation de la réaction de modification du PVC avec le complexe  $Mn(saldpt)Cl$

### III Caractérisations des ligands et des complexes

#### III.1. Caractérisation par Ultra Violet-visible

L'excitation d'une molécule à partir de son état électronique fondamental vers un état excité correspondant à l'absorption de la lumière dans le proche infrarouge, le visible ou

l'ultraviolet du spectre électromagnétique. Pour les complexes de métaux de transition, les absorptions dans l'ultraviolet se caractérisent par des bandes intenses qui sont associées au transfert d'un électron entre deux atomes: c'est le transfert de charge. En revanche, les absorptions se produisant dans le visible sont relativement faibles et sont associées à des transitions essentiellement localisées sur l'atome de métal (transitions  $d-d$  entre les niveaux  $d$  dégénérés de l'ion métallique). Le champ du ligand provoque un écartement des niveaux énergétiques des orbitales  $d$  du métal et affectent donc les transitions  $d-d$ . Cet écartement est différent selon que le champ est octaédrique, tétraédrique ou plan carré. En plus de ces transitions, le recouvrement atomique des liaisons métal-ligand permet aussi la transition des électrons  $d$  de l'atome central vers le ligand et inversement. Ainsi, l'exploitation des spectres électroniques peut fournir des informations sur la structure géométrique des complexes.

Dans les spectres électroniques des ligands, il y a apparition des profils spectraux correspondant aux transitions intra-ligand du type  $\pi-\pi^*$  (pour les faibles valeurs de  $\lambda$ ) et  $n-\pi^*$  (pour les plus grandes valeurs de  $\lambda$ ). Les premières transitions sont dues aux insaturations des cycles aromatiques, alors que les secondes proviennent des doublets électroniques sur l'atome d'azote de la fonction imine (Metzler 1957, Dowing 1969, Ramesh 2003).

La coordination du métal avec les atomes donneurs du ligand (y compris pour le manganèse dans le ligand *diapam*, qui est similaire à celle des ions centraux dans les traditionnels ligands *salen*), peut être expliquée par la présence de nouvelles bandes d'absorptions (tableau I.3) dans le domaine des  $\lambda > 400$  nm observées dans les spectres des complexes (Chen 2005). Ces absorptions ont pour origine la transition des électrons  $d$  entre les orbitales dégénérées de l'ion métallique.

Les absorptions électroniques des ligands isolés et de leurs complexes sont répertoriées dans les tableaux ci-dessous (les spectres électroniques sont reproduits la partie annexe).

Tableau I.2: Principales données des spectres électroniques des ligands dans le méthanol.

Composé	Concentration (M)	$\lambda$ (nm)	Abs.	$\varepsilon$ ( $M^{-1}.cm^{-1}$ )
salen	$5.10^{-4}$	315	2,650	5300
		403	0,519	1038
saldpt*	$7,5.10^{-4}$	375	1,026	1368
imidalen	$10^{-3}$	334	1,977	1977
		306	4,000	1600
diapam	$2,5.10^{-3}$	442	0,540	216
		419	1,011	1011

\* : enregistré dans le THF

Tableau I.3: Données des spectres UV des complexes Mn des ligands dans le méthanol

Composé	Concentration (M)	$\lambda$ (nm)	Abs.	$\varepsilon$ ( $M^{-1}.cm^{-1}$ )
Mn(salen)Cl	$2,1.10^{-4}$	344	0,963	4585
		396	0,696	3314
		484	0,121	1009
Mn(saldpt)Cl*	$2,5.10^{-4}$	323	2,681	10724
		352	1,977	7908
		412	0,950	3800
Mn(imidalen)Cl	$2,5.10^{-4}$	332,5	1,733	6932
		363	1,113	4452
		450,5	0,649	2596
Mn(diapam)Cl	$2,5.10^{-4}$	335	3,94	15760
		411	3,95	15800
		450	2,46	9840
		562	0,118	655
Mn(vanimidalen)Cl	$2,5.10^{-4}$	327	1,207	4828
		411	0,463	1852

\* : enregistré dans le THF

### III.2. Caractérisation par Infra Rouge

Dans les spectres IR des ligands, les absorptions qui apparaissent comme des bandes plus ou moins larges dont les centres sont compris entre  $3388-3439\text{ cm}^{-1}$  représentent les vibrations d'élongations des liaisons O-H phénoliques (ou N-H pour les ligands *imidalen* et *vanimidalen*), induisant des liaisons hydrogène intra ou intermoléculaires. Les fortes absorptions observées dans la région  $1620-1633\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongations des groupes azométhine. L'apparition de ces pics est assignée à la formation des bases de Schiff. Les vibrations d'élongations des C=C aromatiques des ligands sont observables entre  $1436-1496\text{ cm}^{-1}$ . Ces pics se confondent souvent avec ceux dus aux vibrations de déformations des C-H. Les ligands ayant des liaisons C-O (phénoliques) présentent une forte absorption sous forme d'un pic fin relevé, selon le composé, entre  $1284-1299\text{ cm}^{-1}$ . Dans le domaine  $650-800\text{ cm}^{-1}$ , on retrouve les absorptions dues entre autres aux fréquences de déformations des O-H (phénoliques), des C-H (aromatiques) ainsi qu'aux différentes substitutions sur les cycles aromatiques.

Quelques modifications sont apparues dans les spectres des complexes comparativement à ceux de leurs ligands correspondants. La fréquence du groupe azométhine des complexes subit un léger effet bathochrome (sauf Mn(imidalen)Cl), ce qui suggère une augmentation de l'ordre de la liaison carbone-azote, probablement due à la coordination métal-azote. Des observations

analogues ont été rapportées par plusieurs études pour ce type de complexes avec le fer (Busch 1956), le manganèse (Xiong 2007) et autre titane (Biradar 1971).

Dans le cas des complexes contenant le groupe imidazole, la fréquence du groupe imine est plutôt déplacée vers les faibles valeurs. Ce résultat (effet hypsochrome) est apparu dans certaines études menées sur des bases de Schiff complexées avec par différents métaux tels que le manganèse (Hoyos 2000), le ruthénium (Ourari 2011), le chrome et le fer (Kumar 2010). Dans les deux cas, la variation du nombre d'onde de la liaison C=N s'explique par le fait que cette dernière est sujette à un nouvel environnement chimique (après complexation) qui influence sa fréquence IR.

Les spectres des complexes présentent de nouvelles d'absorptions de faibles amplitudes (dans le domaine des  $\nu < 600 \text{ cm}^{-1}$ ) qui viennent soutenir la complexation du manganèse. Ces absorptions, comprises  $412$  et  $562 \text{ cm}^{-1}$  pour les différents complexes, proviennent des vibrations des liaisons créées après complexation, à savoir la liaison Mn-O et(ou) Mn-N. D'après les auteurs, ces fréquences sont entre  $650$  et  $750 \text{ cm}^{-1}$  (Nakamoto 1960-1961), entre  $430$  et  $690 \text{ cm}^{-1}$  (Ueno 1956) et entre  $400$  à  $600 \text{ cm}^{-1}$  (Clark 1965, Durig 1965-1967, Adams 1967, Jamer 1968 et Xiong 2007). L'ambiguïté par rapport à la localisation de ces fréquences persiste toujours. La formation de ces nouvelles liaisons (Mn-O et Mn-N) est à l'origine des déplacements des fréquences vibrationnelles des C-O phénoliques et des C=N des ligands.

Tableau I.4: Principales bandes IR observées dans les ligands.

Ligand	Nombre d'onde $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	O-H (ou N-H)*	C=N	C=C (arom.)	C-O (phénol)
salen	3439	1629	1496	1284
saldpt	3421	1624	1454	1292
imidalen	3388	1633	1436	-
diapam	3415	1629	1458	1298
vanimidalen	3390	1625	1446	1299

\* dans les ligands ayant des N-H pyrroliques.

Tableau I.5: Principales bandes IR observées dans les complexes.

Complexe	Nombre d'onde $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )					
	O-H (N-H)*	C=N	C=C	C-O	Mn-N	Mn-O
Mn(salen)Cl	3444	1631	1473	1274	557	478
Mn(saldpt)Cl	3442	1629	1467	1249	518	439
Mn(imidalen)Cl	3388	1631	1460	-	572 et 506	-
Mn(diapam)Cl	3446	1633	1477	1280	557	479
Mn(vanimidalen)Cl	3419	1631	1467	1249	518	433
[Mn(saldpt)Cl]-PVC	3354	1662	1429	1253	613	422

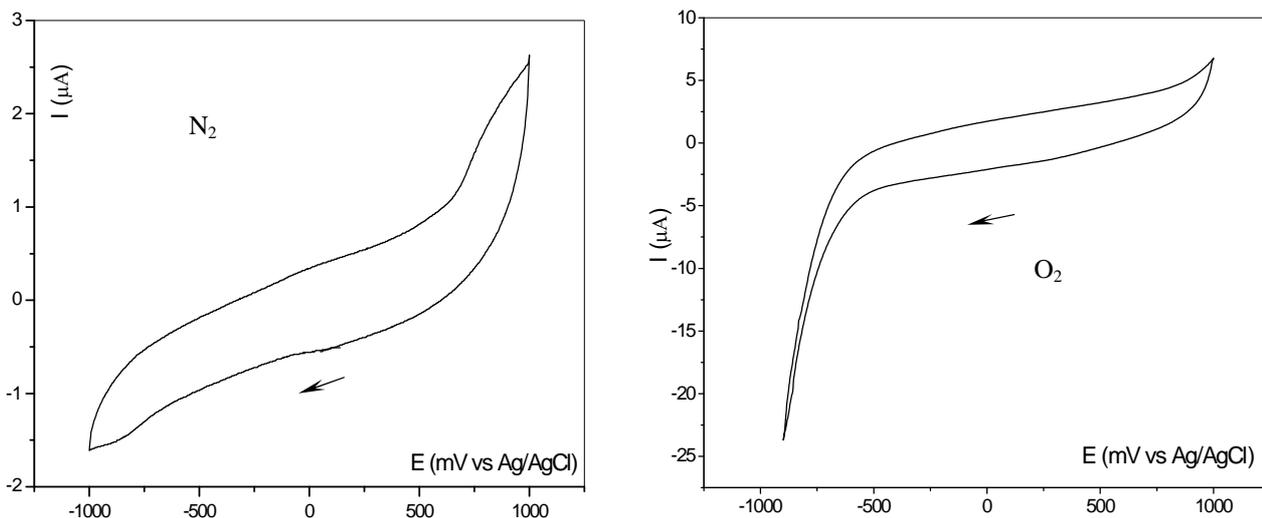
\* dans les complexes ayant des N-H pyrroliques.

### III.3. Caractérisation électrochimique des complexes en solution par voltamétrie cyclique

La voltampérométrie cyclique a été utilisée pour l'étude électrochimique et la détermination des caractéristiques des complexes. Son principal intérêt réside dans la possibilité d'effectuer, à partir de l'espèce électroactive, une analyse des processus électrochimiques auxquels donne lieu cette espèce, à savoir la réaction d'oxydation et la réaction de réduction. L'analyse des voltampérogrammes apporte des informations quantitatives sur la réversibilité des réactions et la rapidité des systèmes. Cette caractéristique fait considérer la méthode comme la plus appropriée à l'étude des processus réactionnels. Les paramètres électrochimiques ainsi relevés seront l'amplitude des pics des courants ( $I_{pa}$  et  $I_{pc}$ ), et les potentiels correspondants à ces courants ( $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ ) et de là on déduit le  $\Delta E_p$  (différence de potentiel entre le pic de réduction et le pic d'oxydation) et  $E_{1/2}$  (potentiel de demi vague). Dans un système réversible, la différence ( $|E_{pc}-E_{pa}|$ ) est inférieure ou égale à 0,059 V pour un processus monoélectronique. En outre, le rapport des courants de réduction ( $I_{pc}$ ) et des pics d'oxydation ( $I_{pa}$ ) est proche de l'unité.

Rappelons que les conditions expérimentales sont celles d'une solution immobile (l'agitation magnétique est arrêtée avant les enregistrements) contenant un électrolyte support. La diffusion naturelle pure est donc le seul phénomène de transport de matière à considérer. Le régime de diffusion pure s'établit dès lors qu'on applique une surtension.

Les opérations ont été effectuées (sauf indication contraire) dans l'acétonitrile (ACN) et le perchlorate de tétra-n-butylammonium (TBAP) comme électrolyte support. Les complexes présentent, en général, une bonne solubilité dans l'acétonitrile. Tous les potentiels sont rapportés par rapport à l'électrode de référence au chlorure d'argent saturée (Ag/AgCl/KCl saturé) dont le potentiel  $E_{Ag/AgCl}$  vaut 0,22V/ENH. L'électrode de travail est un disque de carbone vitreux (CV) d'une surface de  $7,06 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ . Avant chaque mesure, cette électrode est nettoyée par polissage du disque sur un papier, suivi d'un rinçage à l'acétone et d'un séchage. Pour l'enregistrement des voltampérogrammes cycliques (VC) tracés sous atmosphère d'azote, la solution en question est dégazée pendant quelques minutes par un bullage d'azote. Au besoin, l'oxygène moléculaire est remis dans la solution de la même manière.



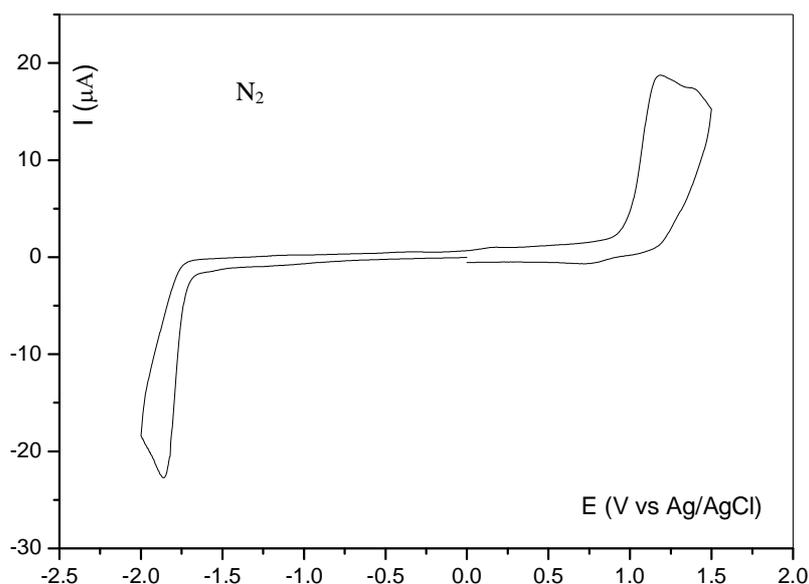
Figures I.1 et I.2 : Voltampérogrammes cycliques (VC) d'une électrode en CV de 3 mm de diamètre à 100 mV/s dans l'acétonitrile contenant  $10^{-1}$  M de TBAP. À gauche: sous atmosphère inerte (azote) et, à droite, sous oxygène moléculaire.

### III.3.1. Voltamétrie cyclique des complexes

Les courbes de voltamétrie cyclique des ligands, dans la région des potentiels entre (-1 V et +1 V), ne présentent aucun phénomène électrochimique pouvant interférer avec ceux des complexes. Le VC de la figure I.3 illustre l'absence d'électroactivité pour le ligand *salen* dans le domaine des potentiels explorés. Nous avons remarqué des comportements électrochimiques relativement similaires pour les autres ligands. Le pic 1,18 V et celui à -1,86 V sont habituellement attribués à l'oxydation et à la réduction des positions *ortho* et *para* des deux groupes phénoliques du ligand (Ouari 2008).

L'enregistrement des voltampérogrammes cycliques des complexes a été effectué à température ambiante et sous azote. Nous avons ajouté une base axiale qui est le 1-méthylimidazole (1-MeI), nécessaire pour stabiliser le manganèse (II), tel que rappelé dans le chapitre III de la partie I et préconisé par plusieurs études antérieures (Creager 1986-1987, Horwitz 1990 et Ourari 1995).

Dans un second temps, les enregistrements sont faits en présence de l'oxydant (oxygène moléculaire) et d'un co-catalyseur (l'anhydride benzoïque), c'est-à-dire dans les conditions du cycle catalytique des complexes Mn(*salen*) proposé par Murray (Horwitz 1990), et tel que détaillé dans le chapitre III de la première partie.



Figures I.3: Voltampérogramme cyclique sur une électrode CV de 3 mm Ø du ligand salen ( $10^{-3}$  M) à 100 mV/s dans une solution d'acétonitrile contenant  $10^{-1}$  M de TBAP et sous atmosphère d'azote.

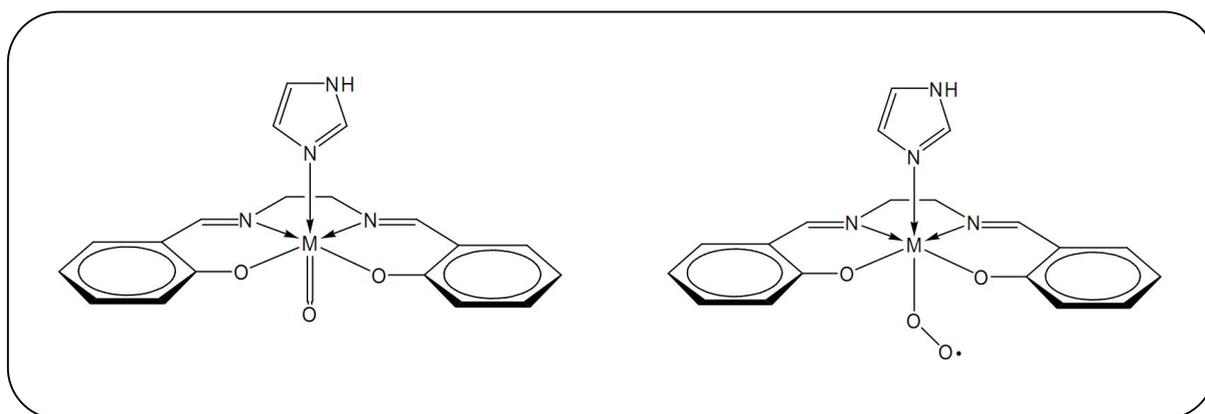
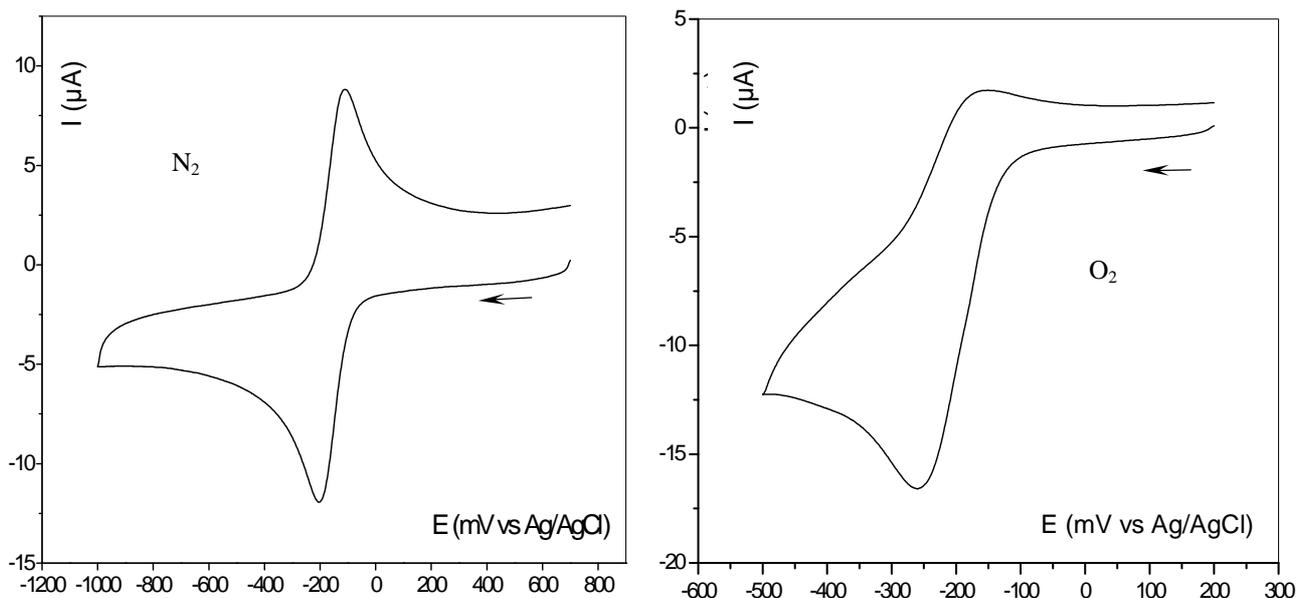


Schéma I.12: Structures des complexes métal-oxo (à gauche) et métal-superoxo (à droite) avec une molécule d'imidazole coordonnée en position apicale.

Les courbes représentant des voltampérogrammes avec des systèmes redox du couple  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$  plus ou moins exaltés sont représentées ci-dessous. L'analyse des paramètres électrochimiques du complexe  $\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}$  (Fig. I.4), est en faveur d'un processus de réduction monoélectronique du couple  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$  (Herron 1987, Leduc 1988 et Ourari 1995). Pour les vitesses allant de 10 à 100 mV/s, le système redox est loin de la réversibilité ( $\Delta E_p = 89$  mV) bien que les rapports ( $I_{pa}/I_{pc}$ ) restent constants et sont proches de l'unité (0,95),  $I_p$  augmente avec la vitesse de balayage  $\nu$  et les paramètres  $E_p$ ,  $E_{1/2}$  et  $\Delta E_p$  sont indépendants de  $\nu$  (Fig. I.7 et

I.8). Par ailleurs, la droite  $I_{pc} = f(v^{1/2})$  semble prendre deux allures différentes: d'abord une convexité pour les vitesses  $\leq 20$  mV/s, puis une proportionnalité pour les vitesses entre 20 et 100 mV/s. Ceci nous laisse supposer que le système électrochimique  $Mn^{III}/Mn^{II}$  est un système dans lequel on observe un comportement du type "rapide" lorsque les vitesses du balayage de potentiel sont faibles ( $\leq 20$  mV/s), et un comportement du type "quasi rapide" pour les vitesses supérieures (Bedioui).

Comme pour le complexe "référence"  $Mn(salen)Cl$ , tous les autres complexes ont fait l'objet d'une étude de leurs comportements électrochimiques par voltampérométrie cyclique sur la même électrode et dans les mêmes conditions. Les voltampérogrammes sont d'abord enregistrés sous atmosphère d'azote en présence de la base axiale (le 1-méthylimidazole), puis après saturation de la solution par l'oxygène moléculaire et ajout du co-catalyseur (l'anhydride benzoïque). Ils sont représentés dans les figures I.9 à I.16 ci-dessous. L'étude électrochimique du complexe  $Mn(vanimidalen)$  n'est pas présentée dans ce travail. Elle est en cours.



Figures I.4 et I.5: VC sur une électrode en CV 3mm Ø du complexe  $Mn(salen)Cl$  ( $10^{-3}M$ ) et 1-MeI ( $10^{-2}M$ ) à 100 mV/s. À gauche : sous  $N_2$ , à droite sous  $O_2$  moléculaire, après ajout de 0,1M de l'anhydride benzoïque.

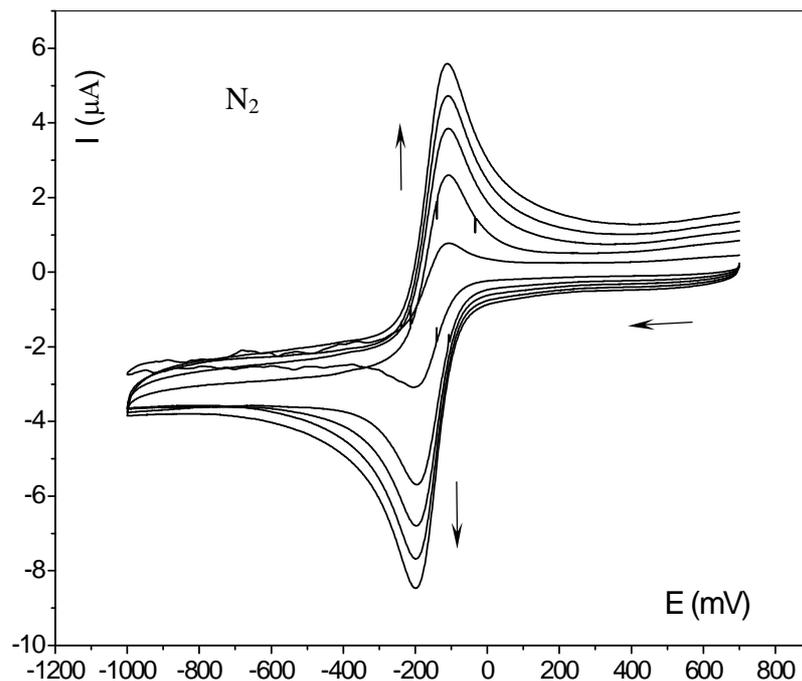
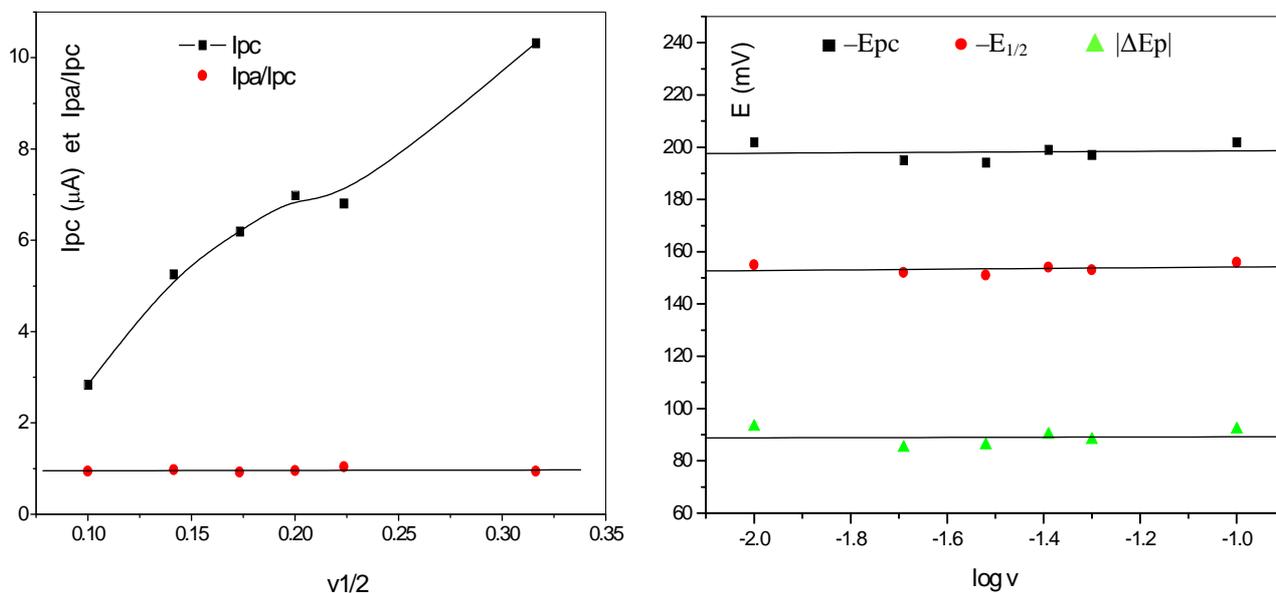
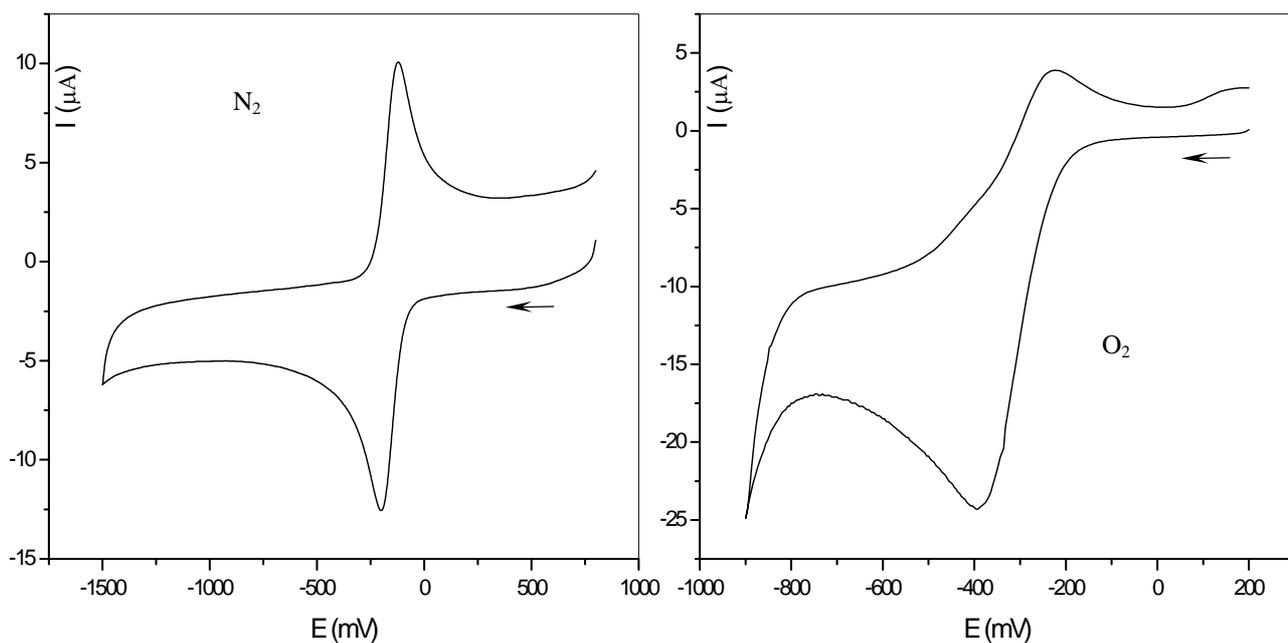


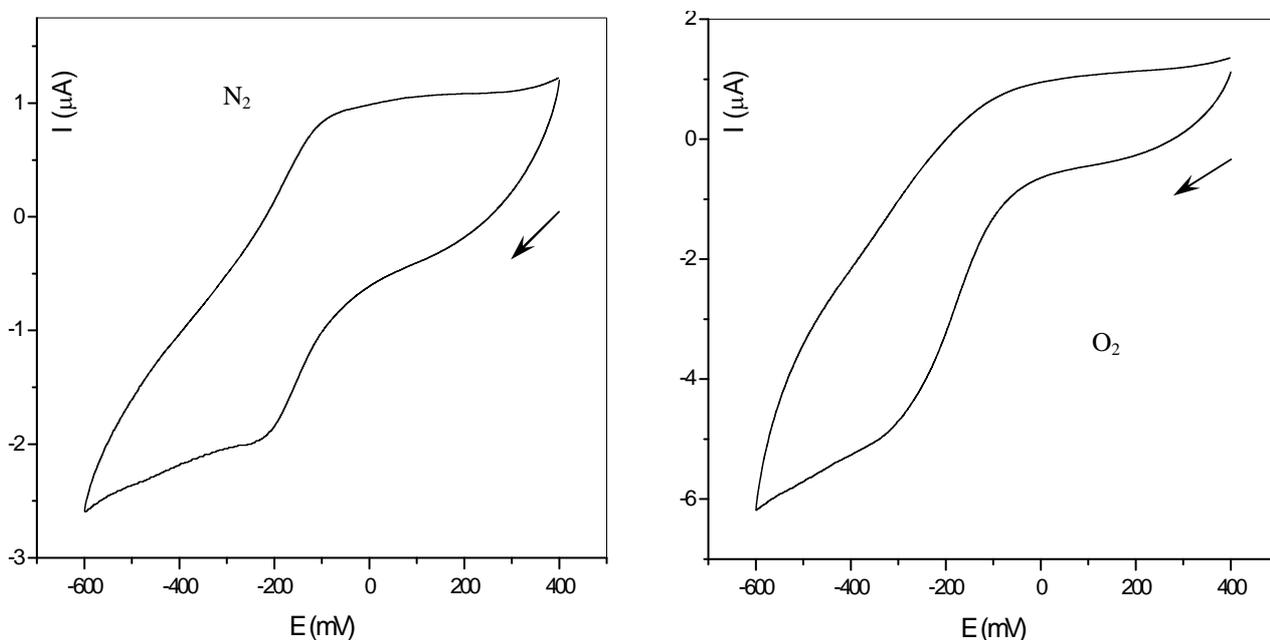
Figure I.6 : VC sur une électrode en CV 3mm Ø du complexe  $Mn(salen)Cl$  ( $10^{-3}M$ ) et  $1-MeI$  ( $10^{-2}M$ ), sous  $N_2$  à différentes vitesses (10, 20, 30, 40 et 50 mV/s de l'intérieur vers l'extérieur).



