

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة فرحات عباس
UNIVERSITE FERHAT ABBAS
SETIF
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR

THESE

Présentée au

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Par

Kamel OUARI

Pour l'obtention du diplôme de

Doctorat d'Etat

Intitulé

**SYNTHESE DE LIGANDS BASE DE SCHIFF NON SYMETRIQUES
ET OBTENTION DE COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION.
-PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES APPLIQUEES AU MODELE
CYTOCHROME P450-**

Soutenue le 18/12/2008 devant la commission d'examen :

Président :	Dr. D. BENACHOUR	Professeur	Université Ferhat Abbas, Sétif
Examineurs :	Dr. A. MOUSSER	Professeur	Université Mentouri, Constantine
	Dr. A. GOUASMIA	Professeur	Université Larbi Tebbessi Tebbessa
	Dr. S. KERAGHEL	Maître de Conférences	Université Ferhat Abbas, Sétif
Directeur de Thèse	Dr. A. OURARI	Professeur	Université Ferhat Abbas, Sétif

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Électrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Rédox (LEIMCR), Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Département de Génie des Procédés de l'Université Ferhat ABBAS sous la direction du Professeur Ali OURARI. Je tiens à lui exprimer tout d'abord mes remerciements les plus vifs pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de m'encadrer depuis le Magister, il a su me faire découvrir et apprécier le monde fascinant de la chimie organique et biomimétique grâce à son enthousiasme et sa curiosité permanente. Je le remercie également pour sa grande disponibilité, pour la patience et pour le soutien inestimable qu'il a su m'apporter au cours de ces années.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail les Professeurs D. BENACHOUR, A. MOUSSER, A. GOUASMIA et le Docteur S. KERAGHEL.

Que Monsieur le Professeur Jean WEISS du Laboratoire de Chimie des Ligands à Architecture Contrôlée (CLAC) de l'Institut de Chimie, CNRS-ULP de Strasbourg trouve ici ma reconnaissance la plus sincère d'abord en m'accueillant à plusieurs reprises dans son laboratoire et pour le soutien pécuniaire qu'il m'a apporté pour les différentes analyses effectuées en dehors de son laboratoire. Je ne saurais oublier de remercier les Docteurs Jennifer WEISS, Mattieu KOEPF, Gregory POGNON, du même laboratoire, pour les discussions fructueuses qu'on a eues au cours de mes séjours à Strasbourg.

J'exprime de vifs remerciements au Professeur William DURFEE (Bill) de la Buffalo state college, New York, sans ses techniques et ses conseils je n'aurais pu préparer mes monocristaux.

Je remercie tous mes collègues et amis qui ont contribué par leur soutien moral, leur disponibilité et leurs conseils à l'aboutissement de ce travail, tout au long de cette thèse.

Enfin, aux personnes qui me sont proches.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE

I. INTRODUCTION AUX COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION – BASES DE SCHIFF

I.1. Introduction.....	3
I.2. Quelques modèles d'enzymes catalyseurs des réactions d'oxydation.....	3
I.2.1. Le cytochrome P450.....	5
I.2.1.1. Cycle catalytique du cytochrome P450.....	6
I.2.1.2 Réactions d'oxydation catalysées par le cytochrome P450.....	7
I.2.2. La cytochrome c oxydase.....	7
I.2.2.1. Structure de la cytochrome c oxydase.....	8
I.2.2.2. Cycle catalytique de la cytochrome c oxydase.....	8
I.3. Conception de modèles du site actif.....	9
I.4. Source d'atomes d'oxygène.....	11
I.4.1. Systèmes catalytiques utilisant des espèces chimiques comme donneurs d'atomes d'oxygène	11
I.4.1.1. La catalyse homogène.....	11
a) L'iodosobenzène (PhIO).....	11
b) L'hydroperoxyde de t-butyle (TBHP).....	14
c) L'hypochlorite de sodium (NaOCl)	16
I.4.1.2. La catalyse supportée	18
a) Supports minéraux	18
b) Supports organiques - polymères	20
i) Immobilisation d'un catalyseur par échange d'ions ou par complexation	20
ii) Immobilisation d'un catalyseur par création d'une liaison covalente.....	21
I.4.2. Systèmes catalytiques utilisant l'oxygène moléculaire comme source d'atomes d'oxygène.....	24
I.4.2.1. La catalyse non supportée.....	24
I.4.2.2. La catalyse supportée.....	29
I.5. Complexes métal-bases de Schiff symétriques et non symétriques.....	33
I.5.1. Cobalt base de Schiff	33
I.5.2. Oxydation et époxydation électrocatalytiques par l'oxygène moléculaire en utilisant les complexes de manganèse base de Schiff...	34
I.5.3. Oxydation du cyclohexène à la surface d'un support mésoporeux contenant un complexe de manganèse base de Schiff.....	36
I.5.4. Complexes d'oxovanadium base de Schiff tétradentates comme catalyseurs sélectifs dans l'oxydation des oléfines.....	37
I.5.5. activité catalytique des complexes de cobalt bases de Schiff.....	38
I.6. Les complexes de métaux- bases de Schiff et les supramolécules.....	40
I.7. Conclusion 1.....	44