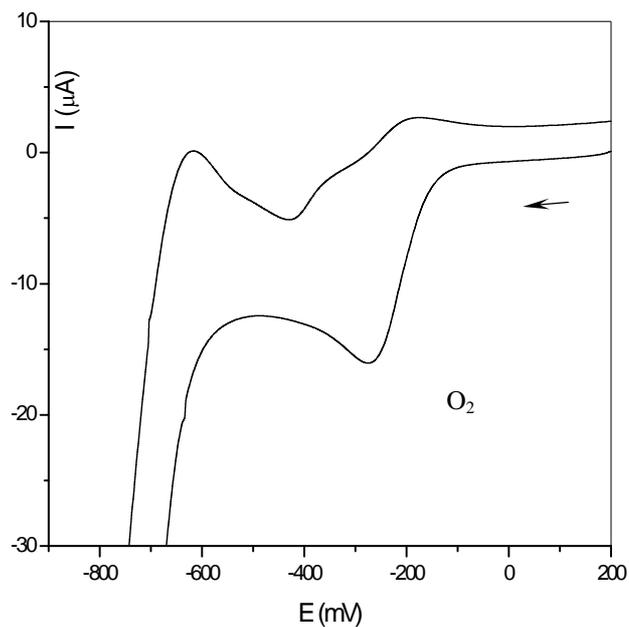
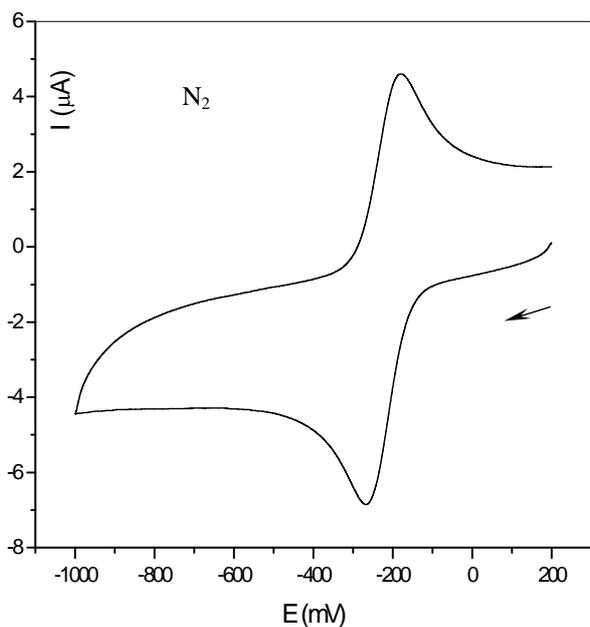
Figures I.7 et I.8: Évolution des courants et des potentiels des pics en fonction des vitesses de balayages pour le complexe  $Mn(salen)Cl$  sous atmosphère inerte.



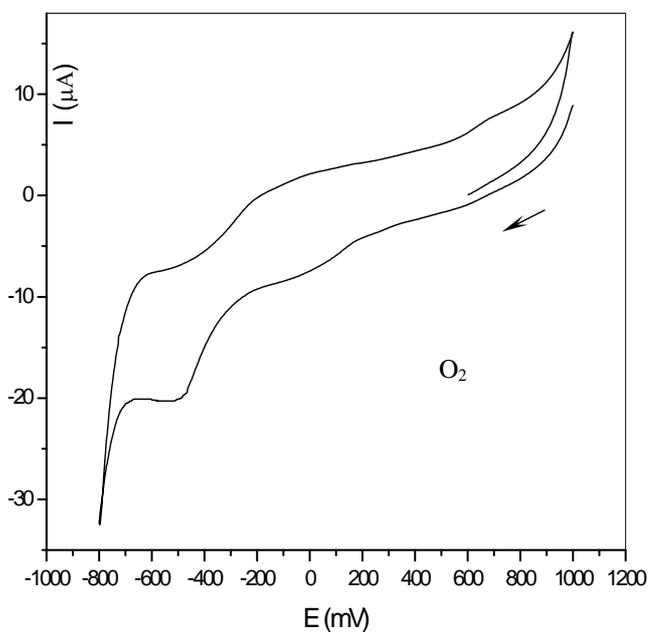
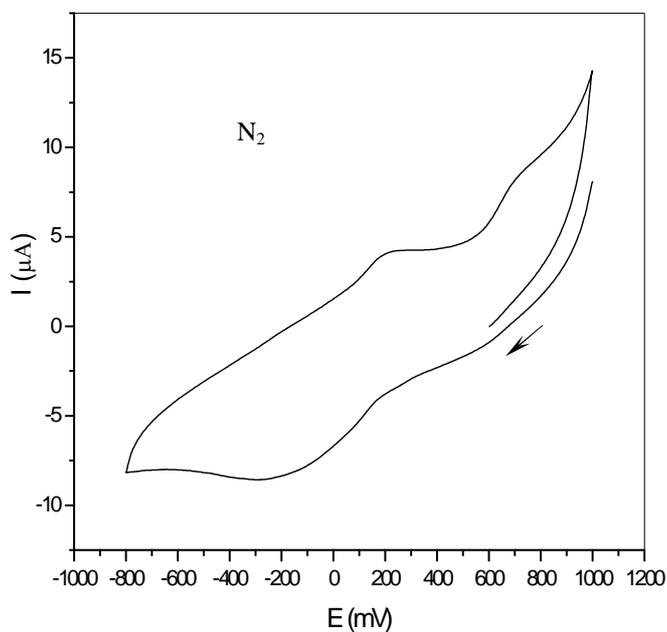
Figures I.9 et I.10 : VC sur une électrode en CV 3mm Ø à 100 mV/s du complexe  $Mn(Cl_2salen)Cl$  à  $10^{-3}M$ , contenant  $10^{-2}M$  de 1-MeI. À gauche sous  $N_2$ , à droite sous  $O_2$  moléculaire après ajout de 0,1M d'anhydride benzoïque



Figures I.11 et I.12 : VC sur une électrode en CV 3mm Ø du complexe  $Mn(saldpt)Cl$  à  $10^{-3}M$  avec le 1-MeI ( $10^{-2}M$ ) à 10 mV/s. À gauche: sous  $N_2$ , à droite: sous  $O_2$  moléculaire, après ajout de 0,1M d'anhydride benzoïque.



Figures I.13 et I.14 : VC à 100 mV/s sur une électrode en CV 3mm Ø du complexe  $Mn(imidalen)Cl$  ( $10^{-3}M$ ) et 1-MeI ( $10^{-2}M$ ). À gauche: sous  $N_2$ , à droite: sous  $O_2$  moléculaire et mêmes conditions après ajout de 0,1M d'anhydride benzoïque.



Figures I.15 et I.16 : VC à 100 mV/s sur une électrode en CV 3mm Ø du complexe  $Mn(diapam)Cl$  ( $10^{-3}M$ ) et 1-MeI ( $10^{-2}M$ ). À gauche : sous  $N_2$  et, à droite, sous  $O_2$  moléculaire après ajout de  $10^{-1}M$  d'anhydride benzoïque.

Les principaux paramètres électrochimiques des complexes sont consignés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau I.6 : Données électrochimiques des complexes avec le 1-méthylimidazole sous azote.

Complexes	V (mV/s)	$-E_{1/2}$ (mV)	$ \Delta E_p $ (mV)	$-I_{pc}$ (N <sub>2</sub> )	$I_{pa}/I_{pc}$
Mn(salen)Cl	100	156	92	10,32	0,94
Mn(Cl <sub>2</sub> salen)Cl	100	160	79	10,70	1,00
Mn(saldpt)Cl	10	169	98	0,93	0,31
Mn(imidalen)Cl	100	223	82	5,37	0,91
Mn(diapam)Cl	100	15	398	2,29	0,37

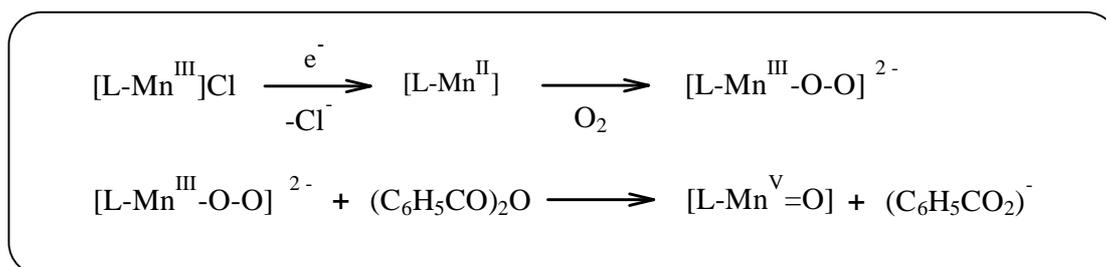
Tableau I.7: Données électrochimiques des complexes avec le 1-méthylimidazole et l'anhydride benzoïque sous oxygène.

Complexes	V (mV/s)	$-I_{pc}$ (O <sub>2</sub> )	$I_{pc}$ (O <sub>2</sub> )/ $I_{pc}$ (N <sub>2</sub> )
Mn(salen)Cl	100	15,35	1,48
Mn(Cl <sub>2</sub> salen)Cl	100	23,52	2,19
Mn(saldpt)Cl	10	2,61	2,80
Mn(imidalen)Cl	100	15,36	2,86
Mn(diapam)Cl	100	7,26	3,17

La lecture des paramètres électrochimiques des voltampérogrammes enregistrés sous azote montre que, mis à part les complexes Mn(salen)Cl et Mn(Cl<sub>2</sub>salen)Cl, les autres complexes présentent des systèmes électrochimiques lents avec des  $\Delta E_p$  compris entre 82 et 398, et partiellement réversibles avec des rapports ( $I_{pa}/I_{pc}$ ) compris entre 0,31 et 0,91. Dans les deux premiers complexes, les  $\Delta E_p$  sont de 92 et 79 et les rapports ( $I_{pa}/I_{pc}$ ) sont de 0,94 et 1,00 respectivement. Ces deux systèmes sont considérés comme quasi rapides.

L'introduction de l'oxygène moléculaire et l'ajout de l'anhydride benzoïque dans le milieu réactionnel entraîne une nette modification dans l'aspect des courbes intensité-potentiel. Ceci se traduit par une augmentation du courant des pics de réductions et, la diminution, voire la disparition totale des pics d'oxydations. Cette augmentation renseigne sur la réduction des complexes manganèse-oxo ( $Mn^V=O$ ). En effet, les complexes  $Mn^{II}$  formés au cours de la réduction sous azote sont d'abord réduits, au contact de la molécule de dioxygène, et conduisent aux complexes intermédiaires superoxo ( $Mn^{III}-O-O$ )<sup>2-</sup>. Avec l'addition de l'anhydride benzoïque, ces derniers forment les complexes ( $Mn^V=O$ ) et dont la réduction justifie les grands courants cathodiques enregistrés. (Horwitz 1990-1993, Creager 1987 et Ourari 1997), (cycle catalytique dans le chapitre III de la première partie).

L'étape clé dans tout ce processus est certainement la fixation et l'activation de l'oxygène moléculaire par le centre métallique du complexe sous sa forme réduite ( $\text{Mn}^{\text{II}}$ ). Cette étape représente une séquence de trois réactions classiques du type ECE. Une fois l'oxygène coordonné et activé par le centre métallique, l'anhydride benzoïque intervient comme électrophile dans la rupture de la liaison O-O et la formation du complexe manganèse-oxo.



*Schéma I.13: Fixation et activation de l'oxygène moléculaire par un complexe (L-Mn<sup>III</sup>)Cl où L est un ligand.*

Les complexes étudiés présentent tous un rapport (Ipc(oxygène)/Ipc(azote)) supérieur à l'unité (Tab. I.7), ce qui suppose qu'ils respectent les séquences réactionnelles décrites dans le cycle electrocatalytique de Murray. Ces rapports sont plus importants dans les trois derniers complexes [Mn(saldpt)Cl, Mn(imidalen)Cl et Mn(diapam)], mais encore faut-il les comparer à vitesses de balayages identiques.

On remarque sur certains voltamogrammes enregistrés sous oxygène (Fig. 1.14 et I.16), la présence d'un second système redox plus ou moins visible qui apparaît à un potentiel inférieur à celui du premier. Il s'agit certainement du dimère  $\mu$ -oxo observé la première fois dans les complexes de cobalt-base de Schiff par Calligaris (Calligaris 1969-1970, Hobday 1972), et de manganèse (Horwitz 1990). Ce système, attendu pour tous les complexes, n'est visible que dans le cas des complexes Mn(imidalen)Cl et Mn(diapam)Cl. Toutefois, nous pensons que s'il n'est pas apparu dans les autres voltamogrammes c'est qu'il doit être englouti par les vagues de réduction assez larges lors de la formation des complexes superoxo ( $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O-O}^{2-}$ ). Rappelons que ce phénomène de dimérisation a été identifié comme une des principales causes qui freinent l'activité catalytiques des ces complexes lorsqu'ils sont utilisés en catalyse homogène.

## IV. Les électrodes modifiées

### IV.1. L'électrode modifiée [Mn(saldpt)Cl]-PVC

Le matériau [Mn(saldpt)Cl]-PVC synthétisé précédemment est utilisé dans la conception d'une électrode modifiée. Lors de la synthèse (Fig. I.11), nous avons utilisé différentes proportions en masse de complexe par rapport au PVC. Le produit de la synthèse se dépose facilement à la surface de l'électrode et, une fois séché, il forme un film plus ou moins épais et bien adhérent.

#### IV.1.1. Caractérisations UV-visible et IR

Avant l'enregistrement des spectres UV-visibles du matériau, le film, déposé et séché est ensuite lavé au méthanol pour larguer toute particule superficielle éventuelle. Ce film est ensuite pesé et dissous dans un volume de THF. La solution ainsi obtenue est analysée par spectrophotomètre (partie expérimentale). Les différents matériaux obtenus lors de la modification du polymère en utilisant des concentrations variables de complexe (5%-10%-20% et 30%) montrent la présence d'une absorption due au complexe et la disparition d'une autre. L'absorption enregistrée augmente avec la concentration utilisée. Signalons enfin que nous ne sommes pas allés au-delà de 30% en complexe.

Concernant l'analyse IR, le spectre est obtenu sur un échantillon de film de matériau préalablement séché puis lavé au méthanol (partie expérimentale). L'analyse montre la présence des principales fréquences de vibration dues au complexe, notamment celle du groupe azométhine. Toutefois, il faut noter que cette dernière a subi un déplacement vers les grandes fréquences (de 1629 à 1660  $\text{cm}^{-1}$ ). Ceci est, à notre avis, dû au nouvel environnement chimique du complexe ayant entraîné sa rigidité.

#### IV.1.2. Caractérisation par voltamétrie cyclique

L'étude électrochimique de ce matériau par voltamétrie cyclique se fait à travers l'élaboration d'une électrode modifiée. Cette modification consiste à déposer un film de polymère sur la surface d'une électrode et à examiner le signal électrochimique du complexe. Expérimentalement, on procède d'abord au nettoyage de l'électrode (carbone vitreux de  $7,06 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$  de surface) par polissage, le rinçage à l'acétone et le séchage. Tout de suite après, 5  $\mu$  litre de la solution de THF contenant le matériau [Mn(saldpt)Cl]-PVC sont déposés à la surface de l'électrode, tenue verticalement, et l'ensemble est laissé tel quel pendant une nuit pour le séchage de la goutte. Enfin, le film formé est rincé par trempage de l'électrode dans une solution

d'acétonitrile pendant 3 à 4 secondes. Les voltampérogrammes sont obtenus dans une solution d'acétonitrile contenant 0,1 mole/litre de perchlorate de tétrabutylammonium, préalablement désoxygénée par un bullage d'azote pendant 10 à 15 minutes.

Ainsi, des tests concluants ont été obtenus sur cette électrode modifiée. Les courbes  $i=f(E)$ , obtenues à différentes vitesses de balayages (courbes de la Fig. I.19) montrent la présence d'un système redox qui est probablement associé au système  $Mn^{III}/Mn^{II}$  du complexe greffé sur la matrice polymérique. L'analyse des paramètres électrochimiques déduits de ces courbes a permis de tracer courbes courant-vitesse et potentiel-vitesse (courbes de la figure I.20) afin de déterminer le processus électrochimique du système  $Mn^{III}/Mn^{II}$  greffé sur le PVC.

Tableau I.8: Données électrochimiques de complexe  $Mn(saldpt)Cl$  greffé sur le PVC.

V(mV/s)	E <sub>pa</sub>	E <sub>pc</sub>	I <sub>pa</sub>	I <sub>pc</sub>	ΔE <sub>p</sub>	-E <sub>1/2</sub>	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>
5	-4	-194	0,127	0,0685	190	99	1,85
10	-28	-178	0,0424	0,0554	150	103	0,76
20	-11	-183	0,108	0,122	172	97	0,88
50	-20	-212	0,284	0,267	192	116	1,06
100	-19	-299	0,74	0,500	280	159	1,48

Les courants sont exprimés en  $\mu A$ , les potentiels en  $mV$

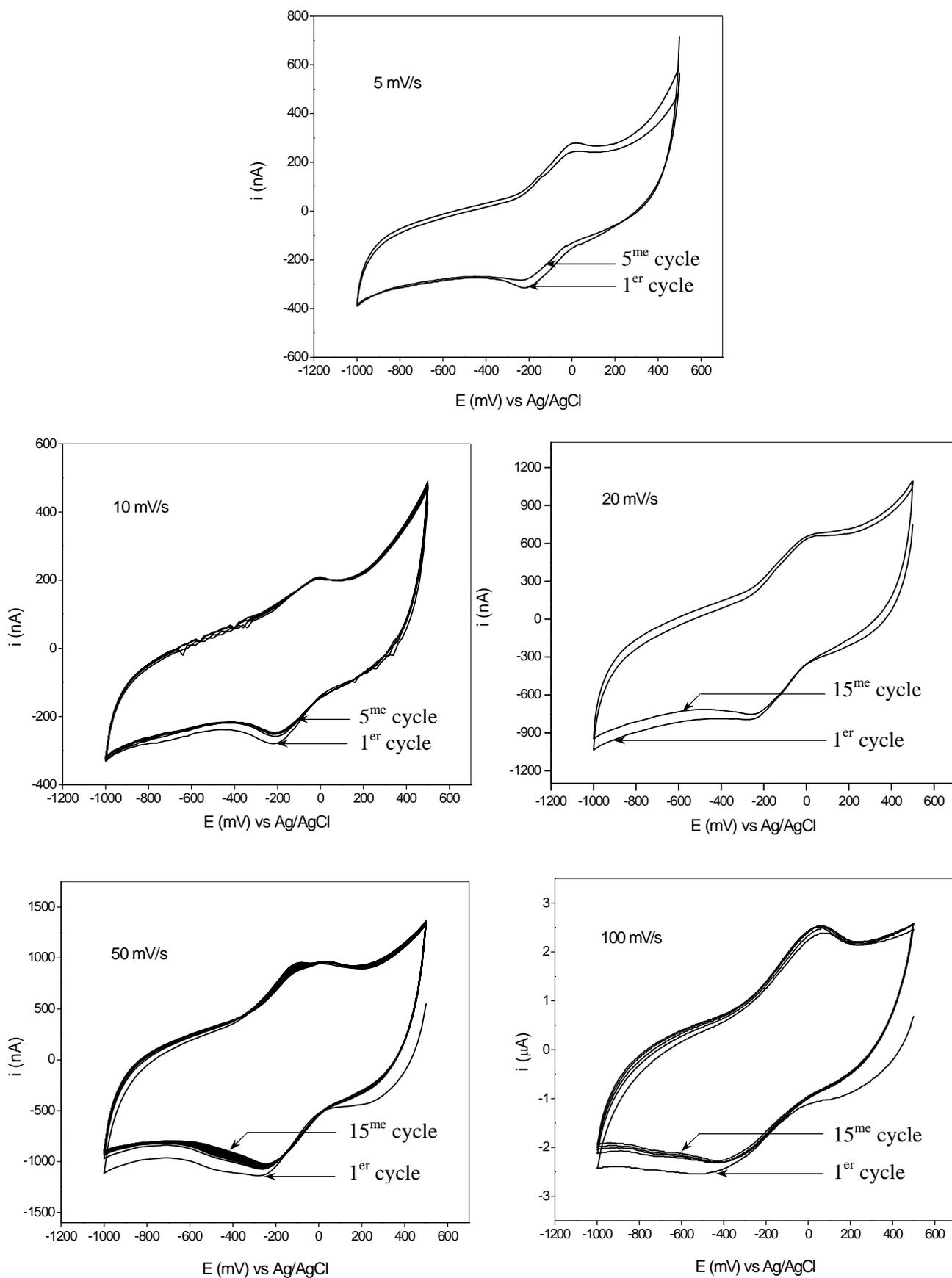


Figure I.19: Voltampérommes d'une électrode de CV modifiée par un film de PVC contenant le complexe  $Mn(saldpt)Cl$ , dans  $CH_3CN + TBAP (10^{-1}M)$ , à différentes vitesses sous azote.

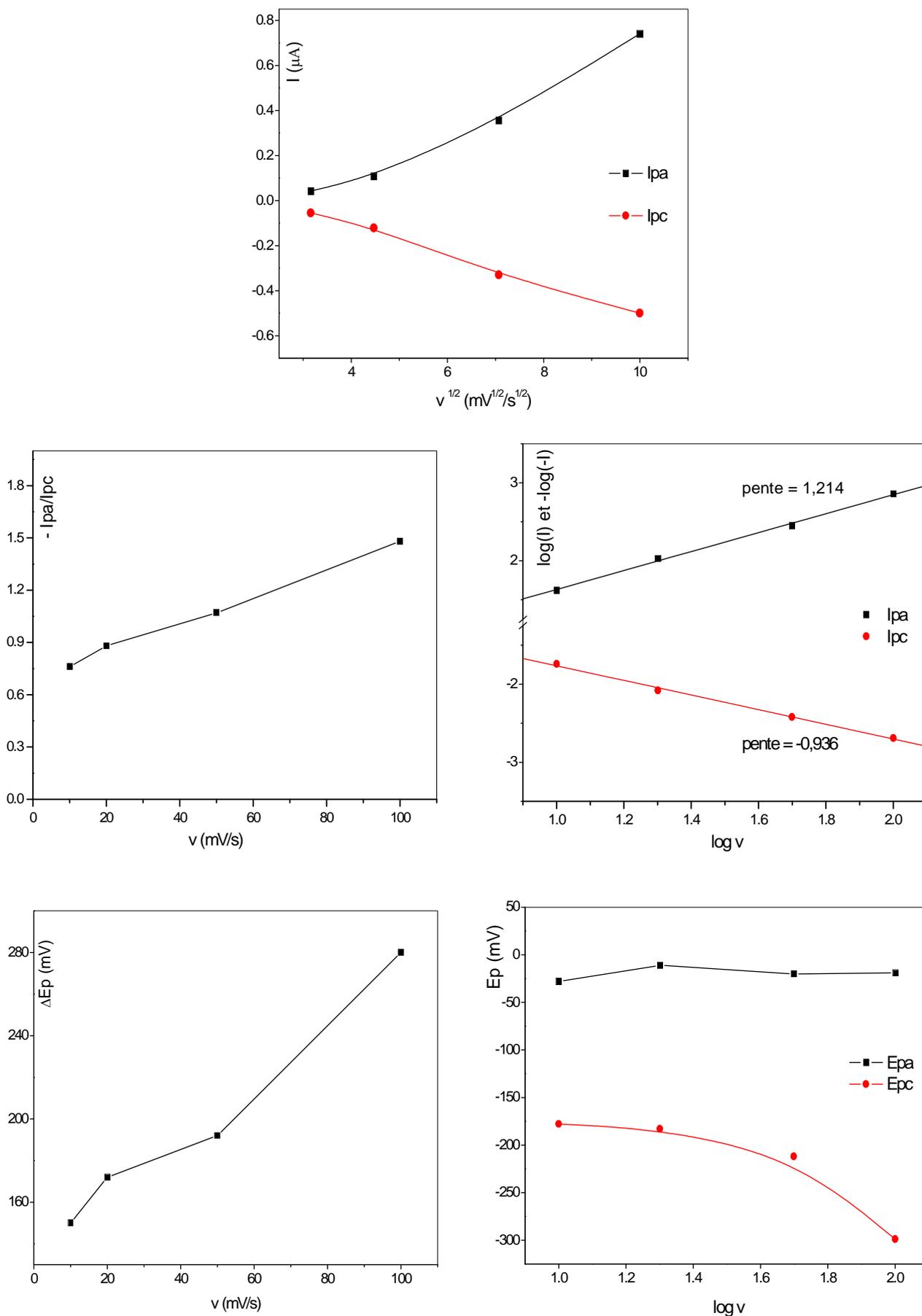


Figure I.20: Évolution des courants et des potentiels en fonction de la vitesse de balayage pour le complexe  $[Mn(saldpt)Cl]-PVC$

Ces graphiques montrent que les courants des pics qui sont proportionnels à la racine carrée de la vitesse de balayage obéissent à la relation de Sevcik, cependant leurs rapports sont loin de l'unité. En outre, les potentiels des pics de réduction se déplacent vers les valeurs négatives au fur et à mesure que la vitesse augmente, alors que les  $\Delta E_p$  augmentent avec  $\nu$  tout en restant toujours très supérieurs à 59 mV (processus monoélectronique). Ce film présente le comportement d'une couche mince avec la présence d'un processus de transfert de charge semi-rapide, partiellement réversible et contrôlé par un régime diffusionnel.

#### IV.2. Les électrodes modifiées par électropolymérisation

Lors de la formation d'un film par électropolymérisation, il est supposé que la première étape (l'amorçage) soit l'oxydation du complexe monomère. Chaque espèce oxydée peut ensuite réagir rapidement avec une autre pour former un dépôt par un empilement d'unités donneur-accepteur (avec les anions perchlorates comme compensateurs de charges dans les positions interstitielles). Un tel empilement doit être favorisé dans le cas des complexes métal-base de Schiff en raison de la structure presque plane du ligand salen ou des ses dérivés.

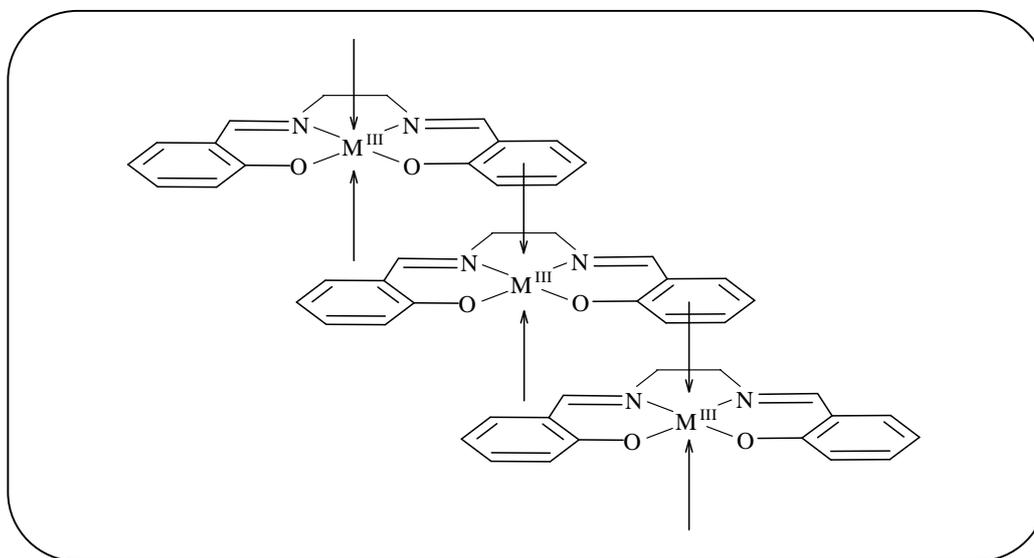


Schéma I.14: Représentation d'un empilement type donneur-accepteur rencontré dans les complexes métal-base de Schiff sans groupe électropolymérisable (Dahm 1996).

#### IV.2.1. Les complexes de manganèse

Les voltampérogrammes de la figure I. 21 sont obtenus par balayages successifs des potentiels entre (+1V et -1,2V) d'une solution de complexe Mn(salen)Cl dans l'acétonitrile. En plus du système redox du couple  $Mn^{III}/Mn^{II}$ , la courbe fait apparaître un pic anodique irréversible à 351 mV associé à l'oxydation du complexe monomère. Au cours des balayages des potentiels, les intensités des pics ( $I_{pa}$  et  $I_{pc}$ ) du système redox et celle du pic anodique diminuent légèrement et tendent à se stabiliser.