II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COMPLEXES BASES DE SCHIFF TETRADENTATES NON-SYMETRIQUES

II.1. Définition de la base de Schiff.....	45
II.2. Généralités et historique sur les bases de Schiff.....	48
II.3. Rappels sur la synthèse des complexes métaux de transition bases de Schiff...	49
II.4. Synthèse des ligands bases de Schiff tétradentate non symétriques et leurs complexes.....	53
II.4.1. Mesures physiques.....	53
II.4.1.1. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	53
II.4.1.2. L'Infra Rouge (IR).....	53
II.4.1.3. L'Ultraviolet - Visible (UV/Vis).....	53
II.4.1.4. La Spectrométrie de Masse (SM).....	54
II.4.1.5. La microanalyse.....	54
II.4.2. Synthèse des ligands.....	54
II.4.2.1. Synthèse des ligands pontés au phénol.....	54
II.4.2.2. Synthèse du ligand ponté à la pyridine.....	55
II.4.3. Synthèse des complexes.....	56
II.5. Caractérisations spectrales et identification des structures.....	59
II.5.1. Analyse par IR.....	59
II.5.2. Analyse par UV/Vis.....	60
II.5.3. Analyses élémentaires.....	62
II.5.4. Analyse par SM.....	63
II.5.5. Analyse par RMN ¹ H.....	64
II.5.5.1. RMN ¹ H - ¹ H-COSY.....	66
II.5.5.2. RMN ¹ H - ¹ H-ROESY.....	70
II.6. Conclusion 2.....	71

III. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES METAL-BASE DE SCHIFF

III.1. Principe.....	76
III.2. Description des conditions opératoires.....	76
III.2.1. Dispositifs expérimentaux.....	76
III.2.2. Techniques opératoires.....	77
III.2.2.1. Solvant.....	77
III.2.2.2. L'électrolyte support.....	78
III.2.3. Conditions opératoires générales.....	78
III.2.4. Comportement électrochimique du DMF.....	79
III.2.4.1. Avant désaération.....	79
III.2.4.2. Après désaération : domaine d'électroactivité.....	79
III.2.5. Comportement électrochimique du ferrocène dans le DMF.....	80

III.3. Comportement électrochimique des ligands H_2L^1, H_2L^2 et H_2L^3.....	81
III.3.1. Ligand H_2L^1.....	81
III.3.2. Ligand H_2L^2.....	82
III.3.3. Ligand H_2L^3.....	83
III.4. Comportement électrochimique des complexes métal bases de Schiff.....	84
III.4.1. Complexes fer base de Schiff de la série1.....	85
III.4.1.1. Complexe $Fe(III)CIL^1$.....	85
a) Evolution des potentiels.....	86
b) Evolution des courants.....	87
c) Effet de l'interaction entre le Ferrocène et le complexe.....	88
III.4.1.2. Complexe $Fe(III)CIL^2$.....	89
a) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics.....	91
b) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant.....	91
c) Effet du Ferrocène sur le complexe $Fe(III)CIL^2$	92
III.4.2. Complexes cobalt base de Schiff de la série2.....	92
III.4.2.1. Complexe $Co(II)L^1$.....	93
a) Evolution des potentiels.....	94
b) Evolution des courants.....	94
c) Influence du Ferrocène sur $Co(II)L^1$	95
III.4.2.2. Complexe $Co(II)L^2$.....	96
a) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics.....	98
b) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant.....	98
c) Effet du Ferrocène sur le complexe $Co(II)L^2$	99
III.5. Conclusion 3.....	100