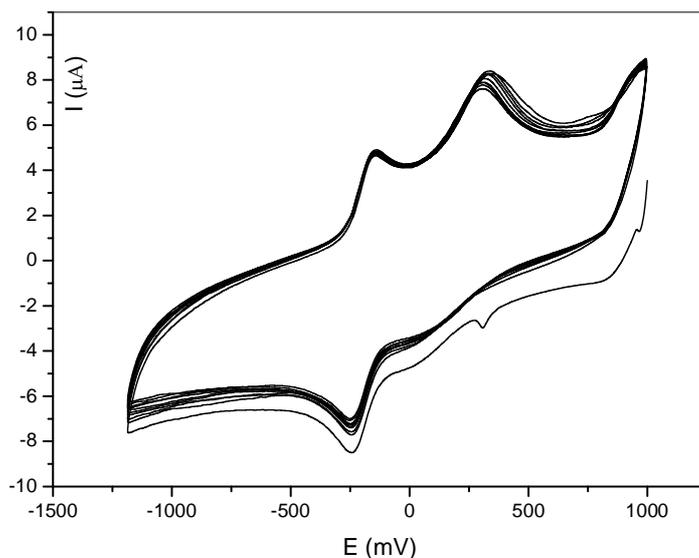


Figure I.21: Électropolymérisation du complexe Mn(salen)Cl ( $10^{-3}M$ ) par balayage successifs sur une électrode de CV, dans  $CH_3CN + 10^{-1}M$  TBAP et sous azote. 10 cycles à 100 mV/s.

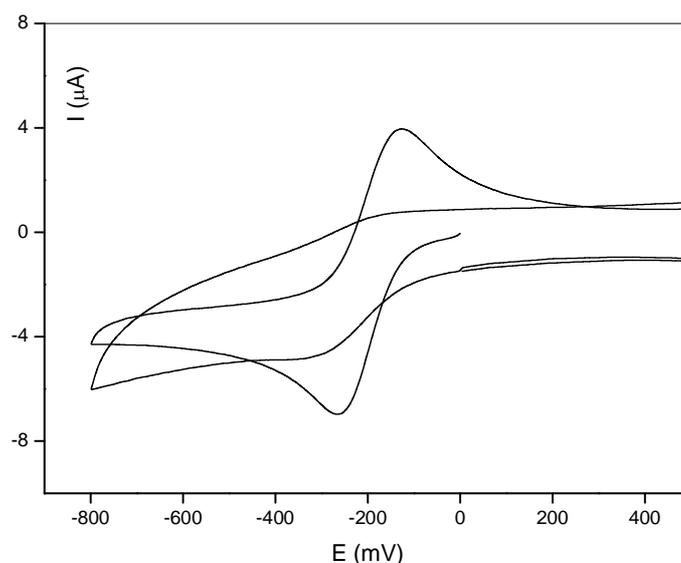


Figure I.22: Voltampérogramme du complexe Mn(salen)Cl après polymérisation sur une électrode de CV, dans une solution de  $CH_3CN + 10^{-1}M$  TBAP exempte de monomère (10 cycles sous à 100 mV/s).

Après les essais d'électropolymérisations du complexe  $\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}$ , l'électrode est rincée avec de l'acétonitrile et l'enregistrement de la courbe de la figure I.22 est effectué dans une solution exempte de complexe. Le premier balayage (vers les valeurs cathodiques) exhibe le système rédox réversible du couple  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ , mais l'intensité des pics chute rapidement au bout du  $10^{\text{ème}}$  cycle et le système tend vers l'irréversibilité. Si cela est dû au complexe adsorbé à la surface de l'électrode et qui est largué dans la solution, l'électropolymérisation ne se serait donc pas effectuée bien qu'il y ait un dépôt constaté de visu sur l'électrode.

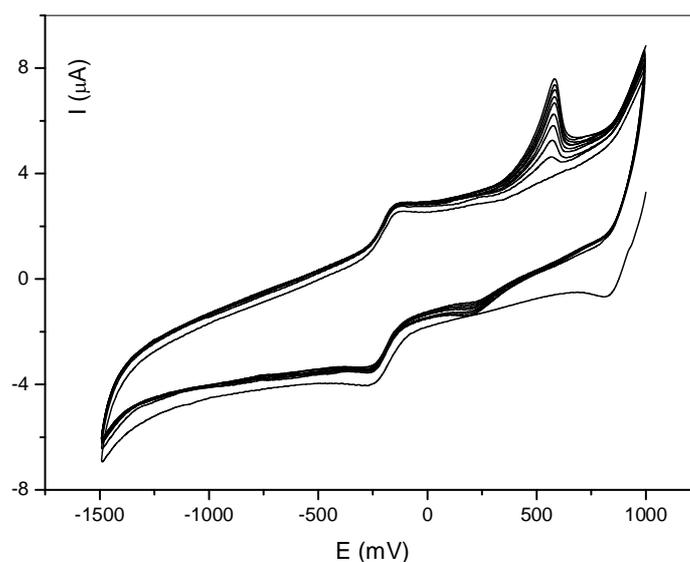


Figure I.23: Électropolymérisation du complexe  $\text{Mn}(\text{Cl}_2\text{salen})\text{Cl}$  ( $10^{-3}\text{M}$ ) par balayage successifs sur une électrode de CV, dans  $\text{CH}_3\text{CN} + 10^{-1}\text{M}$  de TBAP et sous azote. 10 cycles à  $100\text{ mV/s}$ .

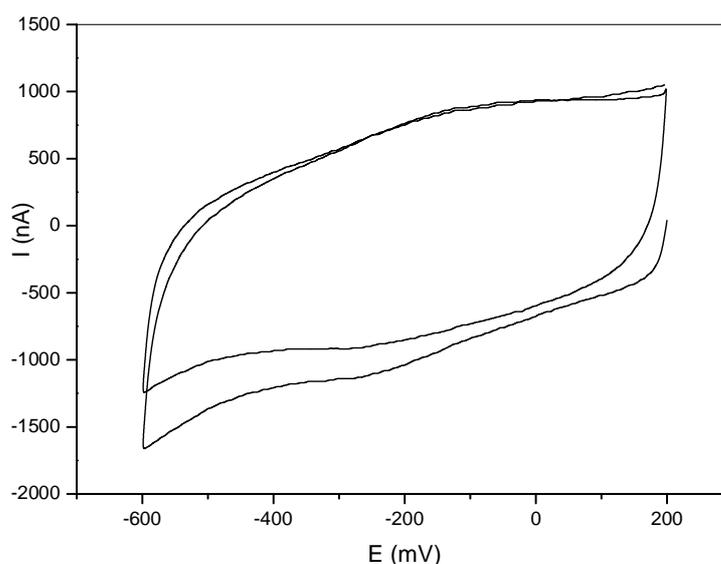


Figure I.24: Voltampérogramme du complexe  $\text{Mn}(\text{Cl}_2\text{salen})\text{Cl}$  après polymérisation sur une électrode de CV, dans une solution de  $\text{CH}_3\text{CN} + 10^{-1}\text{M}$  TBAP exempte de monomère (10 cycles sous à  $100\text{ mV/s}$ ).

Nous avons remarqué un comportement différent pour le cas du complexe  $\text{Mn}(\text{Cl}_2\text{salen})$ . Le balayage successifs des potentiels (entre +1 et -1,5 V) montre une légère augmentation des courants des pics du couple  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$  et une croissance très sensible du pic anodique apparu à 0,571 V et qui, en augmentant, se déplace jusqu'à 0,584 V (Fig. 1.23). L'électrode est rincée à l'acétonitrile puis transférée dans une cellule ne contenant que la solution électrolytique. Son voltampérogramme est celui représentée dans la figure I.24 ci-dessus. On retrouve le système du couple  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$  avec de faibles courants. Cependant, le signal semble relativement sable à 10 balayages.

Il est important de noter que très peu d'informations sont disponibles sur la cinétique du processus de polymérisation des complexes de métaux-base de Schiff car, selon certaines études la réaction est très rapide pour être observée par les techniques électrochimiques classiques (Horwitz 1988, Blaho 1988, Hoferkamp 1989, Bedioui 1991 et Audebert 1991a-1991b). Des éléments d'explications seront peut être apportés en utilisant des ultramicroélectrodes et des vitesses de balayages des potentiels de l'ordre de 10000 V/s (Audebert 1992). Signalons enfin nous n'avons pas réalisé les essais d'électropolymérisation sur les autres complexes.

#### IV.2.2. *Électropolymérisation du complexe $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{salen})$*

Parallèlement, nous avons procédé à l'électropolymérisation du complexe  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{salen})$ , obtenu par un synthèse analogue à celle du complexe  $\text{Mn}(\text{salen})$ . L'étude par voltampérométrie cyclique de ce complexe dans l'acétonitrile et dans le domaine des potentiels compris entre -2 et +1,5 V, montre un comportement meilleur que celui des complexes de manganèse. Deux processus rédox réversibles sont apparus. Le premier ( $E_{1/2} = -1,65$  V) est celui du couple  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$ , alors que le second qui apparaît aux potentiels positifs ( $E_{1/2} = +0,92$  V) est attribué au couple  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ . Les voltamogrammes montrent également un pic anodique à  $E_p = +1,09$  V qui peut être associé à l'oxydation du ligand (Bedioui 1991). L'augmentation des courants des pics anodiques et cathodiques (indiquée par les fléchettes) au cours des balayages des potentiels indique la formation d'un film polymère conducteur sur la surface de l'électrode.

Après rinçage et transfert vers une cellule ne contenant que la solution électrolytique, le voltampérogramme de cette électrode (Fig. 1.26) montre la présence du système redox du couple  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$ . On remarque que dans ce cas aussi, les courants des pics sont plus importants que pour le manganèse. Le courant  $I_{pc}$  diminue, mais tend à se stabiliser au 5<sup>ème</sup> cycle alors que le système reste partiellement réversible ( $\Delta E=100$  mV et  $I_{pa}/I_{pc}=0,88$ ).

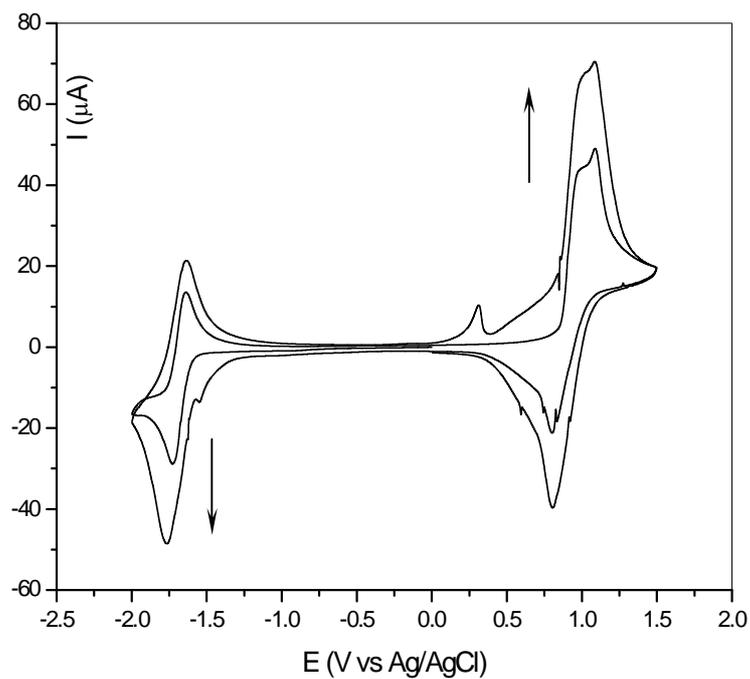


Figure I.25: Électropolymérisation du complexe  $Ni^{II}(salen)$  ( $10^{-3} M$ ) par balayage successifs sur une électrode de CV, dans  $CH_3CN + 10^{-1} M$  de TBAP et sous azote (10 cycles à  $100 mV/s$ ).

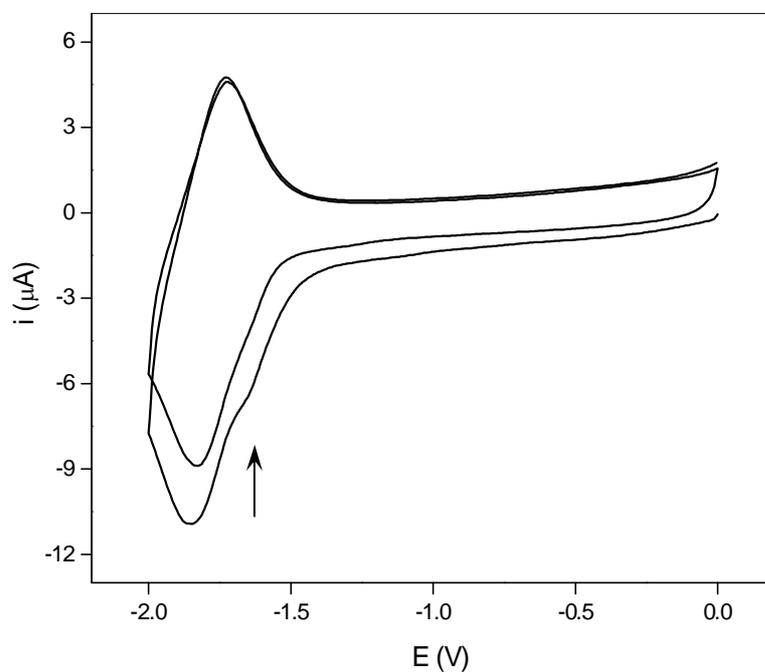


Figure I.26 : Voltampérogramme cyclique d'un film de poly[Ni(salen)] déposé sur une électrode en carbone vitreux ( $\varnothing 3 mm$ ) dans  $CH_3CN + 0,1 M$  de TBAP exempte de complexe ( $1^{er}$  et  $5^{ème}$  cycle représentés,  $v = 100 mV/s$ ).

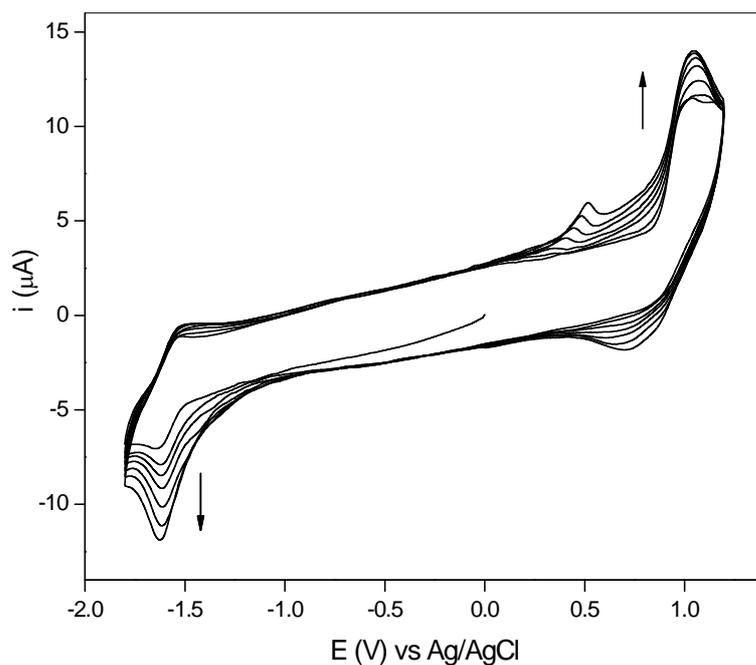


Figure I.27: Électropolymérisation du complexe  $Ni^{II}(salen)$  ( $10^{-3}M$ ) par balayage successifs sur une électrode de CV, dans le carbonate de propylène +  $10^{-1}M$  de TBAP et sous azote (7 cycles à  $100\text{ mV/s}$ ).

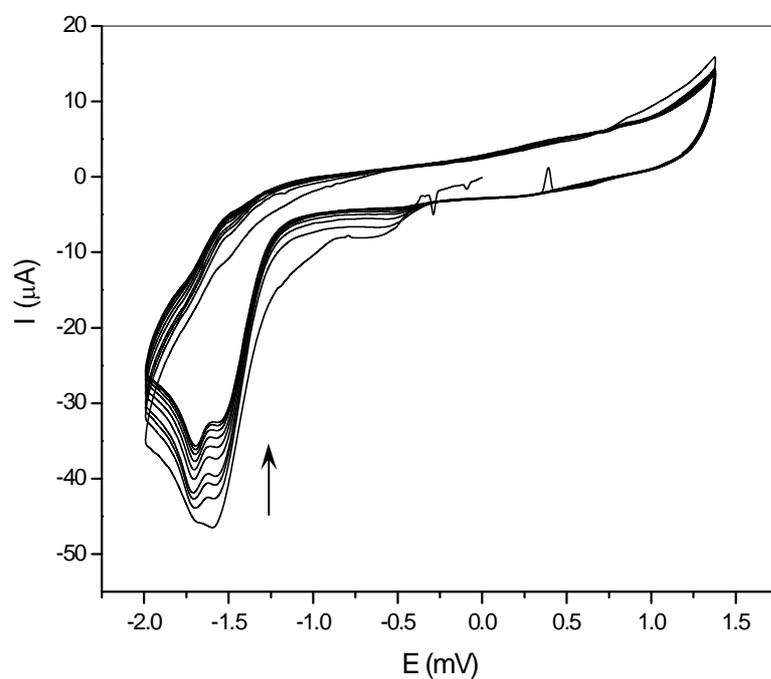


Figure I.28 : Voltampérogramme cyclique d'un film de  $poly[Ni(salen)]$  déposé sur une électrode en carbone vitreux ( $\varnothing\ 3\text{ mm}$ ) dans le carbonate de propylène exempt de complexe +  $0,1M$  de TBAP exempt de complexe (10 cycles,  $v = 100\text{ mV/s}$ ).

Dans les figures I.27 et I.28 précédentes, nous avons utilisé le carbonate de propylène au lieu de l'acétonitrile. L'utilisation de ce solvant en tant que milieu réactionnel est liée au fait qu'il permet d'atteindre aussi bien des milieux très réducteurs que des milieux très oxydants, compatibles avec les potentiels redox des couples  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$  et  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ .

Le résultat de l'électropolymérisation du complexe  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{salen})$ , effectuée dans les mêmes conditions que dans l'acétonitrile, est quelque peu différent du précédent. Pendant le balayage des potentiels (Fig. I.27), le pic de réduction du couple  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$  augmente alors que celui de son oxydation reste constant avec  $E_{1/2} = -1,61$  V. Parallèlement, les pics du système  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$  augmentent irréversiblement avec  $E_{1/2} = 0,93$  V, de la même façon qu'augmente l'épaulement apparu à 0,42 V et qui termine au bout du 7<sup>ème</sup> cycle à 0,452 V.

Le Voltampérogramme de l'électrode modifiée dans une solution exempte de complexe précurseur montre un processus irréversible dont le courant de réduction diminue au cours des cycles. Le second système n'apparaît plus du moment que la réduction  $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{I}}$  est complètement irréversible. Ce résultat est peut être dû à l'absence l'oxydation du ligand ( $E_p = 1,09$  V de la figure I.25) dans le carbonate de propylène contrairement à l'acétonitrile

## V. Conclusion

Ce chapitre concerne, dans un premier volet, la synthèse de quelques bases de Schiff et leur utilisation en tant que ligand avec le manganèse et un dernier exemple avec le nickel. Les complexes de manganèse sont caractérisés par l'ultra-violet, l'infra rouge et la voltamétrie cyclique. Dans un deuxième volet, une partie de ces complexes est utilisée pour la conception d'électrodes modifiées. Le matériau obtenu avec le complexe  $\text{Mn}(\text{saldpt})$ , greffé sur la matrice du PVC, à servi d'élaborer une électrode modifiée, dont l'étude électrochimique a permis de proposer le processus gérant le transfert électronique. Des électrodes modifiées sont également élaborées par électropolymérisation des complexes impliquant l'oxydation d'un monomère. Les tests effectués sur les complexes  $\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}$  et  $\text{Mn}(\text{Cl}_2\text{salen})\text{Cl}$  donnent des résultats pas très concluants en raison de la disparition progressive du système redox du manganèse dans le film formé. Contrairement, le complexe  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{salen})$ , électropolymérisé dans les mêmes conditions que son analogue du manganèse, forme un film relativement stable avec le système réversible du  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$  bien défini. Enfin l'électropolymérisation de ce complexe dans le carbonate de propylène ne s'est avérée meilleure que dans l'acétonitrile. Le système  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$  dans le film est irréversible et le courant de réduction diminue rapidement.

## Bibliographie du Chapitre I

- Al Salami F. M. A. et Al Duri A. H.; *J. Pure & Appl. Sci.*, 19(3), p. 52 (2006).
- Audebert P., Capdeville P. et Maumy M.; *New J. Chem.*, 15, p. 235 (1991a).
- Audebert P., Capdeville P. et Maumy M.; *Synth. Met.*, 41-43, p. 3049 (1991b).
- Audebert P., Hapiot P., Capdeville P. et Maumy M.; *J. Electroanal. Chem.*, 338, pp. 269-278 (1992).
- Bediouou F., Labbé E., Gutierrez-Granados S. et Devynck J.; *J. Electroanal. Chem.*, 301, p. 267 (1991).
- Bedioui F.; *Techniques de l'Ingénieur*, P 2 126-1.
- Boucher L. J.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, p. 531 (1974a).
- Boucher L. J., Herrington D. R.; *J. Inorg. Chem.*, 13, p. 1105 (1974b).
- Calligaris M., Nardin G. et Randaccio L.; *J. Chem. Soc. D*, p. 763 (1969).
- Calligaris M., Nardin G., Randaccio L. et Ripamonti A, *J. Chem Soc. A*, p. 1069 (1970).
- Chantarasiri N., Tuntulani T., et Chanma N.; *Eur. Polym. J.*, 36, pp. 889-894 (2000).
- Chen Y.G., Wang M., Jin K., Wang D.P., Na Y. et Sun L. C. ;*Inorg. Chem. Commun.*, (2005)
- Coleman W. M., Boggess R. K., Hughes J. W. et Taylor L. T.; *Inorg. Chem.*, 20, p. 700 (1981a).
- Coleman W. M., Boggess R. K., Hughes J. W. et Taylor L. T.; *Inorg. Chem.*, 20, p. 1253 (1981a).
- Creager S. E., Raybuk S. A. et Murray R. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, 108, p. 4225 (1986).
- Creager S. E. et Murray R. W.; *Inorg. Chem.*, 26, p. 205 (1987).
- Cui Y. et Zhang L.; *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 237, p. 120 (2005).
- Dahm E., Peters D. G. et Simonet J; *J. Electroanal. Chem.* 410, pp. 163-171 (1996).
- Di Bella S., Fragalà I., Guerri A., Dapporto P. et Nakatani K.; *Inorg. Chem. Acta*, 357, p. 1161 (2004).
- Dowing R. S. et Urbach F. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 91, p. 5977 (1969).
- Herron N. et Tolman C. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 109, p. 2837 (1987).
- Hobday M. D. et Smith T. D.; *Coord. Chem. Rev.*, 9, pp. 311-337 (1972-1973).
- Hoferkamp L. A. et Goldsby K. A.; *Chem. Mat.*, 1, p. 348 (1988).
- Horwitz C. P. et Murray R. W.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 160, p. 389 (1988).
- Horwitz C. P., Creager S. E. et Murray R. W.; *Inorg. Chem.*, 29, p. 1006 (1990).
- Horwitz C. P., Ciringh Y., Lieu C. et Park S.; *Inorg. Chem.*, 32, p. 5951 (1993).
- Kameda T., Ono M., Grause G., Mizoguchi T. et Yoshioka T.; *Polymer Degradation and Stability*, 94, pp. 107-112 (2009).
- Leduc P., Battioni P., Bartoli J. F. et Mansuy D.; *Tetrahedron Lett.*, 29, p. 205 (1988).
- Metzler D. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, 79, p. 485 (1957).
- Ouari K.; Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif (2008).
- Ourari A.; Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier- Grenoble1 (1995).

Ourari A.Moutet J. C.;*Electrochimica Acta*, 42 (1997) 2525.  
Ramesh R. et Maheswaran S.; *J. Inorg. BioChem.*, 96 p. 457 (2003).  
Tallon T. M.; PhD thesis, National University of Ireland Maynooth, Ireland (2010).  
Zoubeidi N, Ourari A. Tabchouche A. et Zerrouki D.; *Energy Procedia*, 36, p. 1002 (2013).

## CHAPITRE II

# ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DU COMPLEXE $Mn(SALEN)Cl$ PAR MICROELECTRODE A CAVITE

## I. Introduction

**E**n électrochimie analytique, l'emploi de techniques reposant sur des mesures de courants générés à une électrode indicatrice (voltampérométrie et chronoampérométrie) permet l'analyse de substrats oxydables et/ou réductibles présents en solution ou à l'état solide. La miniaturisation des électrodes a permis d'ouvrir le champ d'investigation de ces méthodes électroanalytiques par rapport aux électrodes de tailles conventionnelles. En effet la diminution de la taille des électrodes indicatrices (tailles micro voire nanométriques) conduit à l'enregistrement de faibles courants (de la centaine de picoampères à la dizaine de nanoampères) et permet d'envisager des applications dans des milieux jusque là inaccessibles avec les électrodes de tailles conventionnelles.

Pour l'analyse en solution, il est ainsi possible d'envisager leurs utilisations dans des milieux peu conducteurs (échantillons réels sans ajouts d'électrolyte support, mesures in situ, solvants organiques de faibles constantes diélectriques). Des exemples d'applications comme dans le domaine de l'agroalimentaire existent, notamment pour l'analyse de substances impliquées dans les phénomènes d'autooxydation des matières lipidiques (Coatanéa 2001, Baron 2004-2005-2006).

Le parallèle peut être fait pour l'analyse de composés solides en poudre classiquement étudiés avec des macroélectrodes pastillées ou à pâte de carbone. La réduction de l'interface électrochimique avec l'utilisation de microélectrodes à cavité (MEC) permet de travailler à l'échelle du nanogramme et offre des perspectives intéressantes pour l'analyse électrochimique de composés à l'état solide, même s'ils sont peu conducteurs. La MEC a ainsi été utilisée pour l'étude de matériaux composites (polymères incorporant des micro et nano particules métalliques), pour l'étude de l'insertion et désinsertion de cations dans des clusters de type phases de Chevrel, etc. Par ailleurs, la microélectrode à cavité incorporant le matériau composite Hg-polyaniline, où le mercure est incorporé dans la matrice polymère sous forme de gouttelettes de tailles micrométriques, a été utilisée comme microcapteur pour l'analyse de traces de plomb directement dans l'eau par redissolution anodique (Bouazza 2006).

Nous nous proposons d'étudier dans ce chapitre d'élaborer le premier exemple d'électrode modifiée utilisant une microélectrode à cavité et un complexe Mn(salen). Le catalyseur est supporté sur une matrice minérale (argile de Maghnia, Algérie) dans laquelle il a été préalablement inséré. Le matériau est examiné par diffraction des rayons X, par spectroscopies (UV-visible, IR et SAA) et les caractéristiques électrochimiques, électrocatalytiques du complexe étudiées par voltampérométrie cyclique.

## II. Préparation de la microélectrode modifiée

La microélectrode à cavité utilisée dans ce travail est fabriquée par le réseau UMEC/CNRS (France). Elle consiste en un fil en platine de quelques micromètres de diamètre enrobé d'un corps en verre, dans lequel une microcavité a été creusée. (Fig. II.1). Cette électrode est modifiée par le remplissage de sa cavité par un matériau constitué de montmorillonite de Maghnia, elle-même modifiée par l'insertion du complexe Mn(salen)Cl.

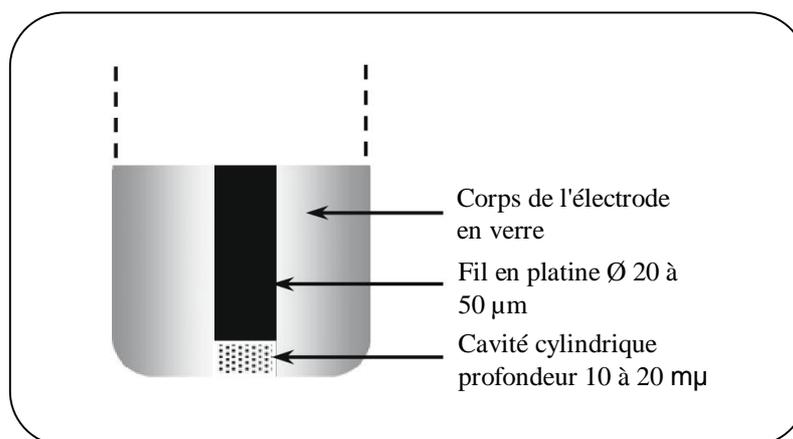


Figure II. 1: Représentation de la tête d'une microélectrode à cavité (MEC)

### II. 1. Préparation de la montmorillonite modifiée

L'argile utilisée comme matrice pour le catalyseur est la montmorillonite sodique, fraction purifiée de la bentonite brute de Maghnia (Algérie). La structure et les principales caractéristiques d'une telle argile sont détaillées dans le chapitre I de la première partie. La montmorillonite sodique a été préparée selon le protocole décrit dans notre précédent travail (Zidane).

Pour incorporer le complexe dans l'espace interlamellaire de la montmorillonite, nous avons suivi la procédure décrite par Fraile (Fraile 1998) et illustrée par le schéma de la figure II.2 ci-dessous. Cette opération se fait en deux étapes: l'insertion dans la montmorillonite des cations  $Mn^{2+}$  par échange cationique et la complexation in situ après l'insertion du ligand. En fin de réaction, le produit solide est lavé plusieurs fois au méthanol dans le but de lessiver les

complexes adsorbés en surface. Cette opération est suivie par des analyses UV-visible jusqu'à disparition totale des absorptions dues au complexe (voir annexe).

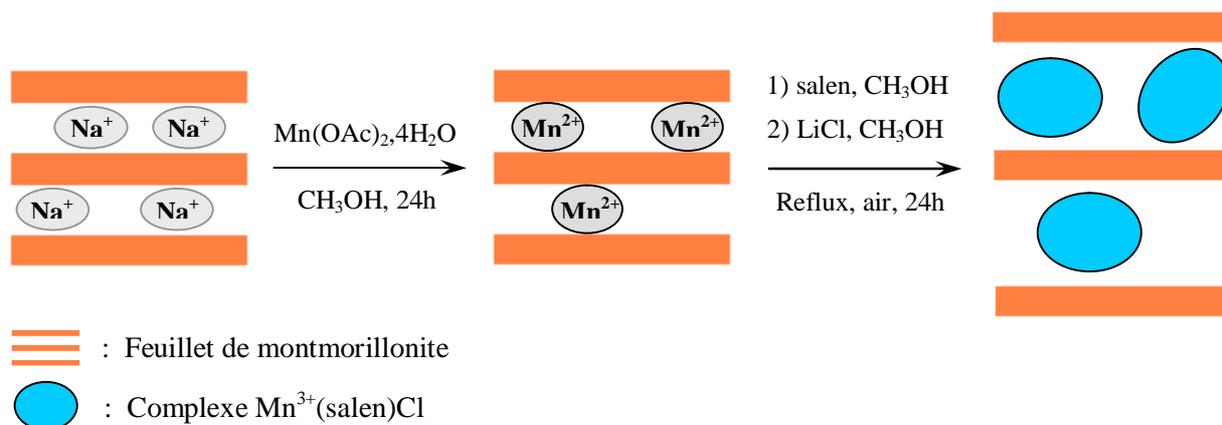


Figure II. 2: Protocole opératoire d'intercalation du complexe  $Mn(salen)Cl$  dans la montmorillonite

## II. 2. Analyse de la montmorillonite modifiée

### II. 2. 1. La diffraction des rayons X (DRX)

Le matériau (montmorillonite-complexe) a fait l'objet d'une analyse par diffraction des rayons X sur un diffractomètre à poudre dans le but de confirmer la présence du catalyseur au sein de la matrice minérale. Le diffractogramme enregistré aux petits angles (voir fig. II. 3) montre le pic de diffraction des plans d'indices (001) à  $2\theta = 4,8$  correspondant à une distance interfeuillet de  $18,3 \text{ \AA}$  alors que cette distance vaut  $12,6 \text{ \AA}$  pour la montmorillonite avant l'insertion du complexe. Rappelons que le calcul des distances inter-réticulaires (paramètre  $c$  de la maille) se fait à l'aide de la relation de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Où:  $\theta$  : l'angle de diffraction

$d$  : la distance inter-réticulaire

$\lambda$  : la longueur d'onde de l'anti cathode utilisée ( $\lambda_{Cu} = 1,54 \text{ \AA}$ )

$n$  : entier non nul

Cet écartement, évalué à  $5,7 \text{ \AA}$ , constitue la preuve que le catalyseur est incorporé à l'intérieur de la montmorillonite. La valeur relativement faible de cette extension peut être expliquée par l'orientation du complexe parallèlement aux plans des feuillets, comme observée pour les complexes porphyriniques de manganèse (Kuzniarska-Biernacka 2004-2007, Cardoso 2005) et les complexes salen de cobalt (Bedioui 1995).

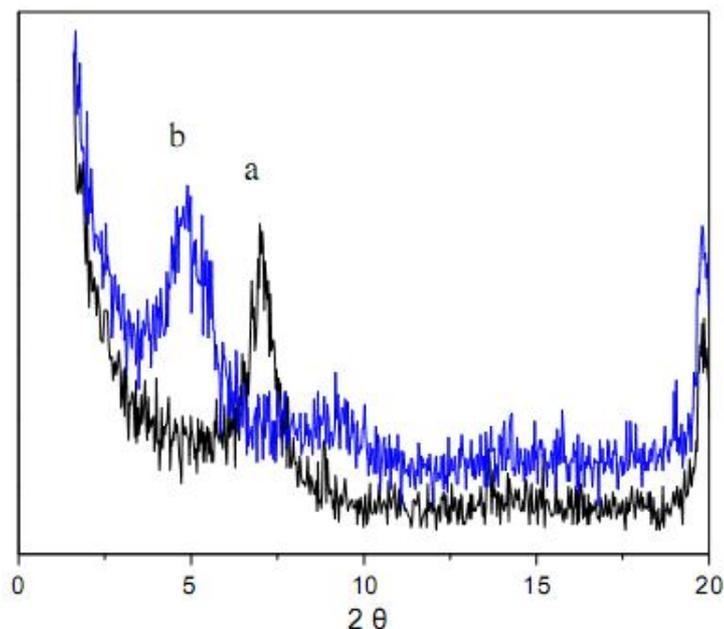


Figure II. 3 : Spectres DRX de (a): Na-montmorillonite et (b):  $Mn^{III}(salen)Cl$

### II. 2. 2. L'Infra rouge (FT-IR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, outil incontournable pour l'étude des matériaux organiques ou inorganiques, fournit d'importantes informations sur la nature des liaisons et des groupes fonctionnels présents dans l'échantillon. Le spectre IR de la montmorillonite modifiée est enregistré et comparé à celui de la montmorillonite sodique.

- Dans le spectre de la montmorillonite sodique (en noir), les bandes apparaissant vers  $3440\text{ cm}^{-1}$  et  $1639\text{ cm}^{-1}$  sont respectivement attribuées aux vibrations d'élongation et de déformation des groupes hydroxyles d'eau d'hydratation. De même, les bandes de vibrations des groupes Al-OH se distinguent à  $3635\text{ cm}^{-1}$  pour l'élongation et à  $917\text{ cm}^{-1}$  pour la déformation. Cette information renseigne sur la structure dioctaédrique de l'argile. La bande vers  $1050\text{ cm}^{-1}$  caractérise les vibrations de valence des groupements Si-O du réseau argileux, tandis que les bandes de déformation apparaissent respectivement vers  $530\text{ cm}^{-1}$  pour les groupes Al-O-Si et à  $470\text{ cm}^{-1}$  pour les groupes Si-O-Si.

- Le spectre IR de la montmorillonite modifiée (en rouge) est comparé à celui de la montmorillonite sodique (en bleu). La forte absorption entre  $3200$  et  $3700\text{ cm}^{-1}$  persiste dans le spectre de la montmorillonite modifiée ( $3700\text{ cm}^{-1}$ ), elle est intense et de largeur est beaucoup moins prononcée. En outre, la présence du complexe dans l'argile est attestée par le

nouveau pic à  $1623\text{ cm}^{-1}$ , provoqué par les vibrations du groupe azométhine ( $\text{C}=\text{N}$ ) du complexe. Les autres pics, notamment ceux entre  $1600$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$ , attribués au complexe, ont également été décrits dans la bibliographie (Creager 1987, Petit 2003).

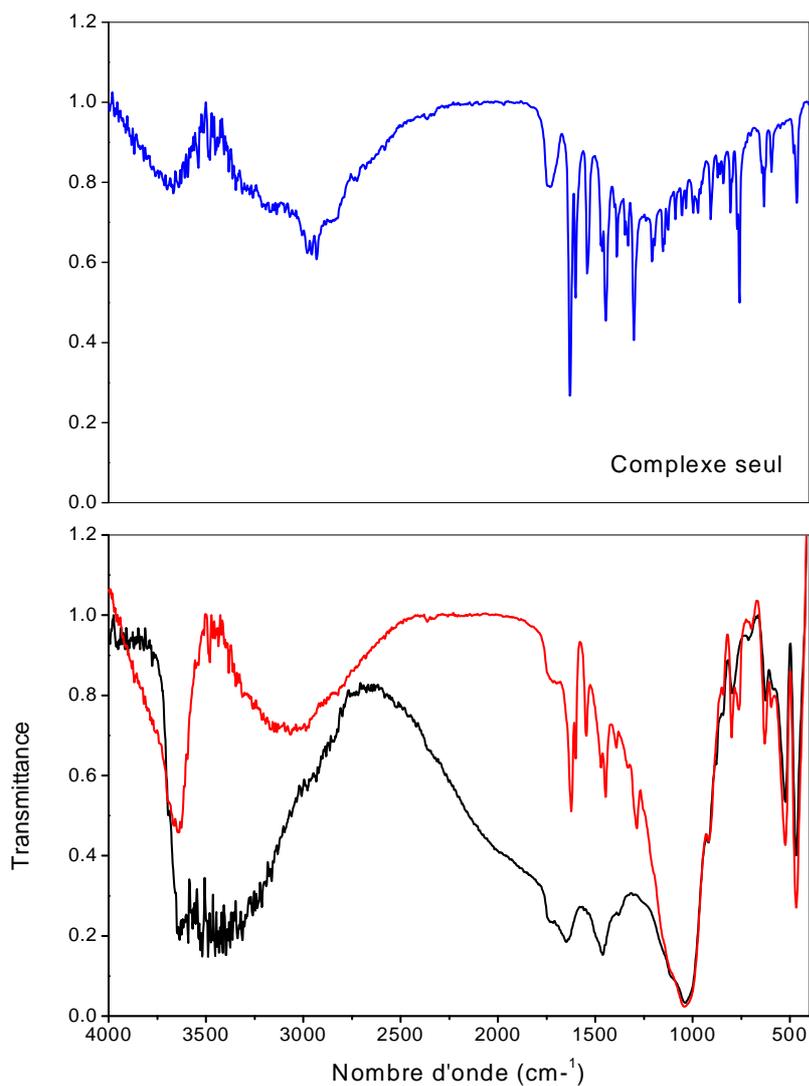


Figure II. 4 et 5 : Spectres IR de (-):le complexe seul, (-) : la montmorillonite seule avant insertion et (-) : la montmorillonite après insertion du complexe.

### II. 2. 3. La spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une ancienne technique de dosage des éléments, mais qui reste parfaitement approuvée et rependue. Rappelons que dans son principe, la SAA consiste à vaporiser l'échantillon liquide et à le chauffer à l'aide d'une flamme. Celle-ci est dirigée vers une lumière émise par une lampe appropriée émettant les longueurs d'onde caractéristiques de l'élément manganèse (~ 400 nm). Lors de la traversée de la flamme les atomes absorbent le rayonnement spécifique émis par la source. La mesure de cette absorption (rapport des intensités incidentes et transmises), proportionnelle à la quantité de l'élément à doser, permet de déterminer la concentration du manganèse dans la solution par rapport à une gamme de calibration (droite d'étalonnage préalablement établie).

Nous avons utilisé cette technique simple afin d'estimer la quantité de complexes Mn(salen)Cl formée à l'intérieur de l'argile et qui n'a pas été lessivée lors des lavages au méthanol. Ce complexe étant mononucléaire et les ions  $Mn^{2+}$ , une fois complexés, sont oxydés par l'air et passent à l'état  $Mn^{3+}$ . Il s'en suit que le dosage de ces ions par spectroscopie d'absorption atomique revient à déterminer la quantité de complexes dans la montmorillonite. Pour ce faire, le manganèse est décomplexé en traitant le matériau (argile-complexe) par une solution d'acide nitrique pendant 30 minutes à 100 °C. La lecture des résultats relevés sur trois échantillons a révélé un taux moyen de complexation du manganèse de 12,3 % (soit  $0,34 \pm 0,02$  mmole de complexe par gramme d'argile modifiée). Signalons enfin que ce résultat est en parfait accord avec ceux rencontrés dans la littérature (Fraile 1998) est qui est de  $0,33 \text{ mmole.g}^{-1}$ .

## III. Étude électrochimique du catalyseur supporté

### III. 1. Procédure avant l'enregistrement des voltamogrammes

Le matériau catalytique, réduit en poudre, est imbibé avec la solution électrolytique (0,1 M de TEAP dans l'acétonitrile), et est ensuite mécaniquement introduit à l'intérieur de la microcavité en se servant de l'électrode comme pilon. La tête de l'électrode est enfin rincée avec de l'acétonitrile pour éliminer l'excès de matériau éventuellement accroché sur l'électrode. Le nettoyage de la microcavité est assuré par le trempage successif de l'électrode dans un bain à ultrasons à 30 °C contenant d'abord une solution d'acide nitrique (1 M) puis une eau oxygénée (20 %) et enfin de l'eau distillée. Avant toute expérience, l'électrode avec sa microcavité vide subit un cyclage préliminaire dans une solution d'acide sulfurique (0,5 M) afin de s'assurer de la propreté de la cavité.

### III. 2. Enregistrement des voltamogrammes

L'enregistrement des voltamogrammes de la MEC est effectué dans le domaine de 0,3 à -0,7 Volt par rapport à l'électrode Ag/AgCl prise comme référence avec des vitesses allant de 0,001 V/s à 0,5 V/s. Le balayage des potentiels est effectué sous atmosphère inerte, puis en présence de l'oxydant (oxygène moléculaire) et d'un co-catalyseur (l'anhydride benzoïque), c'est-à-dire dans les conditions du cycle catalytique des complexes Mn(salen) proposé par Murray (Murray 1990), et tel que détaillé dans le chapitre III de la première partie.

Compte tenu des faibles courants mesurés avec la CME (environ 10 nA), les voltampérogrammes obtenus, légèrement perturbés par la chute ohmique, montrent que la conduction électronique de l'argile est suffisante pour assurer un transfert de charge vers le complexe  $Mn^{III}(\text{salen})$  intercalé dans la structure interlamellaire de l'argile.

### III. 3. Analyses des paramètres électrochimiques

#### III. 3.1. Courbes $i=f(E)$

La figure II.6 montre le voltamogramme (sous atmosphère d'azote) du complexe Mn(salen)Cl incorporé dans la montmorillonite sous différentes vitesses de balayages. Il présente le système quasi réversible du couple redox Mn(III)/Mn(II) avec un potentiel de demie vague  $E_{1/2} = -0,17 \text{ V}$  (Ag/AgCl). Cette valeur est très proche (-0,165 V) de celle observée pour le même complexe en solution (Fig.II.7). Ceci est en faveur d'un processus de réduction monoélectronique identique que le complexe soit en solution ou qu'il soit immobilisé sur la montmorillonite.

La comparaison des voltampérogrammes du complexe fixé sur le support minéral à celui du complexe en solution, tracés dans les mêmes conditions expérimentales (électrode référence, électrolyte support, vitesse de balayage...), montre un déplacement de potentiel vers les valeurs cathodiques tel que  $[E_{PC(\text{support})} - E_{PC(\text{solution})}] = -32,9 \text{ mV}$  à  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Un phénomène similaire a été observé avec des porphyrines substituées par des groupements pyrrole électropolymérisés [Bedioui 1989, Gutierrez-Granados 1991, Barloy 1992], et lors d'une étude sur l'électroactivité des films préparés à partir d'une suspension de montmorillonite échangée par le polypyrrole [Ramachandran 1997, Enomoto 2005]. Il est évident que la fixation d'un catalyseur sur support minéral ou organique implique l'existence de plusieurs interactions mutuelles qui, selon ces mêmes auteurs, ont pour origine l'effet inductif provoqué par les feuillettes anioniques sur les espèces insérées.

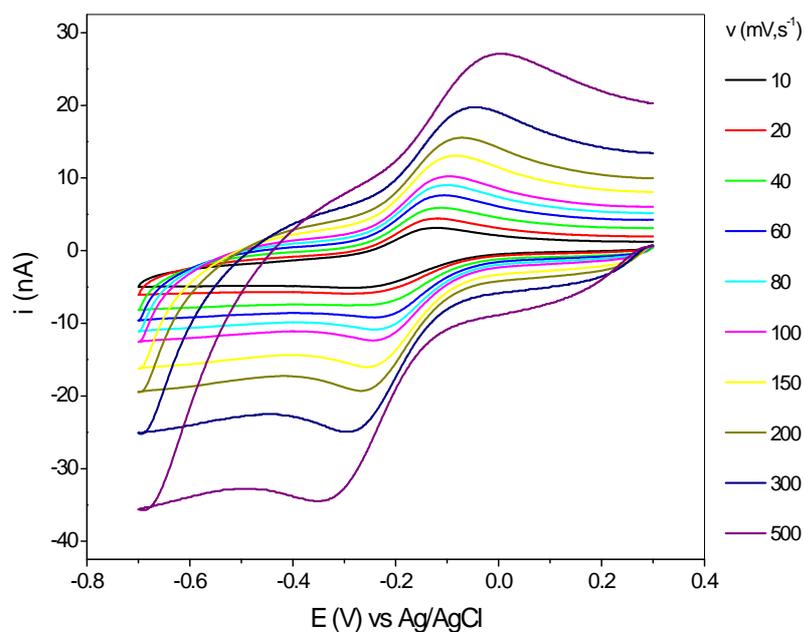


Figure II. 6: Voltampérogrammes cycliques sous  $N_2$  de  $Mn(salen)Cl$ -Montmorillonite à différentes vitesses de balayages, sur une MEC, dans  $CH_3CN$  et  $0,1M$  de TEAP.

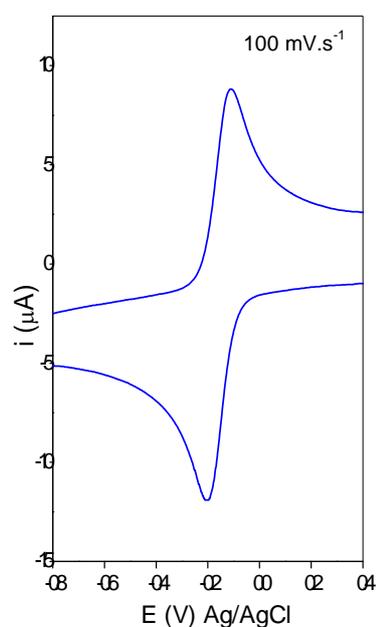
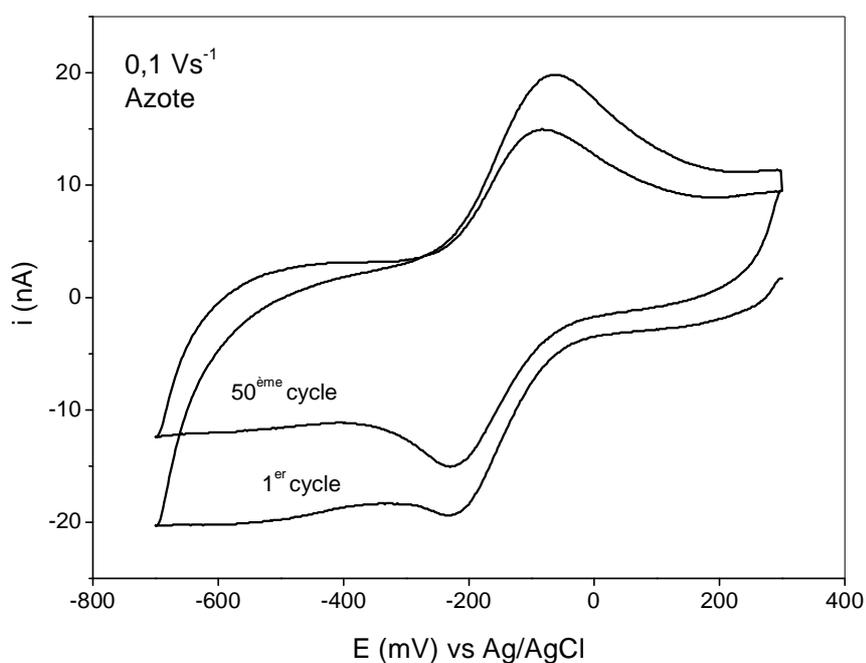
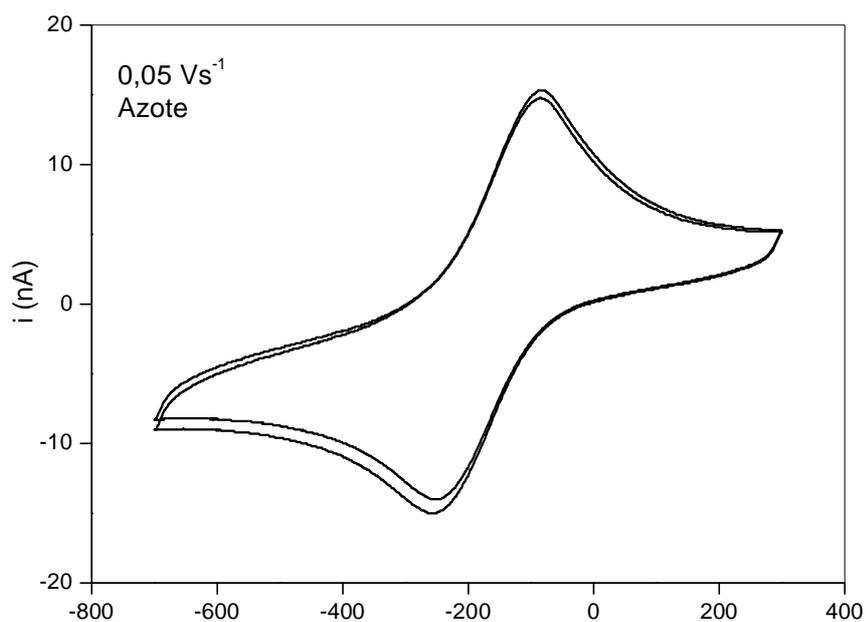


Figure II. 7:  $Mn(salen)Cl$  ( $2.10^{-3} M$ )/ $CH_3CN$ -TEAP ( $10^{-1}M$ ) sur CV ( $\varnothing=3 mm$ ) et sous  $N_2$ .

### III. 3.2. Stabilité des voltampérogrammes

Certains types d'électrodes modifiées sont très souvent confrontés au problème de stabilité dans le milieu réactionnel. En effet, mise à part le greffage covalent et l'électropolymérisation, le site électroactif (et/ou son support) peut être sujet à des phénomènes physiques ou chimiques (désorption de l'espèce, dissolution ou frittage du support...) qui réduisent considérablement les réponses électrochimiques et rendent ces EM inefficaces. Le balayage des potentiels en cycle continu permet de vérifier la stabilité des valeurs des courants et par conséquent la stabilité de l'EM.

La MEC étudiée ici a été vidée de son contenu (par action des ultrasons), remplie à nouveau par le matériau catalytique et plongée dans la cellule contenant la solution électrolytique. Cette MEC modifiée est cyclée plusieurs fois (50 cycles) dans le domaine des potentiels compris entre  $+0,3$  et  $-0,7$  V. Les voltampérogrammes enregistrés sous azote sont représentés sur les figures II. 8 et 9.



Figures II. 8 et 9 : Cyclages répéitifs (50 cycles) sur une microélectrode à cavité modifiée par le matériaux catalytique  $Mn^{III}Cl(salen)$ - Montmorillonite dans  $CH_3CN$  et 0,1 M de TEAP sous atmosphère d'azote.

Les résultats montrent une assez bonne stabilité des pics des courants notamment pour des vitesses de  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , où il a été enregistré une chute de l'ordre de 8,33 % au 50<sup>ième</sup> cycle, soit au bout 33 minutes d'enregistrement. Ce calcul a révélé une perte en courant de 23,07 % au bout de 16 minutes de balayages à  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### III. 3.3. Processus électrochimique

Pour des vitesses de balayages supérieures à 10 mV/s, les courants des pics anodiques ( $i_{p_a}$ ) et cathodiques ( $i_{p_c}$ ) varient linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage (Fig. II. 10). Les deux droites ( $i_{p_a} = f(v^{1/2})$  et  $i_{p_c} = f(v^{1/2})$ ) présentent des pentes presque identiques (respectivement égales à: -55,8 et 54,8 nA  $v^{-1/2} \cdot s^{1/2}$ ). On remarque que les courants de ces pics ont également tendance à suivre la même variation (linéaire) pour les vitesses inférieures à 10 mV/s.

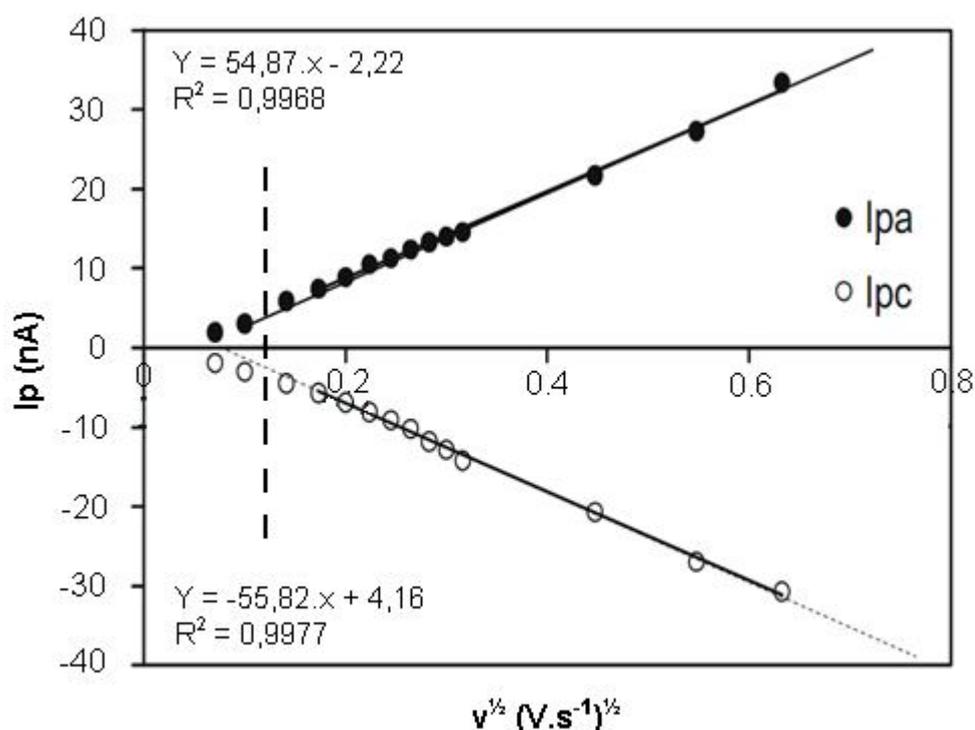


Figure II. 10 Dépendances linéaires des courants des pics anodiques et cathodiques avec la racine de  $v$ .

Parallèlement, les tracés de l'intégration de la quantité des charges cathodiques et anodiques ( $Q_c$  et  $Q_a$ ) transférées en fonction de la vitesse  $v$  présentent deux variations différentes (Fig. II. 11). Tandis que  $Q_c$  et  $Q_a$  sont presque constantes pour des vitesses inférieures à 10 mV/s, ces paramètres sont inversement proportionnels à  $v$  pour des vitesses supérieures à 10 mV/s.

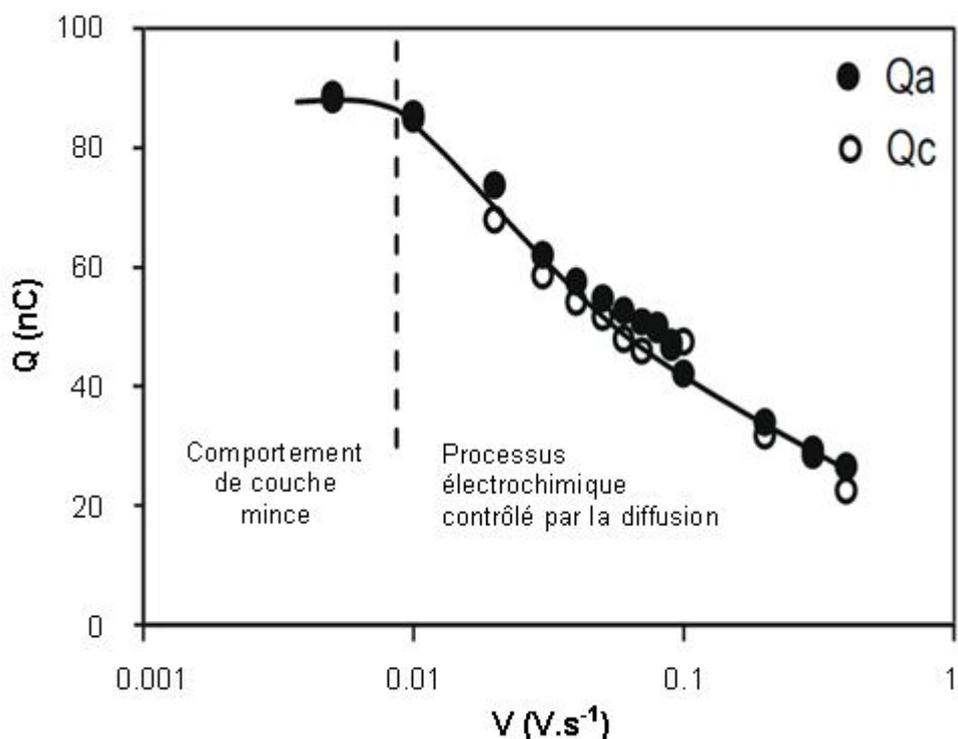


Figure II. 11: Variations des transferts de charges faradiques (anodiques et cathodiques) avec la vitesse de balayage des potentiels.

Ces résultats, en accord avec ceux décrits dans la littérature pour des systèmes similaires mais sur des électrodes classiques (Bard 1980, Amatore 1983, Tchepournaya 2003, Xu 2007), suggèrent la présence de deux mécanismes électrochimiques. Un processus contrôlé par la diffusion pour les grandes valeurs de  $\nu$  ( $> 10$  mV/s) et un comportement de couche mince pour les plus faibles vitesses de balayage.

Le régime de diffusion naturelle, imposé par la géométrie et la nature de la microélectrode (dispositif immobile), est en outre confirmé par la dépendance linéaire observée lors des tracés des logarithmes des courants des pics en fonction des logarithmes des vitesses de balayage des potentiels  $\log ip = f(\log \nu)$ . Les droites obtenues présentent des pentes égales à 0,52 et 0,64 pour  $ipa$  et  $ipc$  respectivement, tandis que la valeur de la pente relative à un processus théoriquement contrôlé par la diffusion est de 0,5 (Bard 2001).

Afin de déterminer la nature de ce transfert de charge, nous avons porté les potentiels des pics (anodiques et cathodiques) en fonction des logarithmes des vitesses de balayages. Le résultat obtenu, illustré par les deux courbes (non linéaires) de la figure II.12, associé droites  $ip = f(\nu^{1/2})$  de la figure II.10, plaide pour un transfert de charge semi rapide.

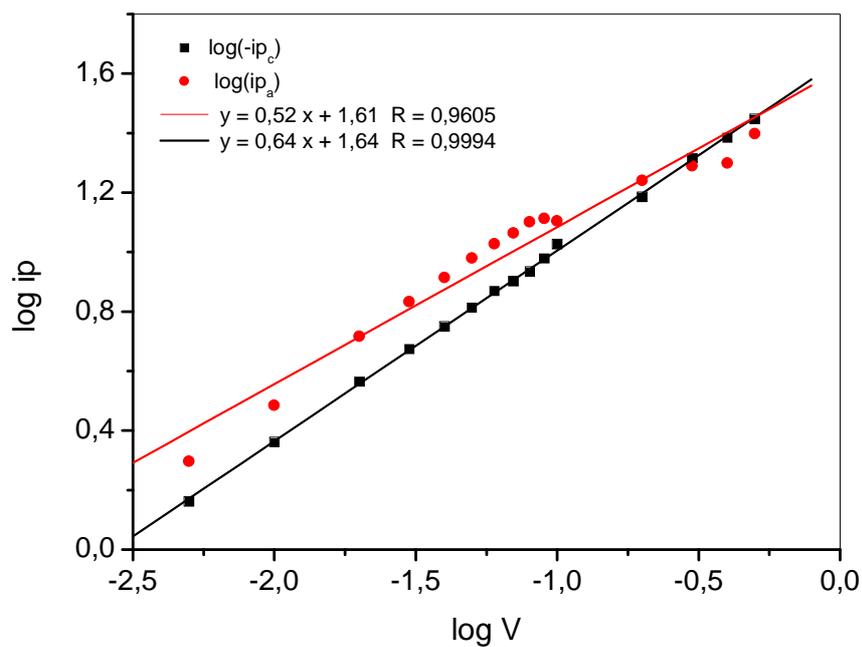


Figure II.12: Dépendance linéaire des logarithmes des courants des pics avec les logarithmes des vitesses (entre 5mV/s et 500 mV/s).