IV. REACTIVITE DES COMPLEXES BASES DE SCHIFF VIS-A-VIS DE L'OXYGENE MOLECULAIRE

IV.1. Introduction.....	101
IV.2. Etude des propriétés électrocatalytiques.....	101
IV.3. Etude des complexes dans les conditions de la catalyse homogène.....	104
IV.3.1. Sous atmosphère d'azote	104
IV.3.1.1 Complexes	104
IV.3.1.2. Complexes avec le 1-méthylimidazole (Me-im).....	105
IV.3.2. Interaction avec l'oxygène moléculaire.....	107
IV.3.2.1. Complexes sans le 1-méthylimidazole.....	108
IV.3.2.2. En présence du 1-méthylimidazole.....	108
IV.3.2.3. En présence du 1-méthylimidazole et de l'anhydride benzoïque	111
IV.4. Evolution des courbes de courants de pic cathodique.....	113
IV.4.1. Effet de la base axiale.....	115
IV.4.2. Effet de l'anhydride benzoïque en présence du 1-méthylimidazole	115
IV.5. Efficacité du catalyseur.....	116
IV.6. Stabilité du catalyseur.....	116
IV.7. Conclusion 4.....	117

V. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPLEXE $Zn(II)L^3$

V.1. Méthode de caractérisation des complexes à l'état cristallin.....	119
V.2. Etude cristallographique du complexes $Zn(II)L^3$	120
V.2.1. Introduction.....	120
V.2.2. Enregistrement des intensités.....	120
V.2.3. Résolution et affinement de la structure.....	121
V.3. Description de la structure cristalline du complexe $Zn(II)L^3$	121
V.3.1. Description structurale.....	121
V.3.2. Polyèdre de coordination.....	124
V.3.3. Géométrie du complexe.....	125
V.3.4. Réseau cristallin du complexe.....	126
V.4. Etude comparative de $Zn(II)L^3$ avec deux structures similaires.....	128
V.4.1. Complexe symétrique dibromé.....	129
V.4.2. Complexe asymétrique.....	130
V.5. Comportement électrochimique du complexe $Zn(II)L^3$	133
V.5.1. En présence de $HClO_4$	134
V.5.2. En présence de CH_3I	135
V.6. Conclusion 5.....	136
V.7. Annexe (Données cristallographiques).....	137
Conclusion générale.....	143
Références bibliographiques.....	145

INTRODUCTION GENERALE

La synthèse des complexes métaux de transition constitue un thème de recherche d'actualité qui ne cesse d'attirer de nombreuses équipes de recherche à travers le monde, que ce soit sur le plan universitaire ou industriel. Cela peut être associé essentiellement à l'importance et à la diversité des applications de ce type de composés constituant une interface entre deux chimies souvent antagonistes, la chimie minérale et la chimie organique à partir desquelles nous avons vu naître une nouvelle chimie qui est la chimie de coordination. Ainsi, il nous paraît utile de souligner le fait que la stratégie à adopter lors de la mise en œuvre d'une telle recherche devra s'appuyer principalement sur la structure du ligand, la nature du métal à utiliser ainsi que de l'application que nous voulons lui donner ultérieurement.

Dans ce travail, nous nous proposons de développer la synthèse des complexes de bases de Schiff présentant une dissymétrie dans leur structure du fait qu'ils soient moins étudiés que leurs homologues géométriquement symétriques. Ainsi de nouvelles structures de complexes non symétriques ont été préparées à partir des diamines phénoliques ou pyridiniques et du salicylaldéhyde et ses dérivés. L'objectif d'augmenter la robustesse de ces complexes vis-à-vis des réactions d'oxydation, entre autres celles de l'époxydation, fait recours aux dérivés salicylaldéhydes essentiellement halogénés dans des positions judicieusement choisies.

Notons que ces composés, complexes bases de Schiff, présentent un large spectre d'applications à commencer par la catalyse, l'électrocatalyse, le magnétisme, la fluorescence, l'analyse et la détection dans les domaines des capteurs et biocapteurs utilisant la technique électrochimique.

Quant aux applications mises en œuvre au cours de la réalisation de ce travail, nous avons tenté d'étudier par voltampérométrie cyclique l'affinité de l'oxygène moléculaire vis-à-vis de certains complexes notamment ceux du fer, du manganèse et du cobalt en vue d'évaluer leur efficacité dans les réactions d'époxydation d'oléfines ou de l'oxydation des hydrocarbures saturés. A ce niveau, il nous paraît important de noter que le choix de l'oxygène moléculaire, comme donneur d'atomes d'oxygène, et des catalyseurs de type complexes de bases de Schiff non symétriques impliquant une préparation simple et aisée.

Au cours de la réalisation du présent travail, nous avons réussi également à préparer de nouveaux monocristaux que ce soit pour les ligands ou les complexes.

Par ailleurs, l'élucidation des configurations spatiales de ces complexes catalyseurs a comme objet la connaissance de l'arrangement des atomes dans l'espace en vue de faciliter les explications liées aux mécanismes réactionnels mis en jeu au cours des réactions d'oxydation ou d'époxydation. Cela faciliterait l'imagination de l'approche de la structure du catalyseur de celle du substrat candidat à subir la réaction chimique désirée.

Ce travail est alors présenté en cinq chapitres. Le premier expose de façon non exhaustive les travaux réalisés dans le domaine de la synthèse des complexes de bases de Schiff tétradentates symétriques et asymétriques ainsi que les applications qui leurs sont associées.

Le deuxième chapitre est consacré à l'identification et la caractérisation des ligands et complexes de bases de Schiff synthétisés, en s'appuyant sur les diverses techniques d'analyses physico-chimiques usuellement utilisées.

Quant au troisième chapitre, il décrit l'étude du comportement et des caractéristiques électrochimiques des ligands et complexes préparés.

Le quatrième chapitre expose plutôt l'étude des réactions d'oxydation ou d'époxydation appliquées à l'électrocatalyse d'oxydation biomimétique selon le modèle du cytochrome P-450.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre est consacré à la partie décrivant la préparation d'un monocristal d'un des complexes déjà synthétisé ainsi que son étude cristallographique par diffraction de rayons-X sur monocristal.

I. INTRODUCTION AUX COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION – BASES DE SCHIFF

I.1. INTRODUCTION

L'activité électrocatalytique de l'oxygène moléculaire vis-à-vis de l'oxydation d'hydrocarbures constitue un intérêt considérable pour la recherche de nos jours.

La plupart des organismes vivants font intervenir des réactions d'oxydation dans leurs processus naturels pour élaborer la source d'énergie dont leurs cellules ont besoin. Les enzymes sont les catalyseurs potentiels de ces réactions d'oxydation, ils assurent une tâche de véritables machines à oxyder.

Cette réaction de réduction de l'oxygène attire l'attention des chimistes à cause de sa grande efficacité et sélectivité. Aucune espèce partiellement réduite de l'oxygène et très toxique pour les cellules (radical hydroxyle, ion superoxyde, peroxyde d'hydrogène) n'est libérée. Par ailleurs cette réduction s'effectue avec une faible surtension (moins de 0.3V, à comparer avec les surtensions d'au moins 1V que l'on rencontre couramment quand on réduit le dioxygène par des méthodes électrochimiques).

L'étude des molécules modèles des sites actifs d'enzymes reste encore d'actualité parce que les modèles fonctionnels qui existent à l'heure actuelle n'offrent pas encore d'aussi bonnes performances que l'enzyme. Les nouveaux modèles réalisés permettent d'affiner la compréhension du fonctionnement de l'enzyme, qui reste encore à bien des égards mystérieux.