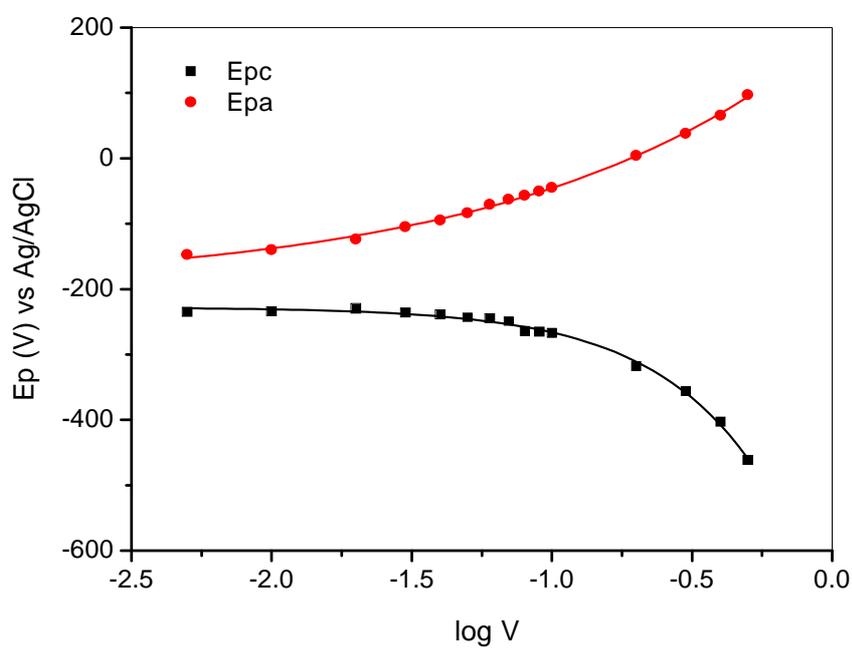


Figure II. 13 : Variations des potentiels de pics avec les logarithmes des vitesses de balayages (entre 5mV/s et 500 mV/s).

La réversibilité et la rapidité du système sont respectivement examinées par le calcul des rapports des pics des courants cathodiques et anodiques ( $ipc/ipa$ ), et par le calcul des différences de potentiels entre les pics cathodiques et anodiques ( $\Delta Ep$ ). Ainsi, la figure III.13 montre la tendance à la réversibilité du système étudié pour des vitesses de balayages supérieures à  $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , tandis que les valeurs calculées pour les différents  $\Delta Ep$  ( $E_{pc}-E_{pa}$ ) sont proportionnelles à la vitesse tout en restant très loin de la limite de la rapidité du système.

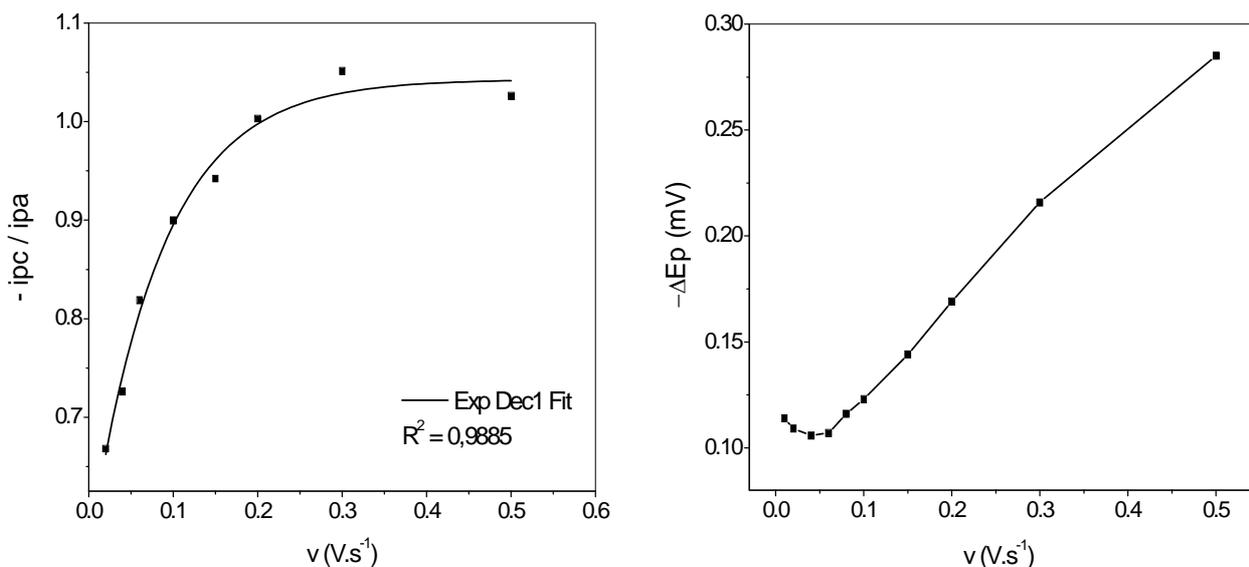


Figure II. 14 et 15 : Évolution des  $ipc/ipa$  et des  $\Delta Ep$  en fonction de la vitesse de balayage.

### III. 3.4. Coefficient de diffusion

Sur la base de ces résultats, nous pouvons d'abord conclure que les deux formes réduites et oxydées du complexe restent parfaitement stables après son immobilisation sur la montmorillonite. En supposant que près de la moitié du volume de la MEC ( $3,33 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$ ) est effectivement remplie de matériau catalytique et que la densité moyenne de l'argile de  $2,5 \text{ g/cm}^3$ , nous avons considéré une concentration approximative en complexe dans la montmorillonite de l'ordre de  $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mole/cm}^3$  et une charge  $Q_c$  pour une vitesse de balayage donnée dans l'intervalle correspondant au processus de diffusion électrochimique. Nous pouvons alors calculer une valeur approximative du coefficient de diffusion du complexe dans la montmorillonite à partir de l'équation de Cottrell:

$$Q/t^{1/2} = nFACD^{1/2} \pi^{-1/2}$$

$Q$ : la charge transférée (C) ;  
 $t$  : le temps pour le balayage potentiel du pic (s) ;  
 $n$  : nombre d'électrons échangés (mol) ;  
 $F$  : constante de Faraday (96485 C.mol<sup>-1</sup>) ;  
 $A$  : surface de l'électrode (cm<sup>2</sup>) ;  
 $C$  : concentration du catalyseur (mol.cm<sup>-3</sup>) ;  
 $D$  : coefficient de diffusion du catalyseur (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>).

La valeur moyenne du coefficient  $D$ , calculée sur la base de huit vitesses de balayage (de 0,05 V/s à 0,4 V/s) est estimée à  $2,3 \pm 0,3 \times 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s. Une telle valeur pour le coefficient de diffusion apparent est en faveur d'un mécanisme de transfert de charge entre l'électrode et le complexe Mn(salen)Cl.

Toutefois, la comparaison de la quantité de complexes contenue dans la microcavité de l'électrode et la quantité réduite (obtenue à partir de la valeur de  $Q_c$  à 0,01 V s<sup>-1</sup>), donne un facteur d'environ 10. Ceci indique que tous les complexes sont pas électroactifs, certainement parce que une grande partie des molécules de complexes est située sur des sites non accessibles pour le transfert de charge, tel que décrit par Mousty (Mousty 2004) et examiné dans le chapitre IV de la première partie.

### III. 4. Étude électrochimique dans les conditions de la catalyse hétérogène

Afin d'étudier la possibilité qu'a le complexe immobilisé dans l'argile pour promouvoir l'activation du dioxygène dans l'oxydation biomimétique, son comportement électrochimique a été examiné dans des conditions catalytiques utilisant le 1-méthyl-imidazole comme ligand axial et l'anhydride benzoïque comme activateur tels que décrit par plusieurs auteurs (Creager 1986, Horwitz 1990, Moutet 1997).

#### III. 4. 1. Le ligand axial

Sous atmosphère inerte, l'ajout de la base axiale affecte le système du couple rédox Mn<sup>III</sup>/Mn<sup>II</sup> du complexe immobilisé dans la matrice minérale. Les voltampérogrammes de la figure ci-dessous, enregistrés sous azote, d'abord sans la base axiale puis après son ajout dans le milieu réactionnel, montre l'exaltation des courants des pics anodique et cathodique.

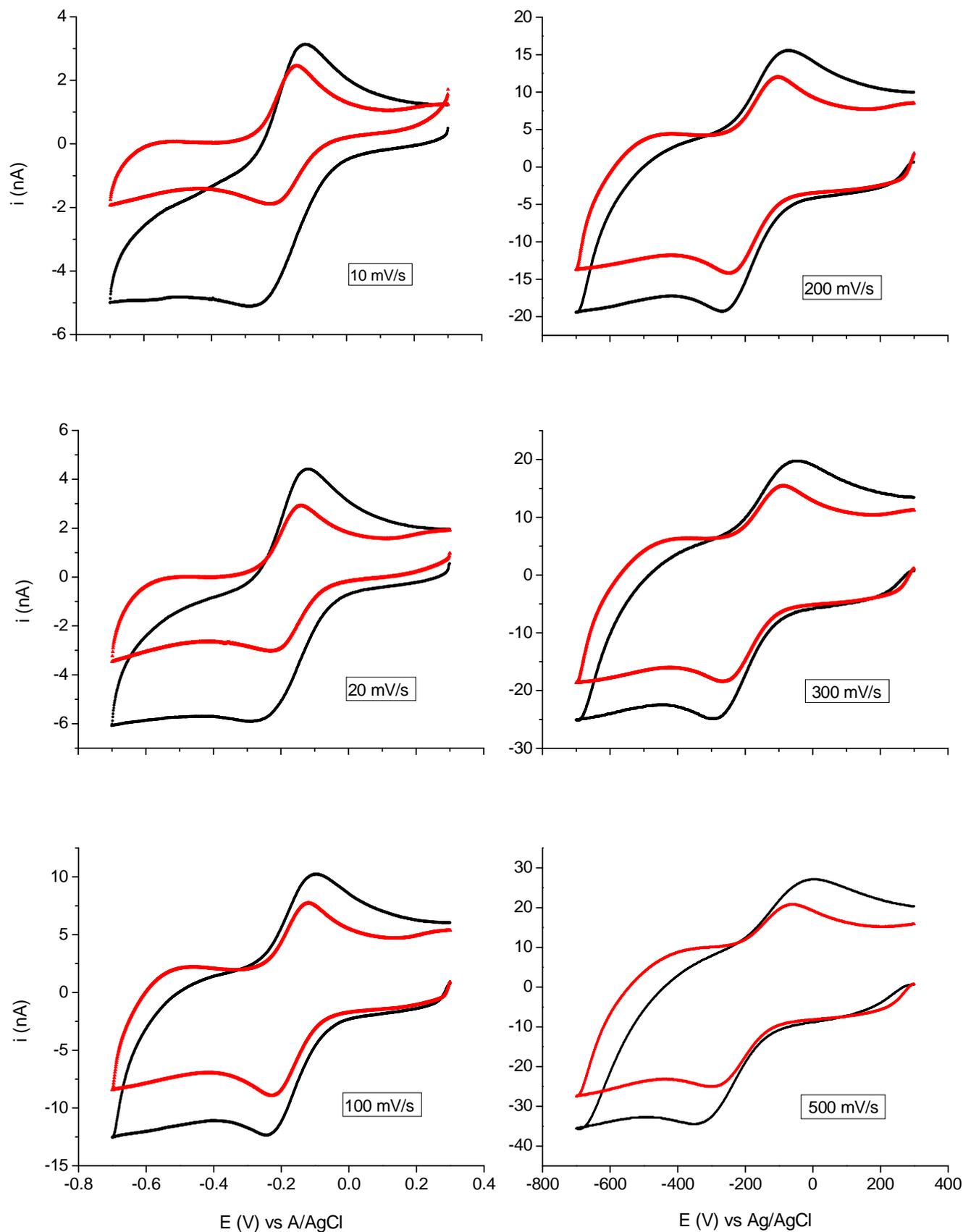


Figure III. 16: Voltampérogrammes cycliques sous  $N_2$  de  $Mn(salen)Cl$ -Montmorillonite sur une MEC, dans  $CH_3CN$  et 0,1 M de TEAP, enregistrés à différentes vitesses de balayages: — avant ajout et — après ajout de 0,01 M de 1 méthyl imidazole.

### III. 4. 1. L'oxygène et de l'anhydride benzoïque

La figure II. 17 représente le voltammogramme du complexe incorporé dans l'argile (enregistré avec la MEC), en présence de 1-méthyl-imidazole  $10^{-2}$  mole/l en solution, d'abord sous atmosphère d'azote (courbe en noir) et ensuite sous atmosphère d'oxygène (courbe en rouge). La courbe en vert représente ce même système, sous atmosphère d'oxygène et en présence de l'anhydride benzoïque. Le comportement de ce système électrochimique est comparé à ce même système en phase homogène et qui à fait l'objet de plusieurs études (Creager 1986, Horwitz 1990, Horwitz 1993) et résumé par le schéma du cycle catalytique de ce type de catalyseur (chapitre III de la première partie).

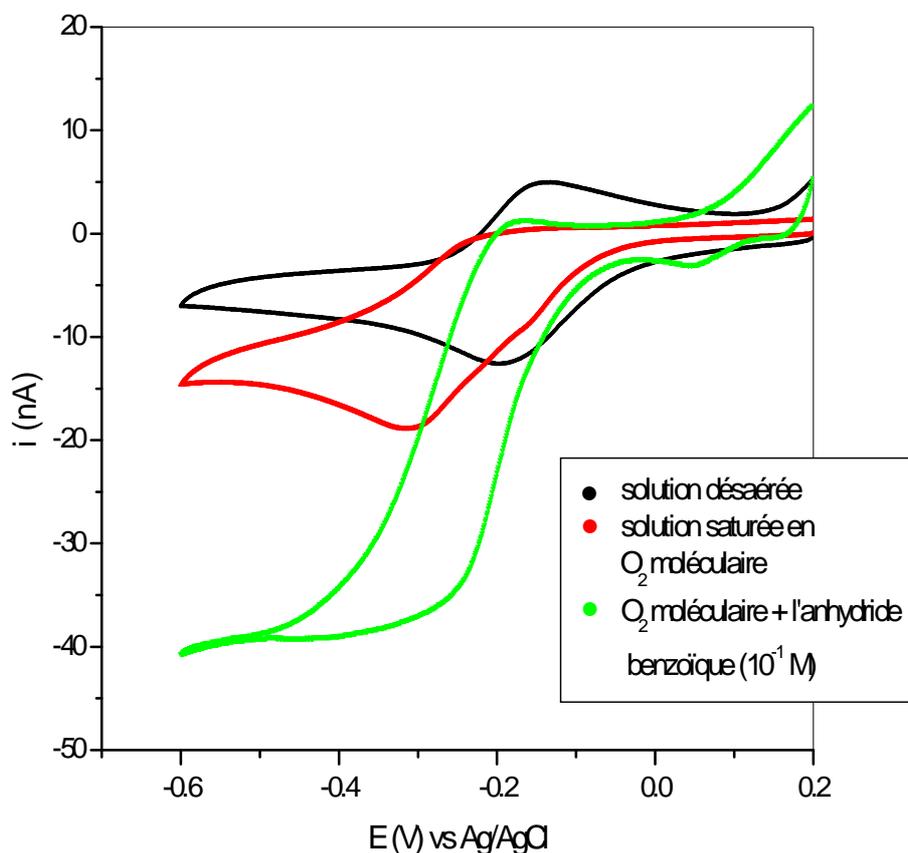


Figure II. 17: Voltampérogrammes cycliques du complexe  $Mn^{III}(salen)Cl$ -Montmorillonite sur une MEC dans  $CH_3CN/TEAP$  ( $10^{-1}M$ ) + le 1-méthyl-imidazole ( $10^{-2}M$ ) à  $10$  mV/s.

En présence de dioxygène, nous avons pu constater sur la figure. II.17 (courbe en rouge) une augmentation du courant du pic de réduction de  $Mn^{III}$  (la valeur courant à doublé par rapport à la courbe en noir) et une quasi-disparition du pic d'oxydation correspondant. En se référant aux résultats précédemment publiés pour ce complexe en catalyse homogène (Creager 1986, Horwitz 1990, Horwitz 1993, Moutet 1997), et en phase supportée dans une zéolithe (Gaillon 1993), les augmentations observées dans les courants des pics de réduction du complexe sont une indication de l'exécution de la première étape du cycle catalytique de Murray (Horwitz 1990). Rappelons que cette étape consiste en la réduction monoélectronique de  $Mn^{3+}$  en  $Mn^{2+}$  avec l'éjection de l'ion chlorure. Il s'en suit la création de la liaison Mn-O entre l'ion manganèse et la molécule  $O_2$  à travers un de ses un atome d'oxygène, ainsi qu'une seconde réduction électrochimique conduisant à la formation de l'espèce superoxo  $[Mn^{III}-O-O]^-$ . Cette séquence "transfert d'électrons-liaison de l'oxygène-transfert d'électrons" est compatible avec à un mécanisme ECE (Horwitz 1990, Gutierrez 1993, Gaillon 2001). Graphiquement, elle correspond l'augmentation du courant cathodique (courbe en rouge).

Il est très important de noter que, lors de l'ajout d'oxygène, aucun autre pic n'apparaît aux potentiels plus négatifs de ces voltampérogrammes contrairement au cas de l'électrocatalyse homogène où des pics sont observés (Horwitz 1990-1993, Ourari 2008). Cette observation prouve que l'immobilisation du complexe  $Mn(salen)Cl$  dans la couche intermédiaire de l'espace interfoliaire de la montmorillonite empêche la formation du complexe dinucléaire  $Mn(IV) \mu$ -oxo et par conséquent limite la désactivation du catalyseur liée à sa mutation en espèces  $\mu$ -oxo et peroxy décrits dans le chapitre III de la partie I.

L'addition de dioxygène et de l'anhydride benzoïque en tant qu'activateur des espèces électrophiles, provoque une importante amélioration du courant du pic de réduction et la disparition presque totale du pic d'oxydation correspondant (courbe en vert). En effet, dans le schéma réactionnel du cycle catalytique, l'anhydride benzoïque subit une rupture hétérolytique et libère le groupe benzoyle. Ce dernier vient se lier au complexe superoxo  $[Mn^{III}-O-O]^-$  pour générer l'espèce catalytique  $[Mn^V=O]^+$  suite au clivage de la liaison O-O. Au fait, l'augmentation du courant cathodique (voltamogramme en vert) de la figure II. 17 rend compte de la réduction électrochimique de l'espèce catalytique après sa formation. C'est une réduction biélectronique qui permet, après fixation du chlorure, de régénérer le catalyseur  $Mn^{III}(salen)Cl$ .

Cet important effet catalytique indique également que le catalyseur immobilisé est facilement accessible par l'oxygène moléculaire et les autres additifs dans la solution. Comme en voltamétrie cyclique avec des électrodes classiques, l'efficacité catalytique d'un complexe donné peut être estimée à partir des rapports des courants des pics cathodiques sous oxygène aux pics cathodiques sous azote ( $ip_c(O_2)/ip_c(N_2)$ ); ce rapport étant fonction de la vitesse de balayage des potentiels. Le calcul du rapport pour une vitesse de balayage de 10 mV/s a donné une valeur de

3,2. Cette valeur est de l'ordre de celle trouvée dans la littérature (Moutet 1997) pour un complexe  $Mn^{III}(\text{salen})$  en phase homogène pour la même vitesse de balayage.

## IV. Conclusion

En utilisant une méthode permettant de former le complexe  $Mn(\text{salen})Cl$  in situ à l'intérieur de l'espace interfoliaire de la montmorillonite de Maghnia, il nous a été possible d'étudier le comportement électrochimique du complexe immobilisé. Cette étude électrochimique est menée par l'intermédiaire d'une microélectrode à cavité, outil qui a montré des grandes performances vis-à-vis de l'étude électroanalytique des matériaux électroactifs et insolubles. Les résultats obtenus sont dans l'ensemble cohérents avec ceux rapportés dans la littérature pour les catalyseurs du même type en solution ou supportés. L'analyse des voltamogrammes montre un système réversible semi rapide et un processus contrôlé par la diffusion. La détermination du coefficient de diffusion permet de conclure en faveur d'un mécanisme de transfert de charge entre les complexes immobilisés. Par ailleurs, cette technique est aussi utilisée avec succès pour évaluer l'activité électrocatalytique du complexe dans les conditions des oxydations biomimétiques. Enfin, grâce à la bonne résolution des signaux électrochimiques générés par la MEC, nous avons constaté l'absence des dimères  $\mu$ -oxo (alors qu'ils sont systématiquement présents en catalyse homogène).

## Bibliographie du Chapitre II

- Amatore C., Gareil M. et Saveant J. M.; *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 147, p. 1 (1983).
- Bard A.J. et Faulkner L. R.; *Electrochemical methods*, John Wiley, New York (1980).
- Bard A.J. et Faulkner L. R.; *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (2001).
- Barloy L., Lallier J-P., Battioni P. et Mansuy D.; *New. J. Chem.*, 16, p. 71 (1992).
- Baron R., Dachen A. et Hauchard D.; *Electrochem. Acta*, 49, p. 4841 (2004).
- Baron R., Dachen A. et Hauchard D.; *J. Electroanal. Chem.* 576, p. 261 (2005).
- Baron R., Dachen A. et Hauchard D.; *Electrochem. Acta*, 51, p. 1336 (2006).
- Bedioui F., Moisy P., Devynck J., Salmon L. et Bied-Charreton C.; *J. Mol. Catal.*, 15, p. 267 (1989).
- Bedioui F.; *Coordin. Chem. Rev.*, 144, p. 39 (1995).
- Bouazza S., Hauchard D. et Le Pollès L.; *Electrochem. Acta*, -C9-, 52, p. 62 (2006).
- Cardoso B., Pires J., Carvalho A. P., Kuzniarska-Biernacka I., Silva A. R., de Castro B. et Freire C.; *Micropor. Mesopor. Mater.*, 86, p. 295 (2005).
- Chen Y.G., Wang M., Jin K., Wang D.P., Na Y. et Sun L.C.; *Inorg. Chem. Commun.*, 108, p. 606 (2005).
- Coatanéa M., Darchen A. et Hauchard D.; *Sensors and Actuators- Chem. B* , 76, p. 539 (2001).
- Creager S. E., Raybuk S. A. et Murray R. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, 108, p. 4225 (1986).
- Creager S. E. et Murray R. M.; *Inorg. Chem.*, 26, p. 2612 (1987).
- Fraile J. M., Garcia J. I., Massam J. et Mayoral J. A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 136, p. 47 (1998).
- Gallion L., Sajot N., Bedioui F., Devynck J. et Balkus K. J.; *J. Electroanal. Chem.*, 345, p. 157 (1993).
- Gaillon L. et Bedioui F.; *Chem. Commun.*, p. 1458 (2001).
- Gutierrez Granados S., Bedioui F., Devynck J. et Bied-Charreton C.; *New. J. Chem.*, 15, p. 939 (1991).
- Gutierrez Granados S., Bedioui F. et Devynck J.; *Electrochim. Acta*, 38, p. 1747 (1993).
- Horwitz C. P., Creager S. E. et Murray R. W.; *Inorg. Chem.*, 29, p. 1006 (1990).
- Horwitz C.P., Ciringh Y., Liu C. et Park S.; *Inorg. Chem.*, 32, p. 5951 (1993).
- Kuzniarska-Biernacka I., Silva A. R., Ferreira R., Carvalho A. P., Pires J., de Carvalho M. B., Freire C. et de Castro B.; *New J. Chem.*, 28, p. 853 (2004).
- Kuzniarska-Biernacka I., Silva A. R., Carvalho A. P., Pires J. et Freire C.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 278, p. 82 (2007).
- Mousty C.; *Applied Clay Science*, 27, p. 159-177 (2004).
- Moutet J.-C. et Ourari A.; *Electrochim. Acta*, 42, p. 2525 (1997).
- Petit S., Decarreau A. et Righi D.; *Geoscience* 335, p. 737 (2003).

Tchepournaya I., Vasilieva S., Logvinov S., Timonov A., Amadelli R. et Bartak D.;  
Langmuir, 19, p.9005 (2003).

Xu J.-M., Li W., Yin Q.-F. et Zhu Y.-L.; Electrochim. Acta, 52, p.3601-3606 (2007).

## CHAPITRE III

# ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE D'UN NOUVEAU COMPLEXE Mn-BASE DE SCHIFF

## I. Introduction

Nous rapportons dans ce chapitre la synthèse et l'étude cristallographique d'un nouveau complexe de manganèse (III)-base de Schiff, dans lequel la troisième valence du métal est formée avec le groupe 2-cyanophénoxy. Le complexe du ligand 1a, obtenu sous forme cristalline, porte un groupe 2-cyanophénoxy au lieu du chlorure ou de l'acétate comme est le cas pour ses analogues vus précédemment. En général, les centres métalliques des complexes bases de Schiff sont liés, en plus du ligand tétradentate, à l'anion du sel métallique utilisé ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ...). Ainsi, on note dans la bibliographie que le manganèse passe à la valence (III) dans les ligands bases de Schiff grâce à sa liaison avec d'autres ligands à l'image du dérivé de l'imidazole (Merkham 2006), du groupe alkyl ou des ions arylcarboxylates (Oyaizu 2000).

Dans les études catalytiques utilisant les complexes salen, l'anion lié au manganèse (ou au fer...) est en général un chlorure provenant du sel métallique ou qui est délibérément substitué à l'anion de ce sel dans la dernière étape de la synthèse. Ce chlorure est en effet éjecté dans la première réduction du Mn(III) au Mn(II), puis réinjecté lors de sa dernière réduction du complexe Mn(V) pour régénérer le catalyseur initial, comme en témoigne le cycle catalytique présenté sur la figure III.19 de la partie I.

## II. Synthèse du complexe

Ce complexe a été synthétisé selon la méthode de Matsushita (Matsushita 1981) qui consiste à obtenir le complexe en une seule étape, c'est-à-dire sans pour autant isoler le ligand (voir la partie expérimentale pour le détail de la synthèse). Notons que cette réaction est auto catalysée par des protons fournis par l'hydroxyle phénolique.

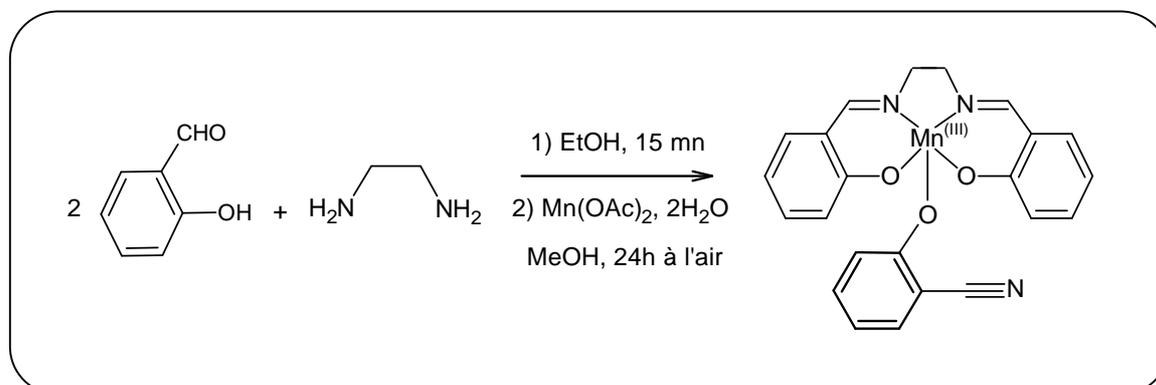


Schéma III.1: Synthèse du complexe Mn(salen) cyanophénolate

Après purification du produit, des cristaux de couleur brun ont été isolés par évaporation lente d'une solution d'éthanol. Ceci nous a permis d'effectuer une analyse par diffraction des rayons X pour déterminer la structure du complexe représenté ci-dessus.

### III. Étude cristallographique

La diffraction des rayons X est par excellence la technique expérimentale fondamentale pour caractériser la structure tridimensionnelle d'un composé à l'état cristallin. Elle permet la localisation des positions atomiques constituant un édifice moléculaire cristallin, qu'il soit en association ou non avec d'autres molécules. Cette technique permet aussi de décrire la géométrie d'une conformation stable du système en tenant en compte les paramètres liés aux longueurs de liaison, aux angles de valence et aux angles de torsion.

#### III. 1. Enregistrement des intensités

La collection des données a été réalisée à température de 180K, sur un monocristal de dimensions  $0.08 \times 0.06 \times 0.04$  mm avec un diffractomètre APEXII (de Bruker) équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, muni d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage  $\omega/2\theta$  utilisant la radiation  $K\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) dans un domaine angulaire  $\theta$  allant de  $1$  à  $27.5^\circ$ . Sur les 8907 réflexions enregistrées dans le domaine ( $h : -16 \rightarrow 16$ ,  $k : -18 \rightarrow 18$ ,  $l : -15 \rightarrow 15$ ), 3574 réflexions avec  $I > 2\sigma(I)$  sont utilisées pour la résolution structurale. Les données cristallographiques sont présentées dans le tableau (III.1).

#### III. 2. Résolution et affinement de la structure

L'ensemble des données de diffraction du complexe Mn(salen) ont été traitées à l'aide du programme SHELXS97 (Sheldrick, 2008) dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  du système monoclinique avec les paramètres de maille indiqués dans le Tableau (III.1). L'affinement final du modèle structural, effectué au moyen du programme SHELXL97 (Sheldrick, 2008), conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré  $R = 3.8 \%$  et pondéré  $wR = 10,3 \%$  avec une estimée de la variance de 1.05.

Tableau III. 1: Données cristallographiques

$[\text{Mn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO})(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$F(000) = 944$
$M_r = 457,36 \text{ g}$	Densité calculée = $1,469 \text{ g cm}^{-3}$
Monoclinique, groupe d'espace: $P2_1/c$	Radiation $\lambda$ : Mo $K\alpha = 0,71073 \text{ \AA}$
Symbol Hall : -P 2ybc	Nombre de réflexions = 3574
$a = 12,8693 (3) \text{ \AA}$	Limites d'enregistrement : $\theta = 1,0\text{--}27,5^\circ$
$b = 14,2487 (3) \text{ \AA}$	Coefficient d'absorption : $\mu = 0,67 \text{ mm}^{-1}$
$c = 11,6357 (3) \text{ \AA}$	$T = 180 \text{ K}$
$\beta = 104,297 (1)^\circ$	Forme, couleur : Prisme, marron
$V = 2067,57 (8) \text{ \AA}^3$	Dimensions : $0,08 \times 0,06 \times 0,04 \text{ mm}$
Nombre de motif par maille $Z = 4$	

Tableau III. 2: Conditions d'enregistrement et raffinement

<i>Conditions d'enregistrement</i>	
Diffractomètre Bruker APEXII CCD area-detector	$\theta_{\text{max}} = 28.0^\circ$
Radiation source: fine-focus sealed tube graphite	$\theta_{\text{min}} = 3.2^\circ$
Résolution du détecteur : $8,192 \text{ pixels mm}^{-1}$	$R_{\text{int}} = 0.024$
8907 réflexions mesurées	$h = -16 \rightarrow 16$
3574 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	$k = -18 \rightarrow 18$
Mode de balayage : $\omega$ -2 $\theta$	$T = 180 \text{ K}$
<i>Affinement</i>	
Raffinement sur $F^2$	Primary atom site location: structure-invariant direct methods
Least-squares matrix:full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,038$	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$wR(F^2) = 0,103$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$S = 1,05$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0533P)^2 + 0,4975P]$
Réflexions 4601	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Paramètres 288	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,003$
Restreints 0	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,36 \text{ e \AA}^{-3}$
	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,42 \text{ e \AA}^{-3}$

### III. Interprétation de la structure du complexe

Le produit théoriquement attendu est le complexe Mn(salen) avec l'ion acétate coordonné au centre métallique étant donné l'échange avec le chlorure n'a pas été fait. Seulement, et exceptionnellement dans notre cas, c'est l'ion 2-cyanophénolate qui remplace l'acétate. Nous n'avons trouvé qu'un seul cas dans la littérature, similaire, décrit en 2003 par Maneiro (Maneiro 2003), rencontré lors de la synthèse d'un complexe de manganèse base de Schiff substituée par du brome en position 3 et du chlore en position 5 du cycle phénolique. Mis à part le complexe recherché, les auteurs ont isolé des cristaux qui, après identification, ont révélé la présence d'un autre complexe dont le ligand était le 6-bromo-4-chloro-2-cyanophenol.

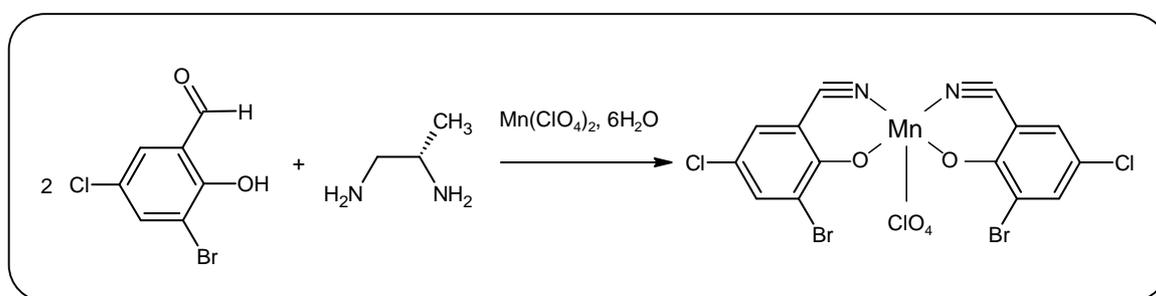


Schéma III. 2: Accès à un complexe de manganèse portant le ligand 2-cyanophénolate (Maneiro 2003)

Les auteurs suggèrent que dans une première étape, il ya formation du ligand base de Schiff attendu, puis un mécanisme photo-radicalaire serait responsable de la formation de la fonction nitrile par rupture de la liaison C-N (de l'éthylènediamine). Ce complexe est obtenu parallèlement et d'une façon minoritaire devant le complexe Mn-base de Schiff.

Effectivement, l'irradiation d'une imine conduit à la formation du radical iminyle correspondant, mais celui-ci dimérise immédiatement ou se scinde pour former un nitrile et un radical carboné (Griller 1974). Sur cette base, nous proposons un mécanisme similaire à celui de Maneiro, impliquant le passage par un radical intermédiaire iminyle (Fig. III.3).

La base de Schiff est dans le plan équatorial moyen formé par les quatre atomes coordinateurs (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) du ligand, alors que le groupe cyanophénoxy est coordonné en position axiale par rapport à ce plan. En somme, l'ion manganèse (III) est chélaté par l'intermédiaire de deux atomes d'azote et trois atomes de d'oxygène, ceci lui confère une structure pyramidale carrée déformée MnN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. III.5).

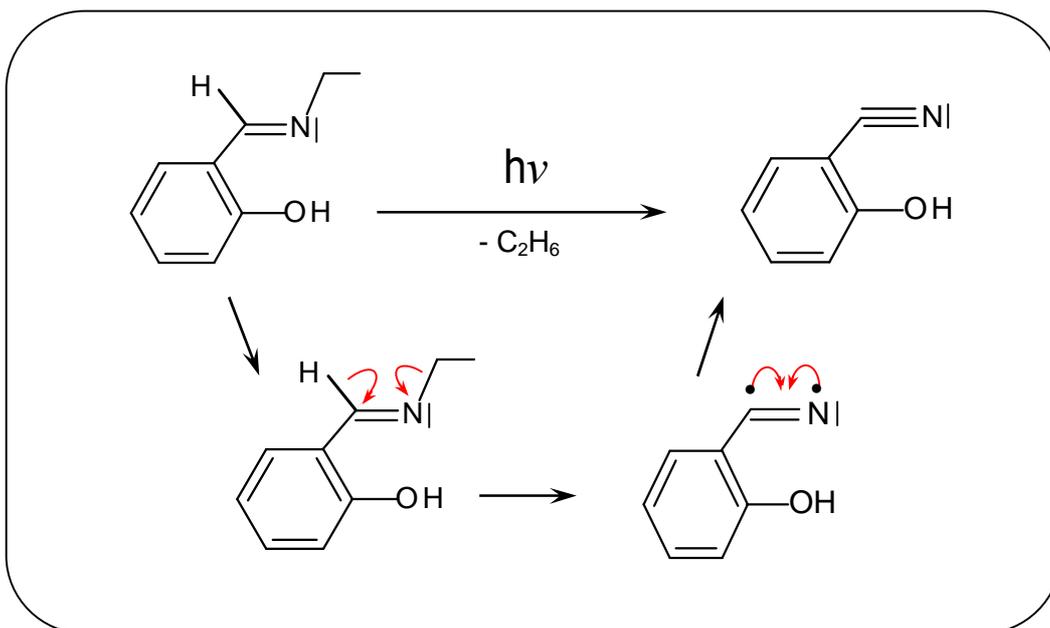


Figure III.3: Suggestion de la formation radicalaire du 2-cyanophénol

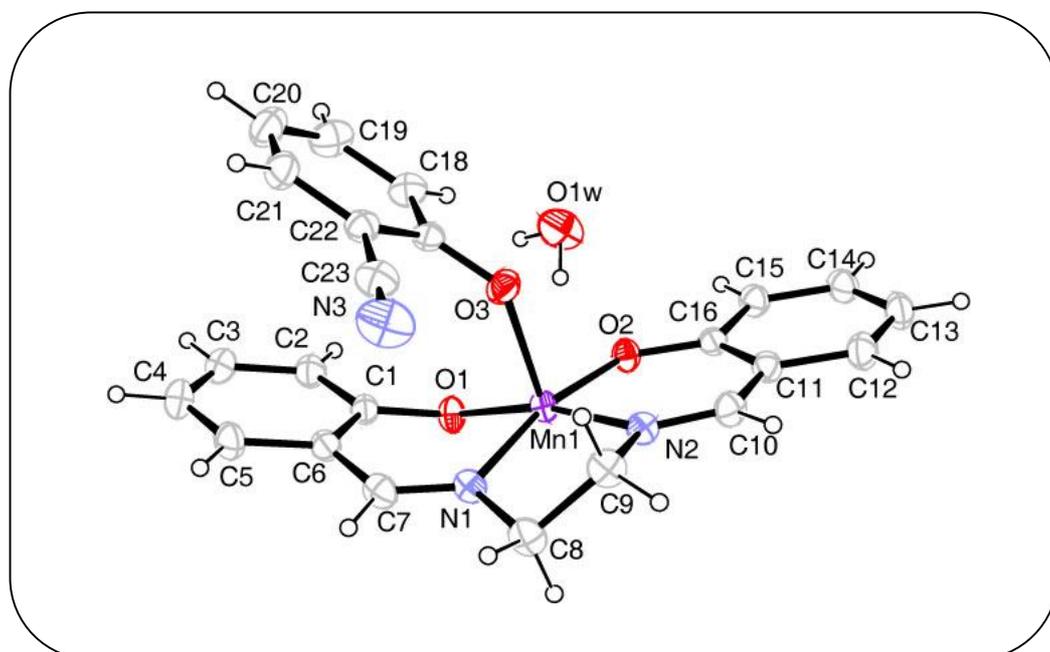


Figure III.4: Représentation de la molécule du complexe en ORTEP

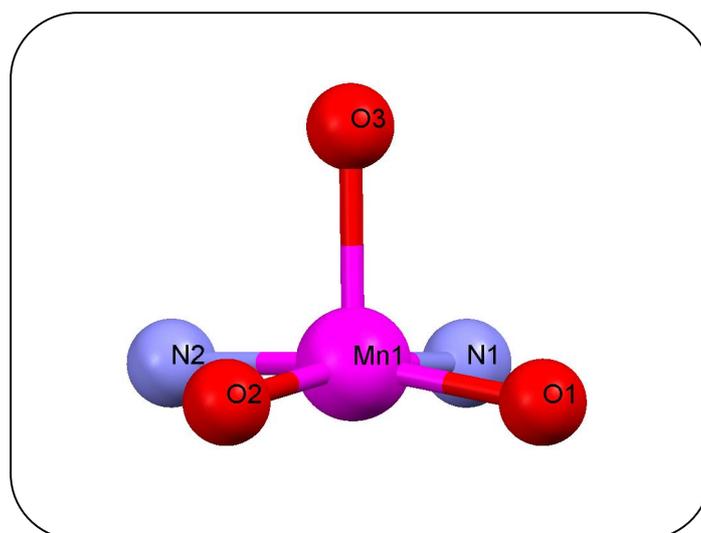


Figure III.5: Le polyèdre de coordination du manganèse

En effet, les liaisons Mn-O et Mn-N ne sont pas toutes équivalentes et l'ion central se trouve déplacé hors du plan, de 0,18 Å dans la direction du ligand axial (tableau III.3). Ceci confirme que la géométrie de coordination autour du manganèse est sensible à la nature du ligand axial telle que décrite par Oyaizu (Oyaizu 2000). Les valeurs consignées dans le tableau ci-dessous sont en parfait accord avec celles trouvées dans la littérature pour des structures similaires (Hulme 1997, Maneiro 2003).

Tableau III.3 : Données géométriques du polyèdre

Liaisons (Å)		Angles (°)	
Mn1-O1	1,900	O1Mn1O3	99,44
Mn1-O2	1,890	O2Mn1O3	97,57
Mn1-O3	2,064	O1Mn1O2	94,94
Mn1-N1	1,992	N1Mn1N2	81,95

Dans l'empilement cristallin, le 2-cyanophénoxy{2,2-[éthylènebis-(nitrilométhylidène)]} diphenolato-manganèse(III) monohydraté forme, à l'état solide, un dimère dans lequel les unités asymétriques Mn(salen) sont reliées deux à deux par des interactions Mn···O formant le polygone à quatre atomes O1, Mn1, O1<sup>i</sup> et Mn1<sup>i</sup> (Fig. III.6 et III.7). La distance Mn-O reliant deux unités asymétriques vaut 2,6236 Å, et celle Mn···Mn séparant les deux ions centraux du dimère est de 3,5082 Å. En outre, la molécule d'eau qui cristallise avec le complexe monomère, crée des interactions hydrogène qui relient les dimères entre eux. Ainsi, chaque dimère est lié à

quatre autres dimères voisins à travers ces ponts hydrogène donnant des couches parallèles au plan (001) et assurant la stabilité de l'édifice cristallin.

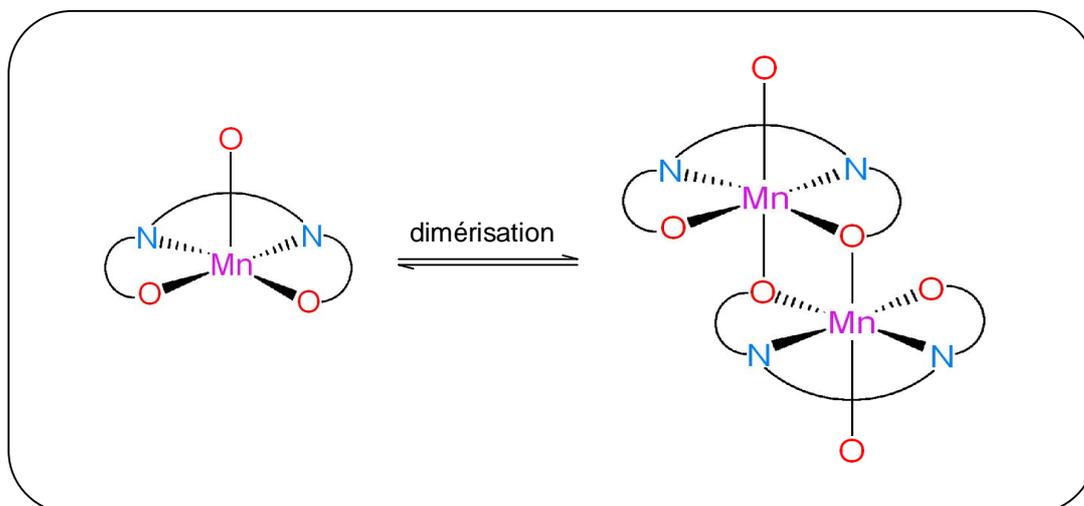


Figure III.6: Formation du dimère pont  $\mu$ -cyanophénoxy

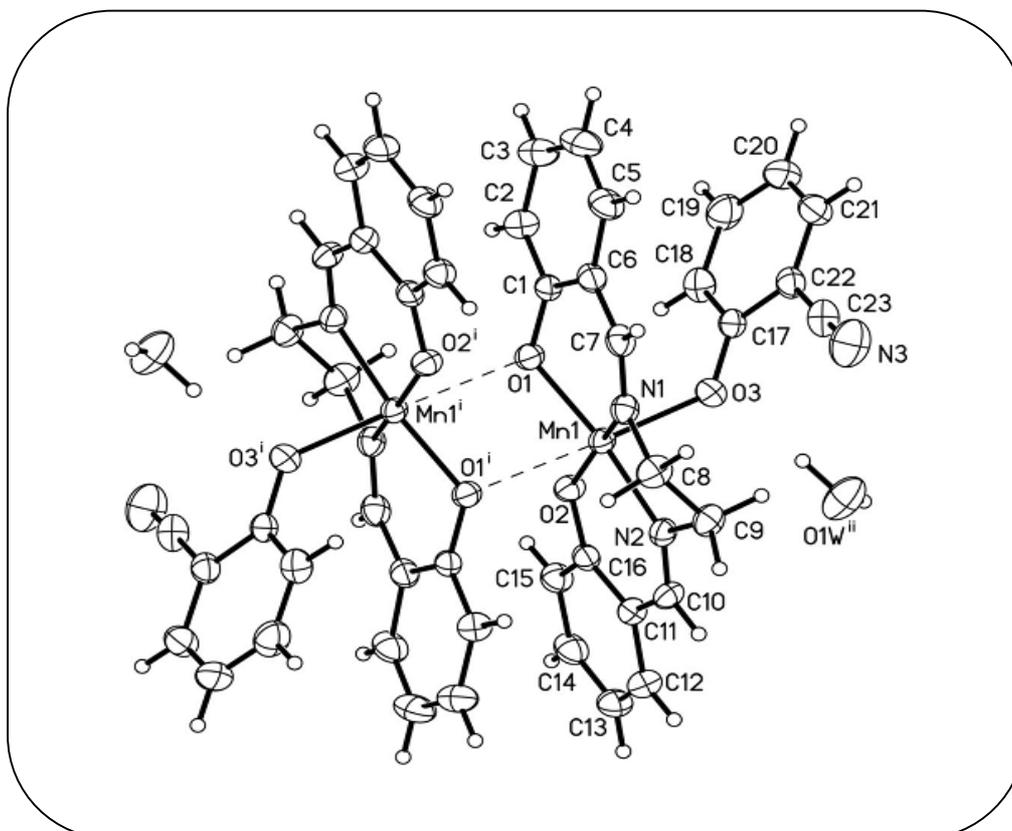


Figure III.7: Structure moléculaire du dimère. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés avec une probabilité de 35% pour les atomes autres que l'hydrogène.  
Codes de symétrie :  $i = 1-x, 1-y, 2-z;$

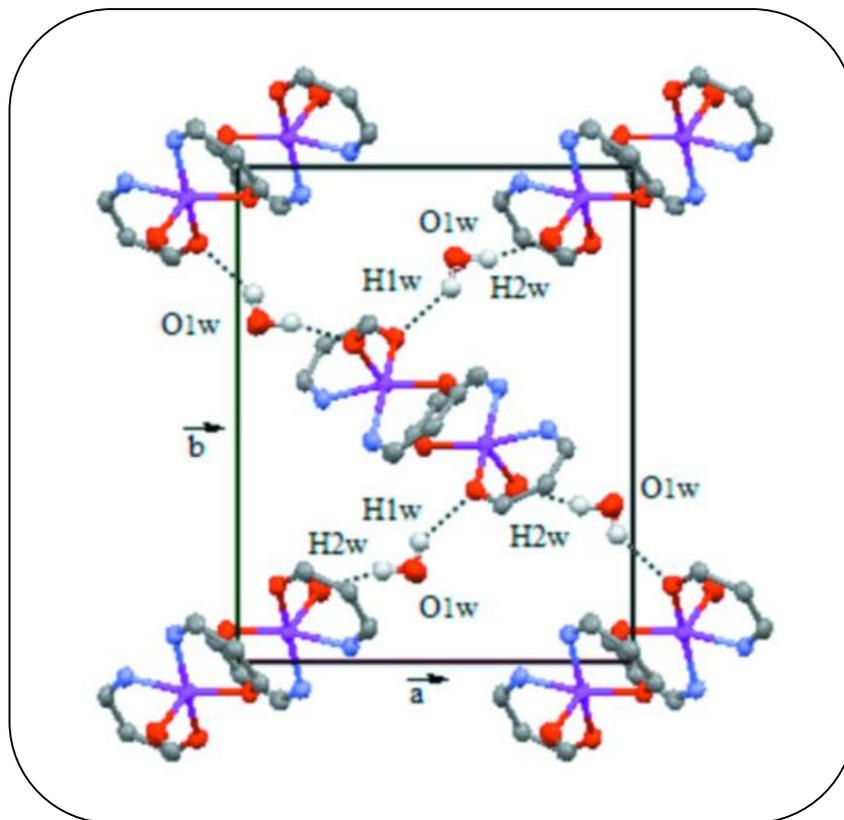


Figure III.8: Une projection selon l'axe  $c$  du réseau cristallin du complexe  $Mn(salen)$ , montrant une couche de molécules connectées par des liaisons hydrogène. Les noyaux aromatiques, le pont éthylénique et les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Les longueurs des liaisons, les angles de liaison et les coordonnées atomiques sont donnés dans les tableaux III.a à III.d ci-dessous.

## VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu accéder à un nouveau complexe de manganèse-base de Schiff [Mn(salen) 2-cyanophénolate]. Le produit, obtenu sous forme cristalline, a fait l'objet d'une analyse aux rayons X, ce qui a permis d'élucider sa structure et d'en déterminer ses paramètres cristallographiques. En nous basant sur des structures analogues, nous avons aussi proposé un mécanisme photo-radicalaire pour expliquer la formation de la liaison  $C\equiv N$ .

## Annexe du chapitre III

Tableau III.a: Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>iso</sub> */ <i>U</i> <sub>eq</sub>
Mn1	0.99092 (2)	0.43893 (2)	0.62805 (2)	0.02983 (10)
O1	0.90494 (10)	0.43871 (10)	0.46974 (11)	0.0357 (3)
O2	1.08666 (10)	0.34558 (9)	0.60129 (11)	0.0350 (3)
O3	0.89791 (11)	0.35388 (11)	0.70612 (13)	0.0448 (4)
N1	0.91679 (14)	0.55496 (11)	0.66080 (14)	0.0354 (4)
N2	1.08619 (13)	0.46912 (11)	0.78489 (13)	0.0339 (3)
N3	0.7505 (2)	0.48210 (18)	0.8743 (2)	0.0767 (7)
C1	0.79945 (15)	0.45831 (14)	0.44352 (17)	0.0337 (4)
C2	0.73190 (17)	0.41319 (16)	0.34833 (19)	0.0435 (5)
H2	0.7596	0.3694	0.3046	0.052*
C3	0.62331 (18)	0.43313 (17)	0.3182 (2)	0.0525 (6)
H3	0.5786	0.4019	0.2547	0.063*
C4	0.58015 (18)	0.49842 (19)	0.3805 (2)	0.0568 (6)
H4	0.5068	0.5102	0.3599	0.068*
C5	0.64539 (18)	0.54566 (17)	0.4724 (2)	0.0483 (5)
H5	0.6166	0.5916	0.5122	0.058*
C6	0.75579 (16)	0.52575 (14)	0.50774 (18)	0.0373 (4)
C7	0.82058 (17)	0.57678 (15)	0.60655 (18)	0.0397 (5)
H7	0.7904	0.6294	0.6329	0.048*
C8	0.97976 (19)	0.60968 (15)	0.76127 (19)	0.0445 (5)
H8A	0.9330	0.6482	0.7954	0.053*
H8B	1.0302	0.6502	0.7356	0.053*
C9	1.03842 (19)	0.53916 (16)	0.85072 (18)	0.0426 (5)
H9A	1.0941	0.5700	0.9103	0.051*
H9B	0.9891	0.5089	0.8900	0.051*
C10	1.17722 (17)	0.43171 (15)	0.83253 (17)	0.0387 (4)
H10	1.2138	0.4538	0.9067	0.046*
C11	1.22743 (15)	0.35839 (14)	0.78078 (17)	0.0362 (4)
C12	1.32795 (17)	0.32527 (17)	0.84575 (19)	0.0465 (5)
H12	1.3599	0.3530	0.9182	0.056*
C13	1.38001 (18)	0.25341 (17)	0.8053 (2)	0.0488 (5)
H13	1.4465	0.2327	0.8492	0.059*
C14	1.33099 (18)	0.21203 (16)	0.6970 (2)	0.0460 (5)
H14	1.3648	0.1623	0.6692	0.055*
C15	1.23384 (17)	0.24326 (14)	0.63047 (19)	0.0405 (5)
H15	1.2033	0.2148	0.5581	0.049*
C16	1.17987 (15)	0.31754 (13)	0.66996 (16)	0.0328 (4)
C17	0.80118 (16)	0.31955 (14)	0.66939 (17)	0.0365 (4)
C18	0.7748 (2)	0.25034 (16)	0.5805 (2)	0.0474 (5)
H18	0.8274	0.2283	0.5451	0.057*

C19	0.6724 (2)	0.21485 (19)	0.5453 (2)	0.0584 (6)
H19	0.6570	0.1695	0.4860	0.070*
C20	0.5921 (2)	0.2451 (2)	0.5959 (2)	0.0607 (7)
H20	0.5235	0.2200	0.5715	0.073*
C21	0.61415 (18)	0.31221 (18)	0.6821 (2)	0.0517 (6)
H21	0.5603	0.3329	0.7166	0.062*
C22	0.71671 (17)	0.34976 (15)	0.71865 (18)	0.0404 (5)
C23	0.7380 (2)	0.42338 (17)	0.8061 (2)	0.0514 (6)
O1W	0.9967 (2)	0.18475 (15)	0.44789 (18)	0.0744 (6)
H2W	0.962 (3)	0.185 (3)	0.366 (3)	0.110 (13)*
H1W	1.004 (4)	0.244 (3)	0.461 (4)	0.125 (16)*

Tableau III. b: Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	<i>U</i> 11	<i>U</i> 22	<i>U</i> 33	<i>U</i> 12	<i>U</i> 13	<i>U</i> 23
Mn1	0.03033 (16)	0.03349 (17)	0.02616 (15)	0.00335 (11)	0.00787 (11)	-0.00182 (11)
O1	0.0314 (7)	0.0465 (8)	0.0293 (6)	0.0064 (6)	0.0079 (5)	-0.0036 (6)
O2	0.0332 (7)	0.0383 (7)	0.0326 (7)	0.0049 (6)	0.0061 (5)	-0.0033 (5)
O3	0.0369 (7)	0.0539 (9)	0.0434 (8)	-0.0077 (7)	0.0098 (6)	0.0072 (7)
N1	0.0408 (9)	0.0361 (9)	0.0321 (8)	0.0045 (7)	0.0142 (7)	-0.0014 (7)
N2	0.0382 (9)	0.0366 (8)	0.0276 (8)	-0.0009 (7)	0.0095 (6)	-0.0017 (6)
N3	0.110 (2)	0.0640 (15)	0.0607 (14)	0.0043 (14)	0.0301 (14)	-0.0113 (12)
C1	0.0298 (9)	0.0394 (10)	0.0326 (9)	0.0020 (8)	0.0091 (7)	0.0074 (8)
C2	0.0399 (11)	0.0444 (11)	0.0442 (12)	0.0010 (9)	0.0069 (9)	-0.0002 (9)
C3	0.0380 (12)	0.0519 (14)	0.0613 (14)	-0.0043 (10)	0.0004 (10)	0.0004 (11)
C4	0.0311 (11)	0.0618 (15)	0.0754 (17)	0.0032 (11)	0.0092 (11)	0.0041 (13)
C5	0.0368 (11)	0.0511 (13)	0.0599 (14)	0.0107 (9)	0.0176 (10)	0.0056 (11)
C6	0.0353 (10)	0.0387 (10)	0.0403 (10)	0.0041 (8)	0.0136 (8)	0.0076 (8)
C7	0.0429 (11)	0.0402 (11)	0.0406 (11)	0.0090 (9)	0.0194 (9)	0.0016 (9)
C8	0.0521 (13)	0.0398 (11)	0.0413 (11)	0.0067 (10)	0.0107 (9)	-0.0108 (9)
C9	0.0515 (12)	0.0445 (11)	0.0325 (10)	0.0013 (9)	0.0120 (9)	-0.0093 (8)
C10	0.0403 (11)	0.0452 (11)	0.0273 (9)	-0.0031 (9)	0.0022 (8)	-0.0021 (8)
C11	0.0341 (10)	0.0403 (10)	0.0336 (10)	0.0007 (8)	0.0074 (8)	0.0046 (8)
C12	0.0400 (11)	0.0555 (13)	0.0399 (11)	0.0009 (10)	0.0022 (9)	0.0040 (10)
C13	0.0331 (11)	0.0582 (14)	0.0526 (13)	0.0081 (10)	0.0058 (9)	0.0122 (11)
C14	0.0373 (11)	0.0460 (12)	0.0578 (13)	0.0090 (9)	0.0180 (10)	0.0080 (10)
C15	0.0379 (11)	0.0413 (11)	0.0435 (11)	0.0037 (9)	0.0122 (9)	0.0005 (9)
C16	0.0299 (9)	0.0347 (10)	0.0351 (9)	0.0001 (7)	0.0106 (7)	0.0053 (8)
C17	0.0385 (10)	0.0373 (10)	0.0343 (10)	-0.0023 (8)	0.0099 (8)	0.0085 (8)
C18	0.0549 (14)	0.0459 (12)	0.0447 (12)	-0.0022 (10)	0.0188 (10)	-0.0012 (10)
C19	0.0704 (17)	0.0579 (15)	0.0442 (13)	-0.0176 (13)	0.0089 (12)	-0.0077 (11)
C20	0.0450 (14)	0.0773 (18)	0.0549 (14)	-0.0177 (12)	0.0029 (11)	0.0073 (13)
C21	0.0392 (12)	0.0618 (15)	0.0560 (14)	0.0011 (11)	0.0150 (10)	0.0109 (11)
C22	0.0429 (11)	0.0412 (11)	0.0393 (10)	0.0008 (9)	0.0144 (9)	0.0056 (9)
C23	0.0620 (15)	0.0505 (13)	0.0463 (13)	0.0017 (11)	0.0223 (11)	0.0034 (11)
O1W	0.1058 (17)	0.0567 (12)	0.0507 (11)	0.0004 (11)	0.0002 (11)	-0.0084 (9)

Tableau III. c: Geometric parameters ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )

Mn1—O2	1.8903 (13)	C8—H8B	0.9700
--------	-------------	--------	--------

Mn1—O1	1.9002 (13)	C9—H9A	0.9700
Mn1—N2	1.9782 (16)	C9—H9B	0.9700
Mn1—N1	1.9921 (16)	C10—C11	1.436 (3)
Mn1—O3	2.0649 (14)	C10—H10	0.9300
Mn1—O1i	2.6236 (14)	C11—C12	1.409 (3)
O1—C1	1.345 (2)	C11—C16	1.409 (3)
O2—C16	1.328 (2)	C12—C13	1.369 (3)
O3—C17	1.307 (2)	C12—H12	0.9300
N1—C7	1.282 (3)	C13—C14	1.394 (3)
N1—C8	1.471 (3)	C13—H13	0.9300
N2—C10	1.282 (3)	C14—C15	1.372 (3)
N2—C9	1.481 (3)	C14—H14	0.9300
N3—C23	1.137 (3)	C15—C16	1.404 (3)
C1—C2	1.386 (3)	C15—H15	0.9300
C1—C6	1.416 (3)	C17—C18	1.408 (3)
C2—C3	1.384 (3)	C17—C22	1.415 (3)
C2—H2	0.9300	C18—C19	1.377 (4)
C3—C4	1.378 (4)	C18—H18	0.9300
C3—H3	0.9300	C19—C20	1.379 (4)
C4—C5	1.363 (4)	C19—H19	0.9300
C4—H4	0.9300	C20—C21	1.364 (4)
C5—C6	1.407 (3)	C20—H20	0.9300
C5—H5	0.9300	C21—C22	1.390 (3)
C6—C7	1.440 (3)	C21—H21	0.9300
C7—H7	0.9300	C22—C23	1.440 (3)
C8—C9	1.508 (3)	O1W—H2W	0.95 (4)
C8—H8A	0.9700	O1W—H1W	0.85 (4)
O2—Mn1—O1	94.96 (6)	N2—C9—H9A	110.3
O2—Mn1—N2	91.39 (6)	C8—C9—H9A	110.3
O1—Mn1—N2	167.03 (7)	N2—C9—H9B	110.3
O2—Mn1—N1	167.92 (7)	C8—C9—H9B	110.3
O1—Mn1—N1	89.72 (6)	H9A—C9—H9B	108.6
N2—Mn1—N1	81.95 (7)	N2—C10—C11	125.37 (18)
O2—Mn1—O3	97.57 (6)	N2—C10—H10	117.3
O1—Mn1—O3	99.41 (6)	C11—C10—H10	117.3
N2—Mn1—O3	90.94 (6)	C12—C11—C16	119.10 (19)
N1—Mn1—O3	92.63 (6)	C12—C11—C10	117.85 (18)
C1—O1—Mn1	122.21 (11)	C16—C11—C10	123.04 (18)
C16—O2—Mn1	129.88 (12)	C13—C12—C11	121.9 (2)
C17—O3—Mn1	133.20 (13)	C13—C12—H12	119.0
C7—N1—C8	122.58 (17)	C11—C12—H12	119.0
C7—N1—Mn1	123.87 (14)	C12—C13—C14	118.5 (2)
C8—N1—Mn1	113.34 (13)	C12—C13—H13	120.8
C10—N2—C9	120.55 (16)	C14—C13—H13	120.8
C10—N2—Mn1	126.90 (14)	C15—C14—C13	121.3 (2)
C9—N2—Mn1	112.45 (13)	C15—C14—H14	119.4
O1—C1—C2	118.93 (18)	C13—C14—H14	119.4
O1—C1—C6	122.07 (17)	C14—C15—C16	121.0 (2)
C2—C1—C6	118.97 (18)	C14—C15—H15	119.5
C3—C2—C1	120.1 (2)	C16—C15—H15	119.5
C3—C2—H2	119.9	O2—C16—C15	118.44 (18)
C1—C2—H2	119.9	O2—C16—C11	123.35 (17)
C4—C3—C2	121.2 (2)	C15—C16—C11	118.21 (18)
C4—C3—H3	119.4	O3—C17—C18	122.64 (19)

C2—C3—H3	119.4	O3—C17—C22	121.23 (19)
C5—C4—C3	119.7 (2)	C18—C17—C22	116.13 (19)
C5—C4—H4	120.1	C19—C18—C17	121.0 (2)
C3—C4—H4	120.1	C19—C18—H18	119.5
C4—C5—C6	120.8 (2)	C17—C18—H18	119.5
C4—C5—H5	119.6	C18—C19—C20	121.4 (2)
C6—C5—H5	119.6	C18—C19—H19	119.3
C5—C6—C1	119.1 (2)	C20—C19—H19	119.3
C5—C6—C7	118.39 (19)	C21—C20—C19	119.5 (2)
C1—C6—C7	122.49 (18)	C21—C20—H20	120.3
N1—C7—C6	124.71 (19)	C19—C20—H20	120.3
N1—C7—H7	117.6	C20—C21—C22	120.3 (2)
C6—C7—H7	117.6	C20—C21—H21	119.9
N1—C8—C9	106.19 (17)	C22—C21—H21	119.9
N1—C8—H8A	110.5	C21—C22—C17	121.7 (2)
C9—C8—H8A	110.5	C21—C22—C23	119.8 (2)
N1—C8—H8B	110.5	C17—C22—C23	118.5 (2)
C9—C8—H8B	110.5	N3—C23—C22	177.3 (3)
H8A—C8—H8B	108.7	H2W—O1W—H1W	100 (4)
N2—C9—C8	107.04 (16)		
O2—Mn1—O1—C1	149.32 (14)	C8—N1—C7—C6	179.83 (19)
N2—Mn1—O1—C1	-91.7 (3)	Mn1—N1—C7—C6	-5.8 (3)
N1—Mn1—O1—C1	-41.83 (15)	C5—C6—C7—N1	167.2 (2)
O3—Mn1—O1—C1	50.79 (15)	C1—C6—C7—N1	-14.3 (3)
O1—Mn1—O2—C16	169.06 (15)	C7—N1—C8—C9	138.9 (2)
N2—Mn1—O2—C16	0.38 (16)	Mn1—N1—C8—C9	-36.0 (2)
N1—Mn1—O2—C16	56.6 (4)	C10—N2—C9—C8	145.0 (2)
O3—Mn1—O2—C16	-90.75 (16)	Mn1—N2—C9—C8	-38.2 (2)
O2—Mn1—O3—C17	-106.03 (19)	N1—C8—C9—N2	46.5 (2)
O1—Mn1—O3—C17	-9.7 (2)	C9—N2—C10—C11	175.19 (19)
N2—Mn1—O3—C17	162.44 (19)	Mn1—N2—C10—C11	-1.0 (3)
N1—Mn1—O3—C17	80.46 (19)	N2—C10—C11—C12	-179.9 (2)
O2—Mn1—N1—C7	140.7 (3)	N2—C10—C11—C16	-1.1 (3)
O1—Mn1—N1—C7	27.74 (16)	C16—C11—C12—C13	-1.2 (3)
N2—Mn1—N1—C7	-162.23 (17)	C10—C11—C12—C13	177.7 (2)
O3—Mn1—N1—C7	-71.66 (17)	C11—C12—C13—C14	-0.4 (3)
O2—Mn1—N1—C8	-44.5 (4)	C12—C13—C14—C15	1.3 (3)
O1—Mn1—N1—C8	-157.44 (14)	C13—C14—C15—C16	-0.6 (3)
N2—Mn1—N1—C8	12.58 (14)	Mn1—O2—C16—C15	177.54 (13)
O3—Mn1—N1—C8	103.15 (14)	Mn1—O2—C16—C11	-2.3 (3)
O2—Mn1—N2—C10	1.26 (17)	C14—C15—C16—O2	179.23 (18)
O1—Mn1—N2—C10	-118.1 (3)	C14—C15—C16—C11	-0.9 (3)
N1—Mn1—N2—C10	-168.63 (18)	C12—C11—C16—O2	-178.37 (18)
O3—Mn1—N2—C10	98.85 (18)	C10—C11—C16—O2	2.8 (3)
O2—Mn1—N2—C9	-175.21 (14)	C12—C11—C16—C15	1.8 (3)
O1—Mn1—N2—C9	65.4 (3)	C10—C11—C16—C15	-177.01 (18)
N1—Mn1—N2—C9	14.90 (13)	Mn1—O3—C17—C18	69.0 (3)
O3—Mn1—N2—C9	-77.62 (14)	Mn1—O3—C17—C22	-111.8 (2)
Mn1—O1—C1—C2	-146.56 (15)	O3—C17—C18—C19	179.1 (2)
Mn1—O1—C1—C6	35.5 (2)	C22—C17—C18—C19	-0.2 (3)
O1—C1—C2—C3	-179.0 (2)	C17—C18—C19—C20	-0.4 (4)
C6—C1—C2—C3	-1.0 (3)	C18—C19—C20—C21	0.5 (4)
C1—C2—C3—C4	0.8 (4)	C19—C20—C21—C22	0.0 (4)
C2—C3—C4—C5	1.1 (4)	C20—C21—C22—C17	-0.7 (4)

C3—C4—C5—C6	-2.7 (4)	C20—C21—C22—C23	177.4 (2)
C4—C5—C6—C1	2.4 (3)	O3—C17—C22—C21	-178.5 (2)
C4—C5—C6—C7	-179.1 (2)	C18—C17—C22—C21	0.8 (3)
O1—C1—C6—C5	177.34 (18)	O3—C17—C22—C23	3.4 (3)
C2—C1—C6—C5	-0.6 (3)	C18—C17—C22—C23	-177.28 (19)
O1—C1—C6—C7	-1.1 (3)	C21—C22—C23—N3	-16 (6)
C2—C1—C6—C7	-179.04 (19)	C17—C22—C23—N3	162 (6)

Symmetry codes: (i)  $-x+1, -y+1, -z+2$ .

Tableau III. d: Hydrogen-bond geometry ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
O1W—H1W...O2	0.86 (4)	2.24 (5)	2.959 (3)	141 (4)
O1W—H2W...O3ii	0.96 (4)	1.91 (4)	2.840 (3)	163 (4)

Symmetry codes: (ii)  $x, -y+1/2, z-1/2$

## Bibliographie du Chapitre III

- Griller D., Mendenhal G. D., Van Hoof W. et Ingold K. U.; J. Am. Chem. Soc., 96, p. 6068 (1974).
- Hulme C. E., Watkinson M., Haynes M., Pritchard R. G., McAuliffe C. A., Jaiboon N., Beagley B., Sousa A., Bermejo M. R. et Fondob M.; J. Chem. Soc., Dalton Trans., p. 1805-1814 (1997).
- Maneiro M., Bermejo M. R., Fernandez M. I., Gonzalez-Noya A. M, Tyrshkin A. M. Et Pritchard R. G.; Z. Anorg. Allg. Chem., 629, p. 285 (2003).
- Matsushita T., Kono H. et Shono T.; Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, p. 2645 (1981).
- Mirkhani V., Moghadam M., Tanjestaminejad S. et Bahramian B.; Appl. Catal. A, 311, p. 43-50 (2006).
- Oyaizu K., Nakagawa T. et Tsuchida E.; Inorg. Chim. Acta, 305, p. 184-188 (2000).

## Conclusion Générale

Ce travail s'inscrit dans l'axe de recherche du laboratoire LEIMCR de l'université de Sétif et qui vise à développer les complexes catalyseurs métal-bases de Schiff en vue de leurs applications dans le domaine de la catalyse et de l'électrocatalyse.

Dans un premier temps, nous avons réalisé un état de l'art sur trois parties différentes mais directement en relation avec le sujet.

- La première concerne la définition de la montmorillonite, ses propriétés et ses applications notamment celle relative à son utilisation comme matrice minérale pour les catalyseurs, en particulier les complexes de métaux de transition avec des ligands type bases de Schiff. Cette partie servira pour la conception de la microélectrode à cavité. Les matrices organiques (polymères) ont aussi été abordées en soulignant leurs préparations et leurs applications.

- Ensuite, nous avons évoqué les bases de Schiff et leurs complexes.

- S'en est suivi l'utilisation de ces complexes et leurs analogues et les porphyrines dans la catalyse d'oxydation depuis la découverte du cytochrome p450 en 1964 jusqu'à leurs dernières applications, en passant par le catalyseur de Jacobsen.

- Le quatrième chapitre de cette première partie est consacré aux électrodes modifiées. Nous avons essayé de détailler de leurs élaborations et leurs utilisations, en incluant les éventuelles mises à jour.

La seconde partie de ce travail est consacrée à réalisations effectuées et aux résultats obtenus. Cette partie est composée de trois chapitres.

- Le premier chapitre est relatif à la synthèse de six complexes de manganèse avec différents ligands bases de Schiff. Ces composés ont ensuite caractérisés par spectroscopies IR et UV-visible ainsi que par voltampérométrie cyclique. Un de ces complexes, le  $Mn(saldpt)Cl$ , a été immobilisé par greffage sur la chaîne polymérique du chlorure de polyvinyle (PVC) et le matériau obtenu a servi pour l'élaboration d'une électrode modifiée. L'étude de cette dernière par voltamétrie cyclique a montré des résultats encourageants concernant la fixation du complexe. Des électrodes modifiées ont été obtenues par électropolymérisation oxydantes de complexes monomère. Les tests effectués sur les complexes  $Mn(salen)Cl$  et  $Mn(Cl_2salen)Cl$  donnent des résultats pas très concluants en raison de la disparition progressive du système redox du manganèse dans le film formé. Contrairement, le complexe  $Ni^{II}(salen)$ , électropolymérisé dans les mêmes conditions que son analogue du manganèse, forme un film relativement stable avec le système réversible du  $Ni^{II}/Ni^I$  bien défini.

- Dans le deuxième chapitre, nous avons procédé à l'immobilisation du complexe  $Mn(salen)$  sur une argile algérienne (de Maghnia). Ce matériau a servi pour le remplissage de microcavité

d'une électrode, avec laquelle a été menée l'étude électrochimique. Les résultats mettent en évidence l'activation de l'oxygène moléculaire en présence de l'anhydride benzoïque par la formation de l'espèce manganèse(V)=oxo et l'augmentation du courant du pic de réduction. Grâce aux performances de la microélectrode à cavité, notamment en matière de sensibilité en courant, il nous a été possible de remarquer l'absence des signaux redox attribués aux complexes dimères oxo. Ce résultat attendu s'explique par la réduction du degré de liberté du complexe, provoquée par son immobilisation.

- Enfin, dans le troisième chapitre, nous avons pu accéder à un nouveau complexe de manganèse-base de Schiff tétradentate et déterminer sa structure par diffraction des rayons-X. La structure du complexe, qui porte le 2-cyanophénoxy comme base axiale, montre la formation d'une liaison  $C\equiv N$  à partir d'une liaison covalente. Un mécanisme photo-radicalaire, en accord avec la littérature a été suggéré pour expliquer la formation du group cyano.

# PARTIE EXPERIMENTALE

# Partie I: Synthèse des complexes

## I.1. Réactifs et solvants

Les réactifs utilisés pour la synthèse des complexes : éthylène diamine  $\geq 99,5\%$ , le bis(3-aminopropyl)amine 98%, le salicylaldéhyde 98%, le 5-chlorosalicylaldéhyde 98%, le 4-methylimidazol-5-carboxaldehyde 99%, le 2-aminophénol 99%, le dialdéhyde phtalique  $\geq 97\%$ , l'acétate de manganèse tétrahydraté 99%, le chlorure de lithium anhydre  $> 99\%$  et le chlorure de polyvinyle sont des produits Aldrich. L'ortho-vanilline  $\geq 98,5\%$ , et le chlorure de manganèse (II) tétrahydraté  $> 99\%$  sont des produits Fluka. Les solvants éthanol absolu, un produit VWR, le méthanol  $> 99,6\%$  et le tétrahydrofurane sont des produits Aldrich, utilisés en l'état.

## I.2. Synthèses

### I.2.1. les ligands

Le ligand *salen* est obtenu comme suit: dans un volume de 15 ml d'éthanol, on dissout 10 mmole (1047  $\mu$ litre) de salicylaldéhyde. On rajoute goutte à goutte 5 mmole (333  $\mu$ litre) du 1,2-diaminoéthane dissous dans 10 ml d'éthanol. Le mélange est agité et désaéré par un barbotage d'azote. Après 15 minutes, le produit précipite sous forme de cristaux jaunes et le reflux est gardé pendant 1 heure.

Les autres ligands *Cl<sub>2</sub>salen*, *saldpt*, *imidalen* et *diapam* sont obtenus de la même manière en utilisant :

-*Cl<sub>2</sub>salen*: 2 mmole (0,313g) du 5-chlorosalicylaldéhyde + 1 mmole (0,06 g) du 1,2-diaminoéthane, reflux 1 heure. -*saldpt*: 1 mmole (140  $\mu$ litre) du bis(3-aminopropyl)amine + 2 mmole (208  $\mu$ litre) de salicylaldéhyde. -*imidalen*: 4 mmole (0,27 ml) d'éthylène diamine + 8 mmole (0,880 g) de 4-methylimidazol-5-carboxaldehyde, reflux 5 heures. -*diapam*: 2 mmole (0,268 g) du dialdéhyde phtalique + 4 mmole (0,437 g) de 2-aminophénol, reflux 24 heures.

Le ligand *vanimidalen* est obtenu comme suit : 5 mmole (0,760 g) d'ortho-vanilline dissous dans 25 ml d'éthanol absolu, 5 mmole (0,33 ml) d'éthylène diamine sont ajoutés goutte à goutte. l'ensemble est soumis à reflux. 1 heure plus tard, on rajoute 5 mmole (0,550 g) de 4-methylimidazol-5-carboxaldehyde, dissous dans 20 ml d'éthanol. Le reflux est maintenu pendant 8 heures. Des cristaux jaunes sont récupérés après évaporation lente du solvant.

### I.2.2. les complexes

Les complexes sont obtenus directement, en ajoutant le sel métallique ( $Mn(OAc)_2$ ,  $MnCl_2$  ou  $NiCl_2$ ) dans la solution, après formation du ligand, de sorte à obtenir un mélange équimolaire ou un léger excès de sel métallique. Du chlorure de lithium (ou de potassium) est ajouté au mélange réactionnel 1 heure avant la fin de la réaction. Toutes les réactions de complexations se

font à l'air sous reflux pendant 5 heures. Après évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif, les complexes sont lavés avec un mélange eau-méthanol puis séchés sous vide.

### *1.2.3. les complexes [Mn(saldpt)Cl]-PVC*

Dans un ballon de 250 ml on solubilise 0,5 g de PVC dans 15 ml de THF, on rajoute 0,15 g ( $3,5 \cdot 10^{-4}$  mole, 30%) de complexe Mn(saldpt)Cl solubilisé dans 10 ml de THF. Le mélange est porté à reflux pendant 8 heures, puis refroidit durant 1 nuit.

## **I.3. Caractérisations**

### *1.3.1. L'UV-visible*

Les spectres des ligands et des complexes sont obtenus en utilisant un spectrophotomètre Shimadzu UV-Vis *UV-1800* de l'université de Béjaia (Fig. I.exp et Fig. II.exp).

### *1.3.2. L'IR*

Les spectre IR des ligands et des complexes sont obtenus par pastillage dans le KBr (2 à 5 %), celui du matériau [Mn(saldpt)Cl]-PVC est enregistré sur un film de polymère fin obtenu en évaporant le matériau dissous dans le THF. Tous ces spectres sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre FT-IR Shimadzu *IR Affinity* de l'université de Béjaia (Fig. III.exp et Fig IV.exp).

### *1.3.3 Le point de fusion*

Les points de fusion des composés sont mesurés à l'aide d'un fusiomètre à gradient de température Bamstead-*Electrothermal 9100* de l'université de Béjaia.

### *1.3.4. La diffraction des RX*

Les diffractogrammes des ligands *salen*, *imdalen* et *vanimidalen*, les seuls composés à avoir montré des comportements cristallins, sont obtenus sur poudres avec un diffractomètre Expert Prof Analytical de l'université de Béjaia, utilisant un détecteur RTMS, entre 5° et 80° (pas de 0,01) et la raie  $K_{\alpha 1}$  de Cu (1,54 Å) (Fig. V.exp).

### *1.2.2. La résonance magnétique nucléaire des ligands Mn(salen) et Mn(saldpt):*

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des ligands *salen* et *saldpt* ont été enregistrés à température ambiante sur un appareil Bruker 400 MHz nuclear magnetic resonance spectrometer de l'ENSC de Rennes. Les déplacements chimiques sont exprimés en *ppm*. Les déplacements chimiques du solvant deutéré donnés dans la littérature ont été pris comme référence (Fig. VI.exp).

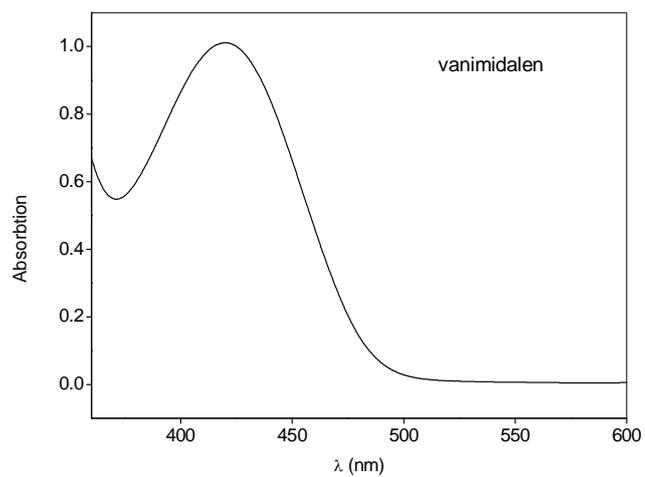
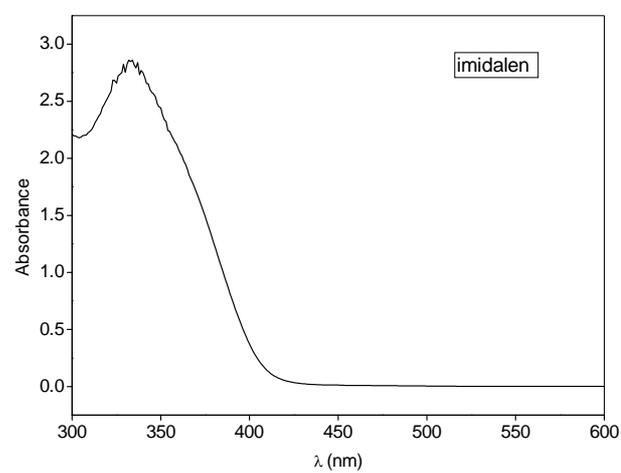
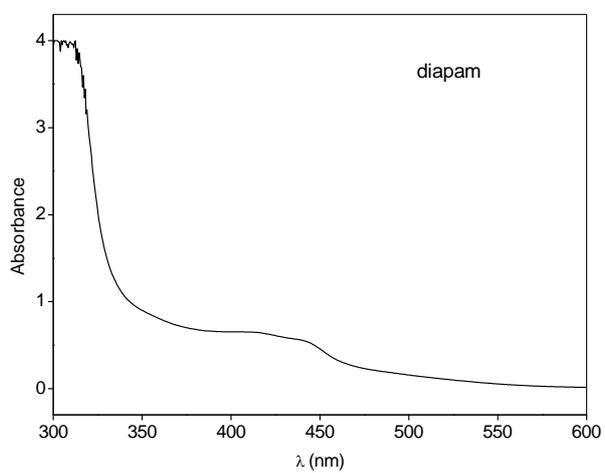
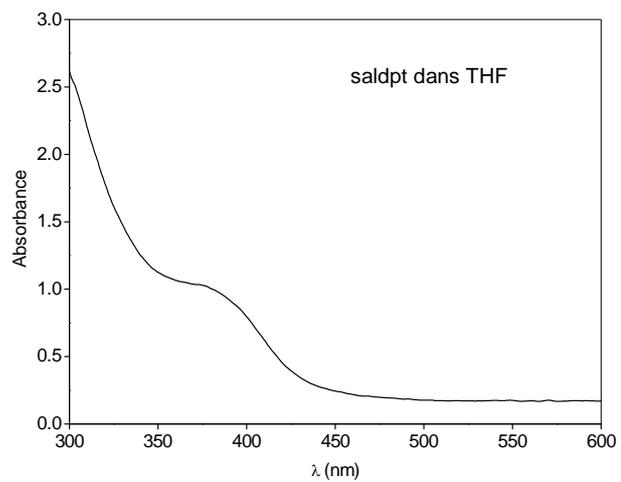
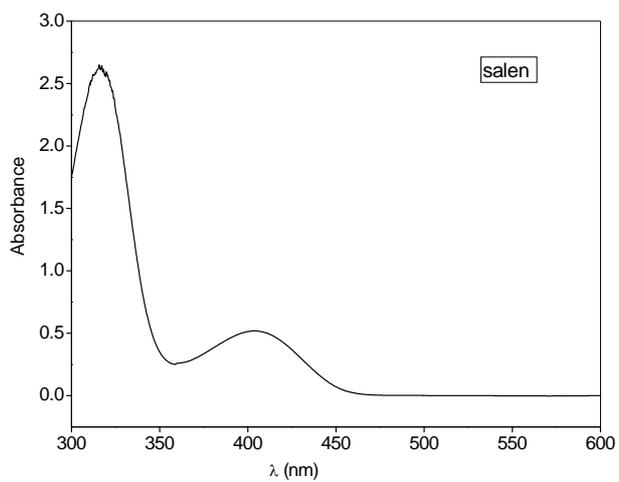


Figure I.exp : Spectres UV-visibles des ligands

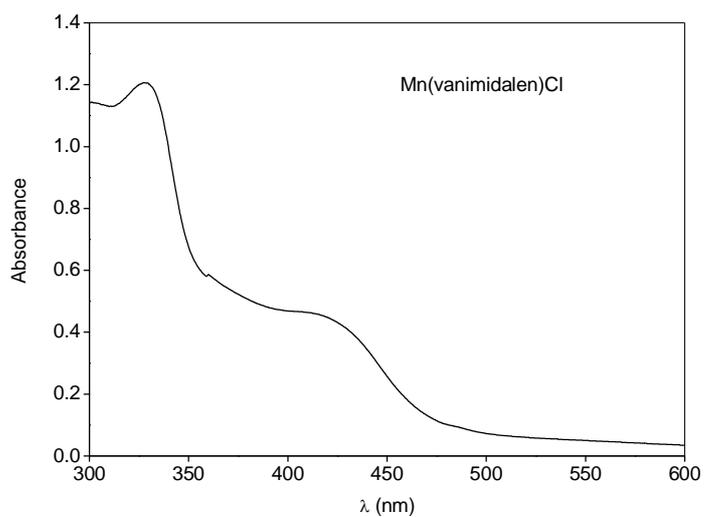
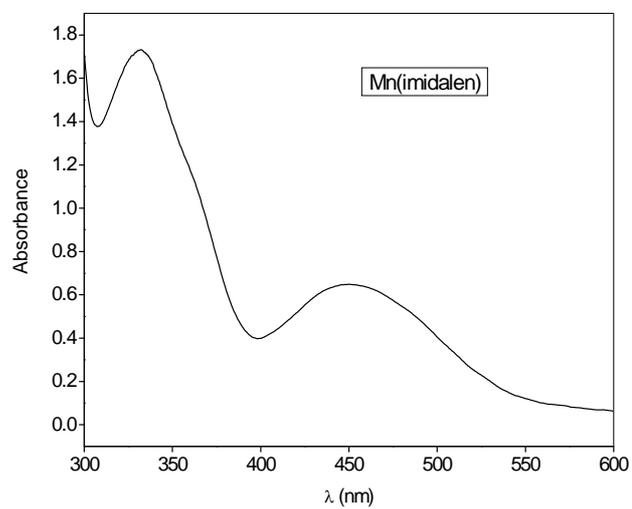
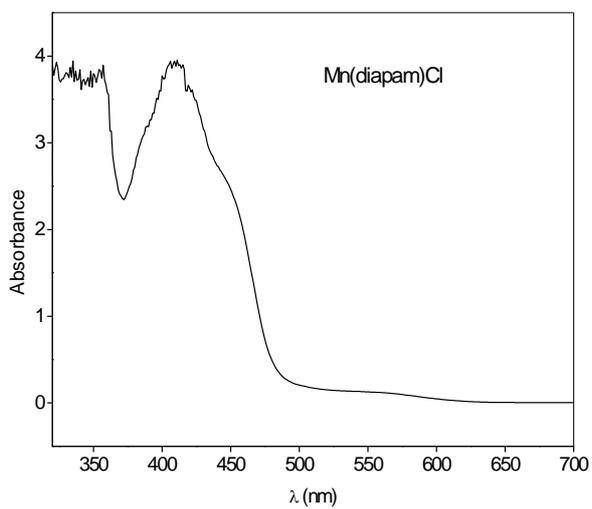
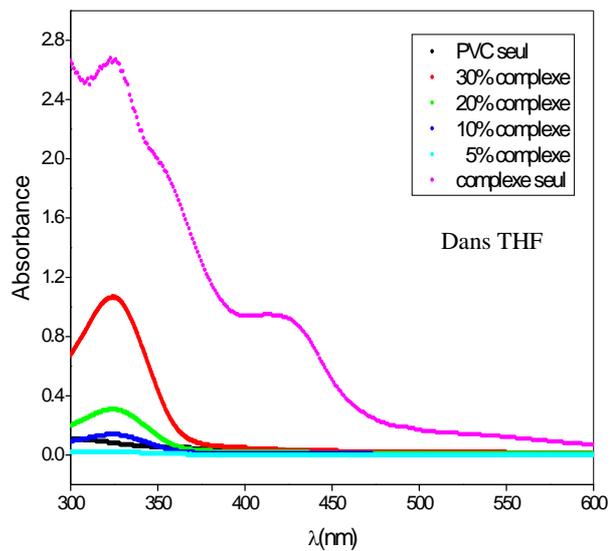
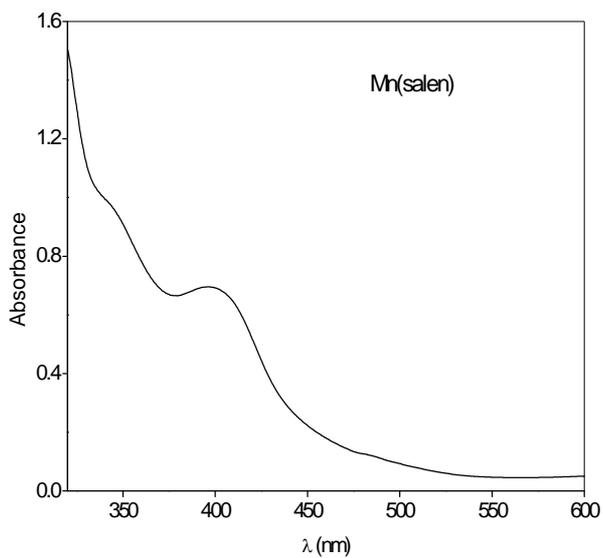


Fig. II.exp: Spectres UV-visibles des complexes.

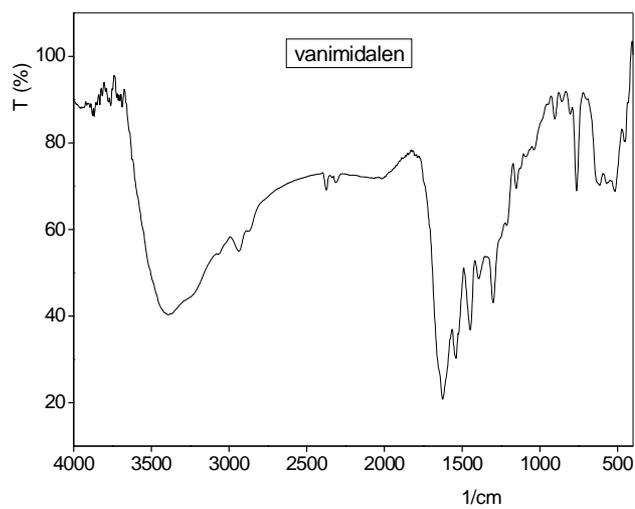
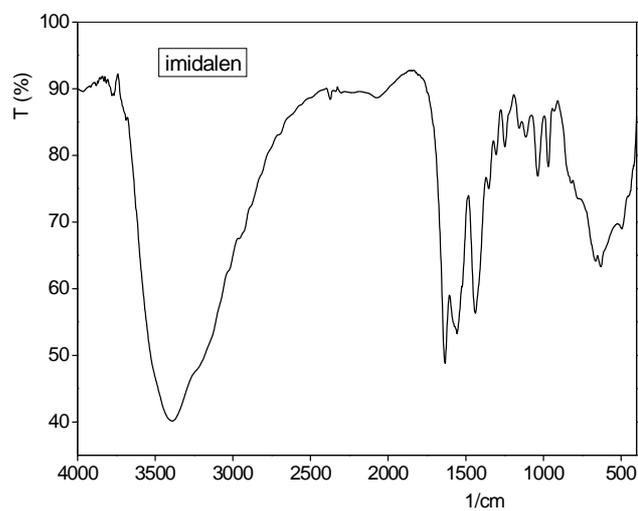
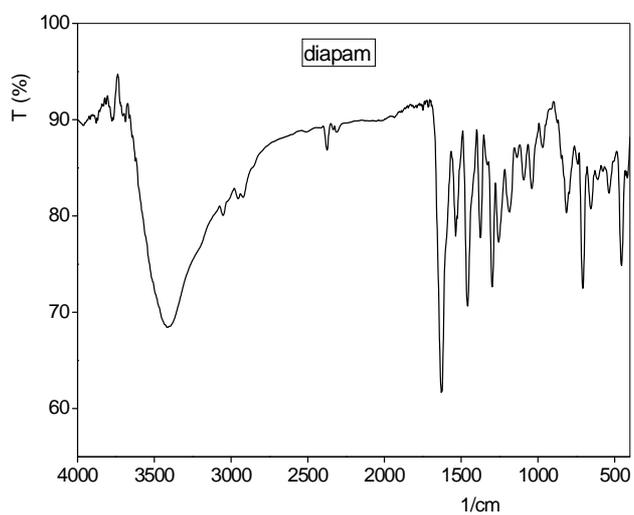
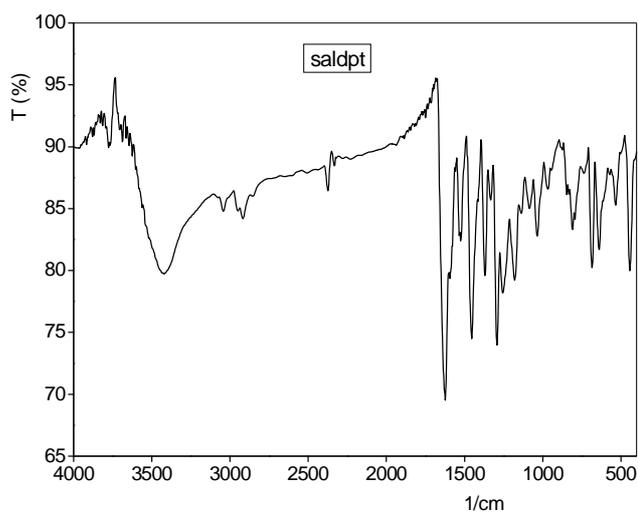
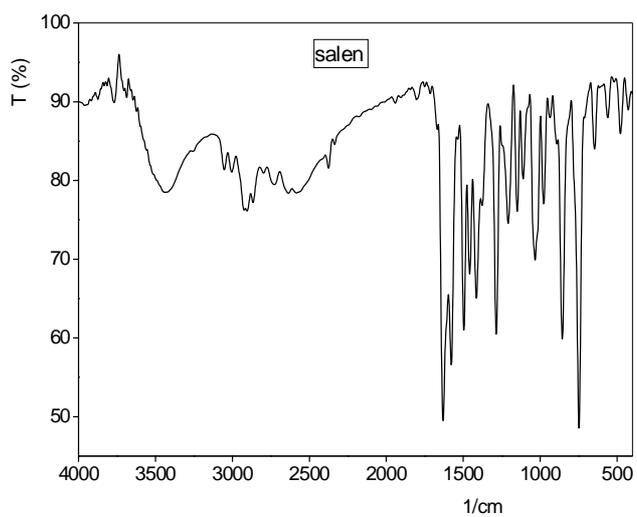


Figure III.exp: Spectres IR des ligands

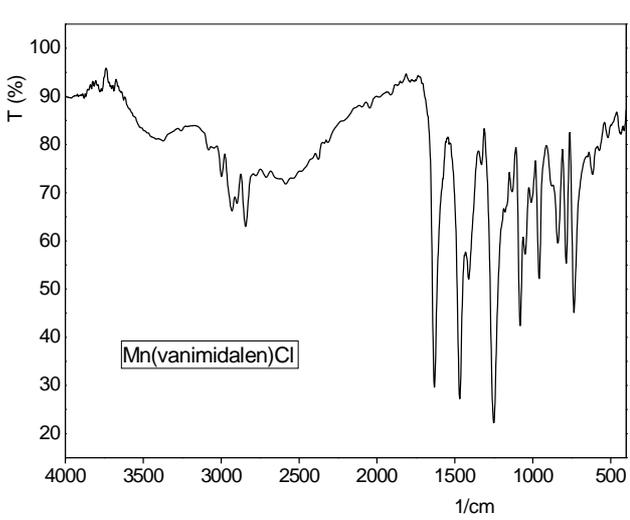
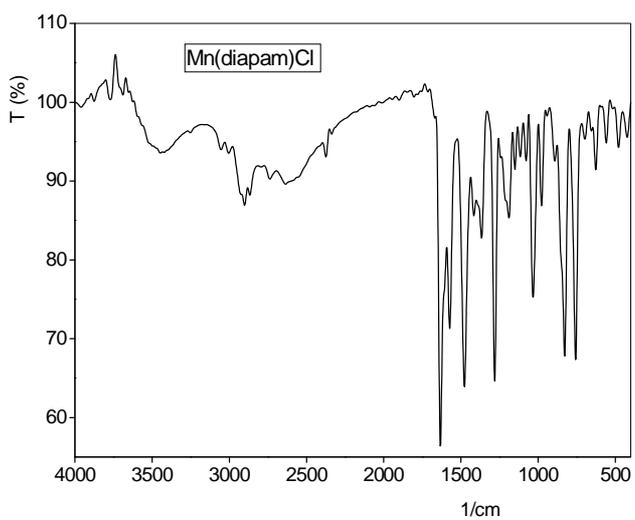
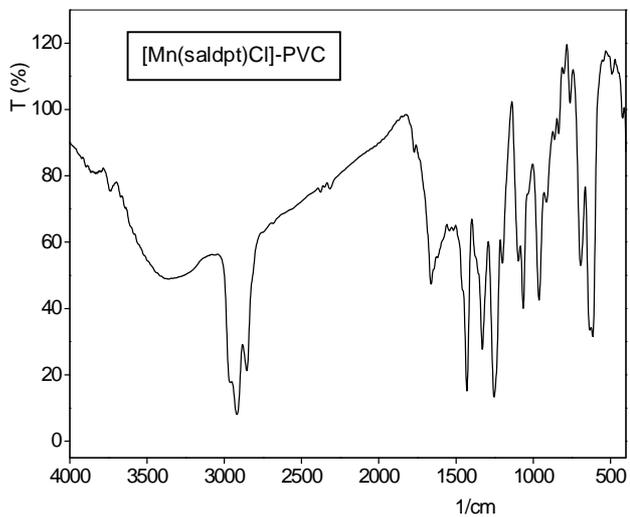
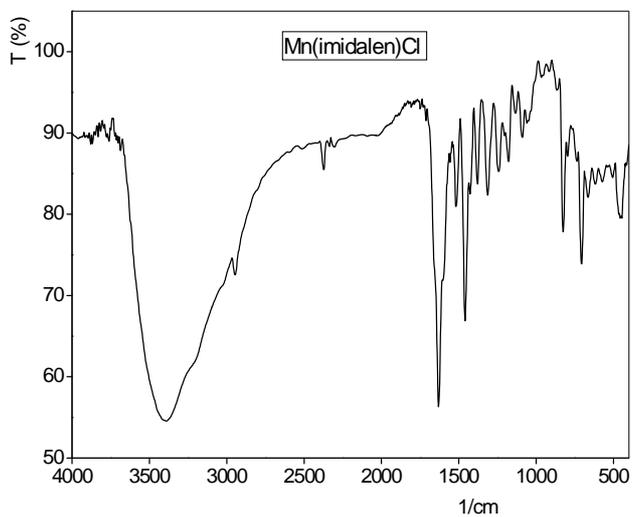
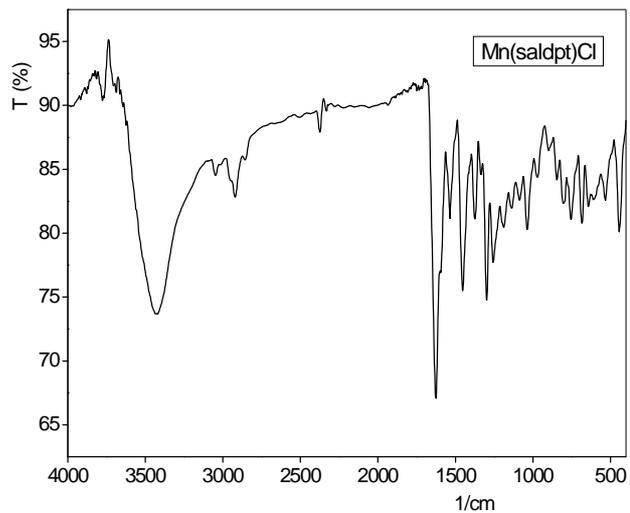
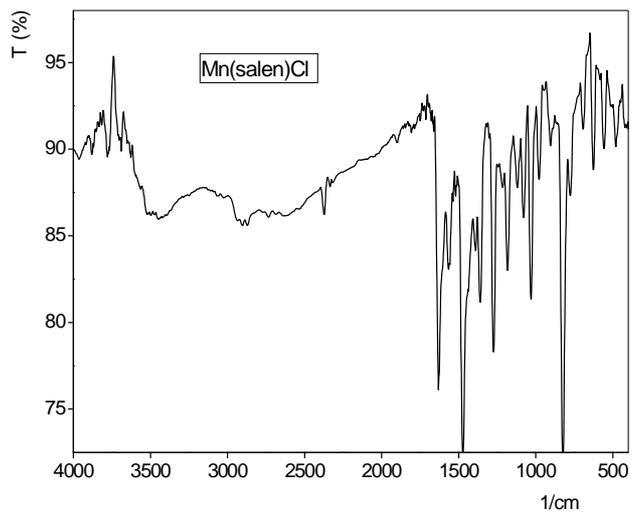


Figure IV.exp: Spectres IR des complexes

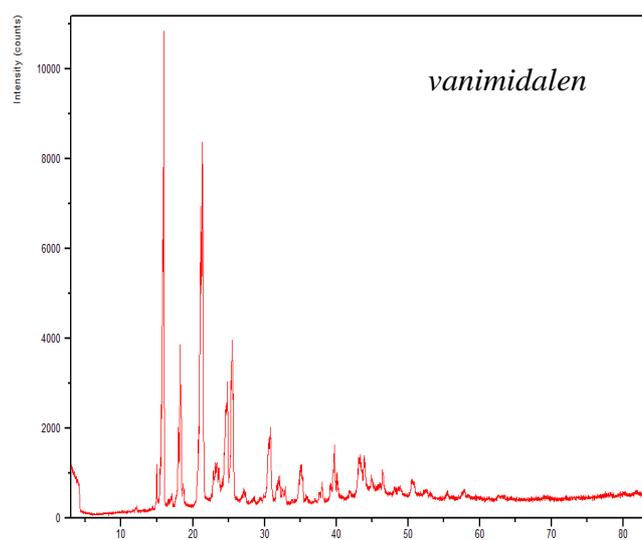
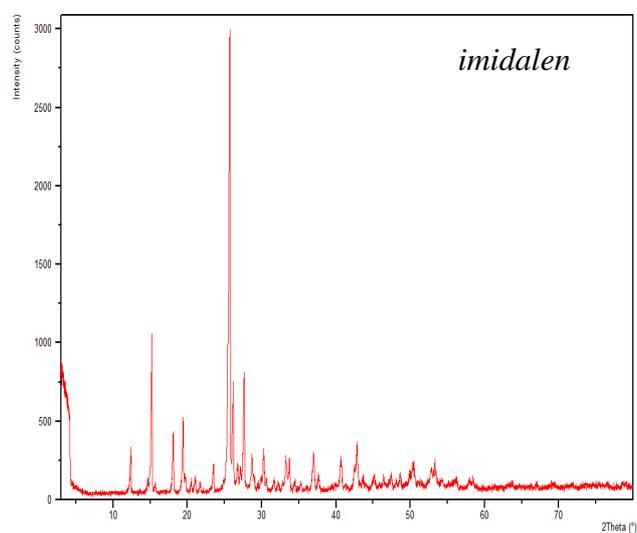
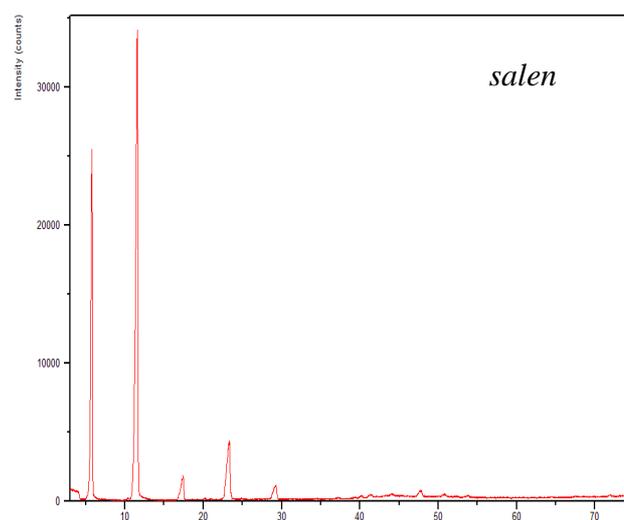


Figure V.exp: Diffractogrammes sur poudres des ligands

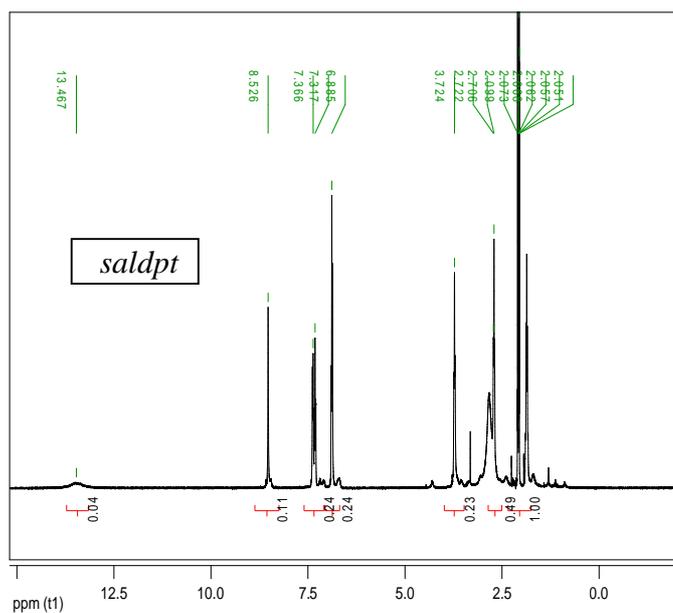
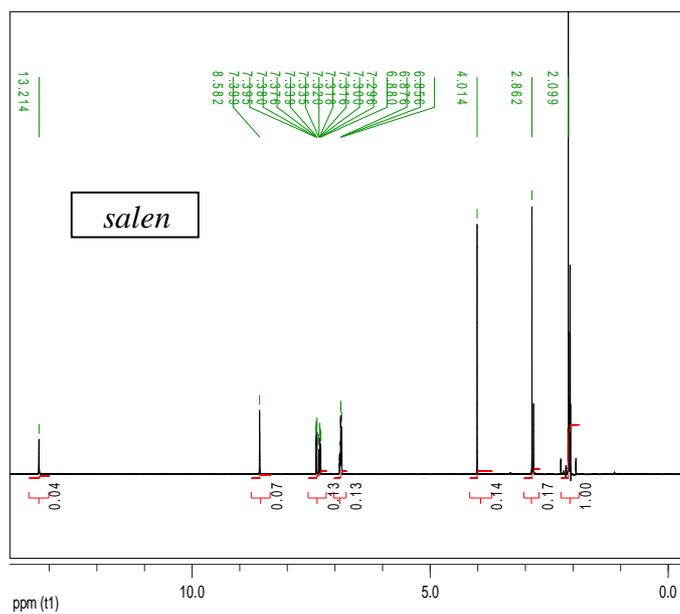


Figure VI.exp: Spectres RMN  $^1\text{H}$  (enregistrés dans le DMSO  $d_6$ ).

## **I.4. Électrochimie**

### *I.4.1. Solvants et électrolytes*

L'acétonitrile (CH<sub>3</sub>CN ou ACN), produit Sigma-Aldrich de qualité HPLC (grade S, [H<sub>2</sub>O] ≤ 100 ppm) et le carbonate de propylène (PC), un produit Acros Organics, sont utilisés sans purification préalable.

L'électrolyte support le Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, (produits Fluka) est séché pendant 48 heures à 80°C, puis conservés dans le dessiccateur. Les solutions électrolytiques (0,1 M) sont toujours préparées au moment de leur utilisation.

Le 1-méthylimidazole et l'anhydride benzoïque sont des produits commerciaux d'origine Aldrich, et sont utilisés sans purifications préalable.

### *I.4.2. Appareillage*

L'appareillage est constitué d'un ensemble potentiostat/galvanostat EG&G Princeton Applied Research (model 263A) associé au logiciel M270 Electrochemical Analysis. Le système conventionnel à trois électrodes est utilisé pour l'enregistrement des courbes de voltamétrie cyclique. L'électrode de référence, Ag/AgCl, est constituée d'un fil d'argent plongé dans une solution saturée en KCl et d'un pont contenant la solution électrolytique. Les valeurs de potentiels mesurées peuvent être converties par rapport à ENH en ajoutant 0,220 V. La contre électrode est un fil de platine alors que l'électrode de travail est un disque de carbone vitreux (3 mm de diamètre) L'électrode de carbone vitreux est polie par frottement sur un disque en papier abrasif *SIC-paper # 4000* (Struers), en rotation sur une polisseuse *LaboPol* (Struers).

L'enregistrement des voltampérogrammes est effectué à température ambiante (~ 20°C) après barbotage d'azote pendant 5 minutes pour désaérer la solution, ou après barbotage d'oxygène pur pendant 5 minutes pour les études catalytiques selon le modèle du cytochrome P450.

## **II. La microélectrode**

### **II.1. Préparation de la montmorillonite modifiée**

La montmorillonite utilisée pour la conception de la microélectrode est est à l'origine une bentonite brute de en provenance Maghnia (Algérie) qui a été purifiée au laboratoire.

Le matériau composite montmorillonite/complexe a été préparé comme suit: les ions Mn<sup>2+</sup>, provenant d'une solution d'acétate de manganèse tétrahydraté, sont incorporés dans la

montmorillonite, par échange cationique avec les ions sodium interfoliaires. Au bout de 24 heures d'agitation à température ambiante, la suspension est filtrée et le solide obtenu est lavé au méthanol puis séché à 50 °C. Une quantité adéquate de ce solide est ensuite dispersée dans une solution de méthanol contenant le ligand précédemment préparé et du chlorure de lithium afin de fixer le chlorure et d'éjecter l'acétate. Après agitation et reflux à l'air pendant 24 heures, le solide brun récupéré par filtration est lavé plusieurs fois au méthanol. Cette dernière opération est nécessaire puisqu'elle nous permet d'évacuer toutes traces de complexes adsorbés à la surface externe de l'argile et ne garder que les particules situées dans l'espace interfoliaire ou sur les bordures des feuillets.

## II.2. Spectroscopies

*II.2.1. La spectrophotométrie UV-visible :* Les spectres d'absorption UV-visible ont été réalisés dans le méthanol sur un spectromètre Shimadzu 1605 UV-Vis, dans la gamme des longueurs d'ondes allant de 320 à 600 ou 700 nm de l'école nationale supérieure de chimie (ENSC de Rennes, France).

Les solutions des différents lavages du matériau sont considérées exemptes de complexe lorsque disparaît sa bande d'absorption lors du dosage UV-visible. Ce résultat est atteint au bout du 6<sup>ième</sup> lavage.

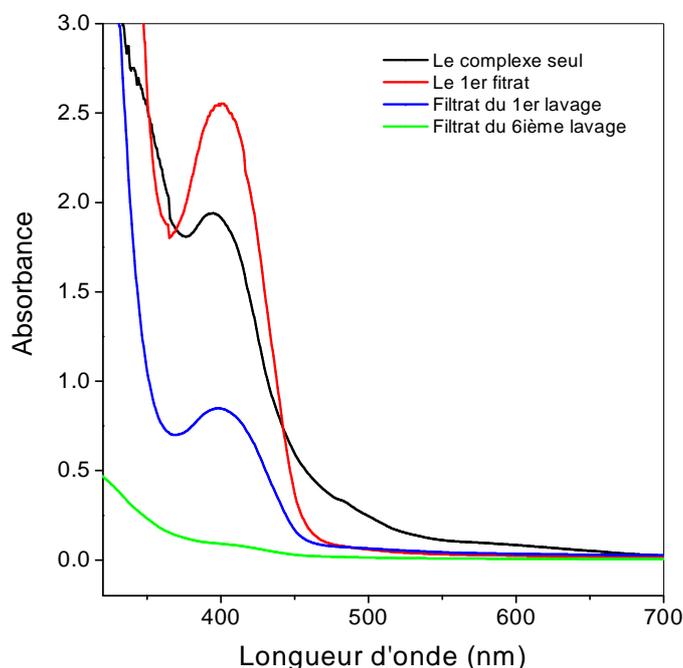


Figure VII. exp : Spectres électroniques des solutions de lavages du matériau montmorillonite-Mn(salen)Cl obtenus dans le méthanol.

II.2.2. *La Diffraction des rayons X*: Les données cristallographiques sur la montmorillonite sodique et sur le matériau montmorillonite-complexe ont été obtenues à l'aide d'un diffractomètre Siemens D500 à géométrie Bragg-Brentano, utilisant une radiation monochromatique ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) avec sélection de la raie  $K\alpha$  et un faisceau incident monochromateur à cristal de germanium incurvé. Les échantillons ont été analysés à la température ambiante, sur la plage angulaire allant de  $1.5$  à  $20.01^\circ$  ( $2\theta$ ) avec un pas de  $0,03^\circ$  et des temps de comptage de 15 et 20s par étape pour la montmorillonite sodique et la montmorillonite-complexe respectivement. Le traitement des données est réalisé à l'aide du programme *Socobim fitting* du logiciel DIFFRAC<sup>plus</sup> fourni par Bruker AXS (université de Rennes1).

II.2.3. *La spectroscopie d'absorption IR-TF*: Les spectres IR ont été tracés sur un spectromètre Equinox 55 Bruker de l'université de Rennes1. Ils ont été enregistrés à partir d'échantillons solides à environ 2 % en masse dans une pastille de KBr avec une résolution de  $4\text{cm}^{-1}$  et 32 coups.

II.2.4. *La spectroscopie d'absorption atomique SAA*: Le dosage du manganèse dans l'argile est effectué en utilisant un spectrophotomètre Varian Modèle SpectAA-10 plus de l'ENSC de Rennes.

Une solution étalon est préparée par dissolution de 0,1801 g de chlorure de manganèse tétrahydraté ( $\text{MnCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ ) dans 1 litre de solution d'acide nitrique 0,2N, soit 50 mg de manganèse par litre. La droite d'étalonnage est obtenue pour des concentrations de manganèse variant de 1 à 5 mg/l. Parallèlement, 20 mg de matériau (argile-complexe) sont dispersés dans 10 ml d'une solution de  $\text{HNO}_3$  (0,2N). Le mélange est chauffé à  $100^\circ\text{C}$  sous agitation magnétique pendant 30 minutes, le temps de décomplexer le manganèse et l'éjecter hors de l'argile. Le volume récupéré lors de la filtration est ajusté à 100 ml.

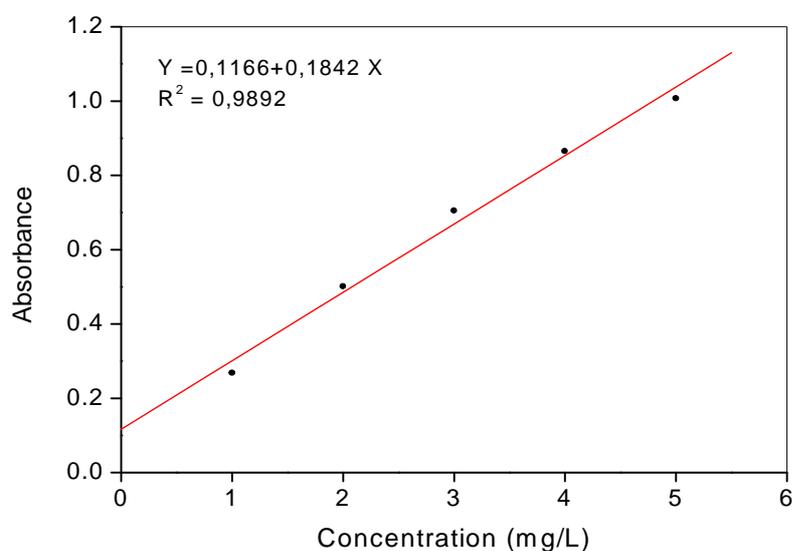


Figure X.exp: Étalonage du spectrophotomètre par une solution de  $\text{Mn}^{2+}$ .

### II.3. Électrochimie sur la MEC

L'étude par voltampérométrie du matériau montmorillonite-Mn(salen)Cl a été réalisée sur une microélectrode à cavité (MEC) de dimension 50  $\mu\text{m}$  de diamètre et 17  $\mu\text{m}$  de profondeur. Le nettoyage de la microélectrode à cavité est réalisé comme suit: elle est plongée successivement dans trois solutions :  $\text{HNO}_3$  (1N),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (20 Vol.) et  $\text{H}_2\text{O}$  distillée, ces solutions sont à leur tour placées dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes. Le remplissage de la microcavité est ensuite réalisé en écrasant la tête de l'électrode sur le matériau à étudier, préalablement réduit en poudre et imbibé de la solution électrolytique. Enfin, la MEC est rincée à l'acétonitrile avant son utilisation.

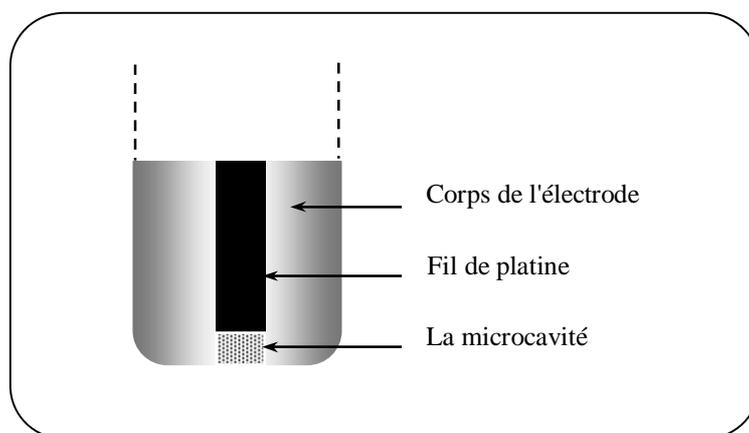


Figure XI.exp: Représentation de la tête de la microelectrode à cavité utilisée.

### III. Cristallographie du complexe [Mn(salen) cyanophénolate]

Le travail a été entamé à l'université de Rennes1 et achevé à l'université de Constantine1. Les données ont été recueillies avec un diffractomètre APEX2 (Bruker, 2006); le logiciel SHELXS97 (Sheldrick, 2008) a servi pour la résolution, les logiciels SHELXL97 (Sheldrick, 2008) et ORTEP-III (Burnett & Johnson, 1996) pour le raffinement de la structure.

## ملخص

في هذا العمل، تحصلنا على معقدات ذات قاعدة شيف، ودرسنا سلوكها الكهروكيميائية. تم أيضا إعداد أقطاب معدلة من قبل تجميد هذه المعقدات على المصفوفات العضوية (البوليمرات) ومصفوفة غير العضوية الطينية (مونوريلونيت من مغنية). هذه المادة الأخيرة مدرج فيها معقد المنغنيز (سالين) كانت موضوعا لدراسة كهروكيميائية باستعمال ميكروقطب ذات التجويف، الأمر الذي سمح لنا بالتأكد على أن تجميد الحافز يقلل من تكوين الأنواع الغير نشيطة حفازا. وبالإضافة إلى ذلك، تم عزل معقد جديد للمنغنيز ذو قاعدة شيف رباعية الأسنان وتم تعيين هيكلها بواسطة علم البلورات.

**كلمات مفتاحية:** قواعد شيف، معقدات المعادن الانتقالية، الحفز الكهروكيميائي، المحاكاة البيولوجية، القطب المعدل، الأفولتميتري الحلقي.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons synthétisés des complexes bases de Schiff et étudié leurs comportements électrochimiques. Aussi, des électrodes modifiées sont préparées par immobilisation des complexes sur des matrices organique (polymères) et sur une matrice minérale (montmorillonite de Maghnia). Ce dernier matériau incorporé par le complexe Mn(salen) a fait l'objet d'une étude électrochimique sur une microélectrode à cavité, ce qui nous a permis de confirmer que l'immobilisation du catalyseur réduit la formation des espèces catalytiquement inactives. Par ailleurs, un nouveau complexe Mn-base de Schiff tétradentate a été isolé et sa structure déterminée par cristallographie.

**Mots clés:** Bases de Schiff, Complexes de métaux de transition, Catalyse électrochimique, Biomimétique, Électrode modifiée, Voltamétrie cyclique.

## Abstract

In this work, we have synthesized Schiff base complexes and studied their electrochemical behavior. Also, modified electrodes are prepared by immobilization of the complex on organic matrices (polymers) and an inorganic matrix (montmorillonite of Maghnia). This material incorporated with the complex Mn (salen) has been the subject of an electrochemical study using a cavity microelectrode, which allowed us to confirm that the immobilization of the catalyst reduces the formation of catalytically inactive species. In addition, a new complex of Mn-tetradentate Schiff base was isolated and its structure determined by crystallography.

**Key words:** Schiff bases, complexes of transition metals, electrochemical catalysis, Biomimetic, modified electrode, cyclic voltammetry.