Une approche bibliographique de ces molécules modèles d'enzymes est indispensables pour une meilleure compréhension du principe sur lequel repose l'utilisation de ces catalyseurs.

I.2. QUELQUES MODELES D'ENZYMES CATALYSEURS DES REACTIONS D'OXYDATION

Les chimistes réalisent depuis les années 1970 des modèles du site actif de l'enzyme, souvent inspirés par la structure du système naturel : modèles biomimétiques, parmi ces modèles, nous pouvons citer les systèmes porphyriniques qui sont d'une grande importance.

Les porphyrines constituent une classe remarquable de composés que l'on peut

considérer comme dérivant de la soudure de quatre unités pyrroliques par quatre ponts méthine.

La caractéristique la plus frappante des porphyrines réside dans leur aptitude à former des chélates avec de nombreux ions métalliques. Le métal étant maintenu solidement entre les quatre atomes d'azote du système qui est plan.

Ci-dessous nous représentons trois exemples illustrant la structure de la porphyrine la plus simple (porphine) ainsi que les complexes ferreux de la porphine, principale constituant de l'hémoglobine dans le sang, et le complexe de magnésium constituant la chlorophylle (Figures 1,2,3)

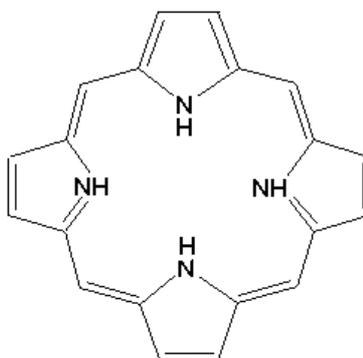


Figure 1. Structure de la porphine (unité de la porphyrine)

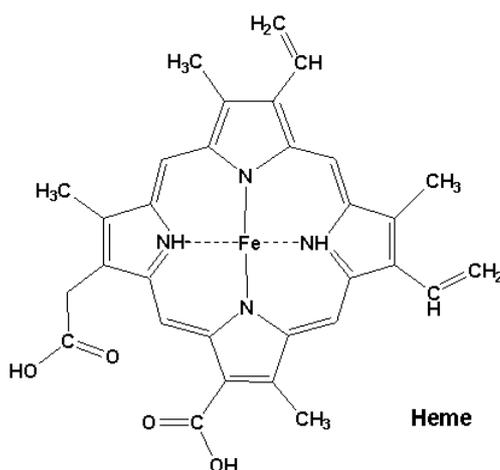


Figure 2. Structure de l'hème constituant l'hémoglobine.

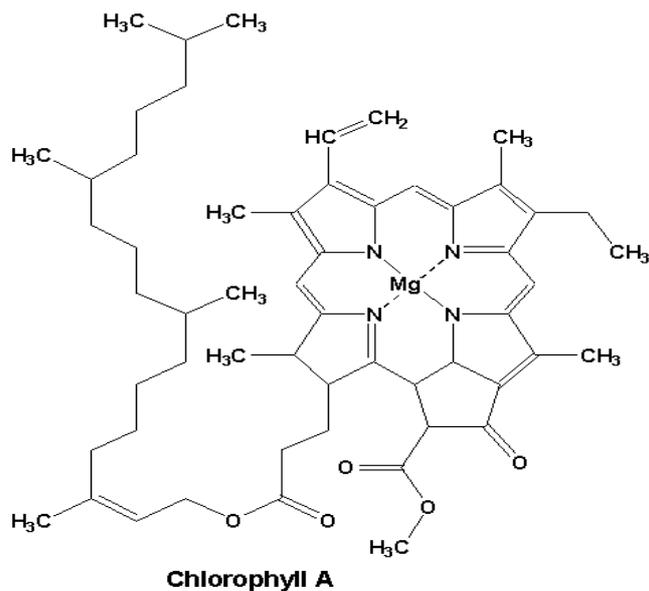


Figure 3. Structure de la chlorophylle

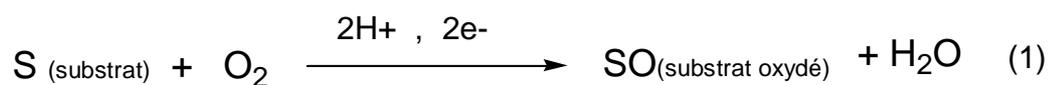
Les cytochromes constituent un groupe d'enzymes à porphyrines, on les retrouve dans toutes les cellules à métabolisme aérobie, parmi ces groupes d'enzymes, nous pouvons citer deux exemples dans ce cas:

I.2.1. Le cytochrome P450

I.2.2. La cytochrome c oxydase

I.2.1. Le cytochrome P450

Le cytochrome P450 est une hémoprotéine appartenant à la classe d'enzymes monooxygénases, son rôle est d'insérer l'un des deux atomes de l'oxygène moléculaire dans une molécule de substrat et de réduire l'autre atome en une molécule d'eau, selon le modèle réactionnel suivant (Réaction 1):



I.2.1.1. Cycle catalytique du cytochrome P450

Le mécanisme admis [1] pour les réactions d'oxydation par les cytochromes P450 est donné par la figure 4 suivante :

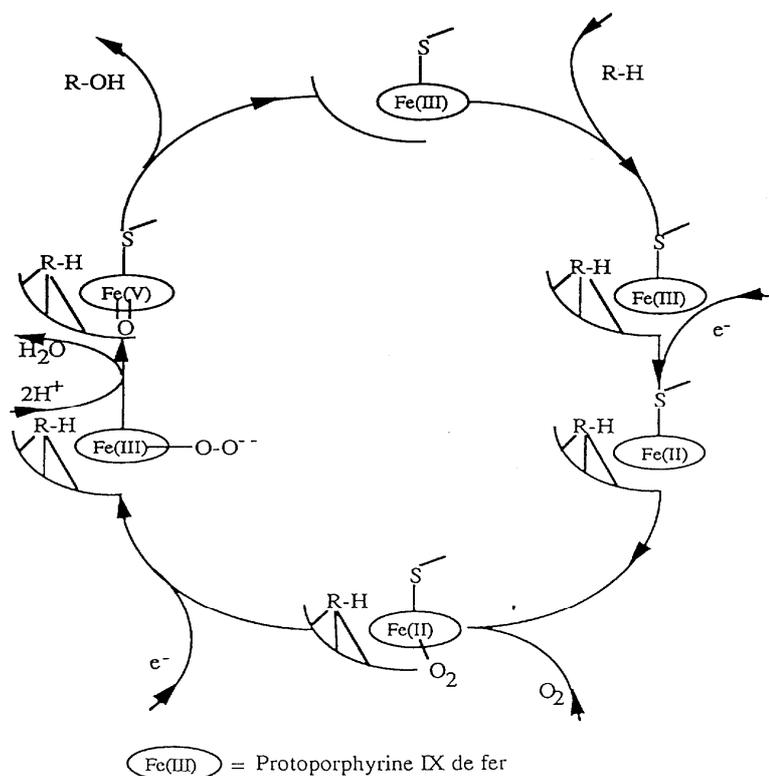


Figure 4. Cycle catalytique du cytochrome P450 (Protoporphyrine de fer)

Pour ce cycle catalytique, nous pouvons observer les points suivants pour une protoporphyrine de fer:

- Positionnement d'une molécule de substrat R-H dans le site hydrophobe de l'enzyme.
- Réduction du centre métallique Fe (III) en Fe (II).
- Interaction entre le complexe Fe (II) et l'oxygène moléculaire conduit à une espèce fer-superoxo.
- Réaction de l'espèce fer-superoxo avec deux protons pour produire un complexe à oxygène actif et libération d'une molécule d'eau.
- Le complexe à oxygène actif transfère son oxygène à une molécule du substrat.
- Régénération du complexe initial pour entrer dans un nouveau cycle catalytique.

I.2.1.2 Réactions d'oxydation catalysées par le cytochrome P450

Parmi les réactions d'oxydation catalysées par le cytochrome [2] P450, on peut citer

- l'hydroxylation des alcanes
- l'époxydation des alcènes
- l'oxydation des dérivés aromatiques
- l'oxydation des amines et des sulfures

La figure.5 regroupe les diverses réactions d'oxydation catalysées par le cytochrome P450.

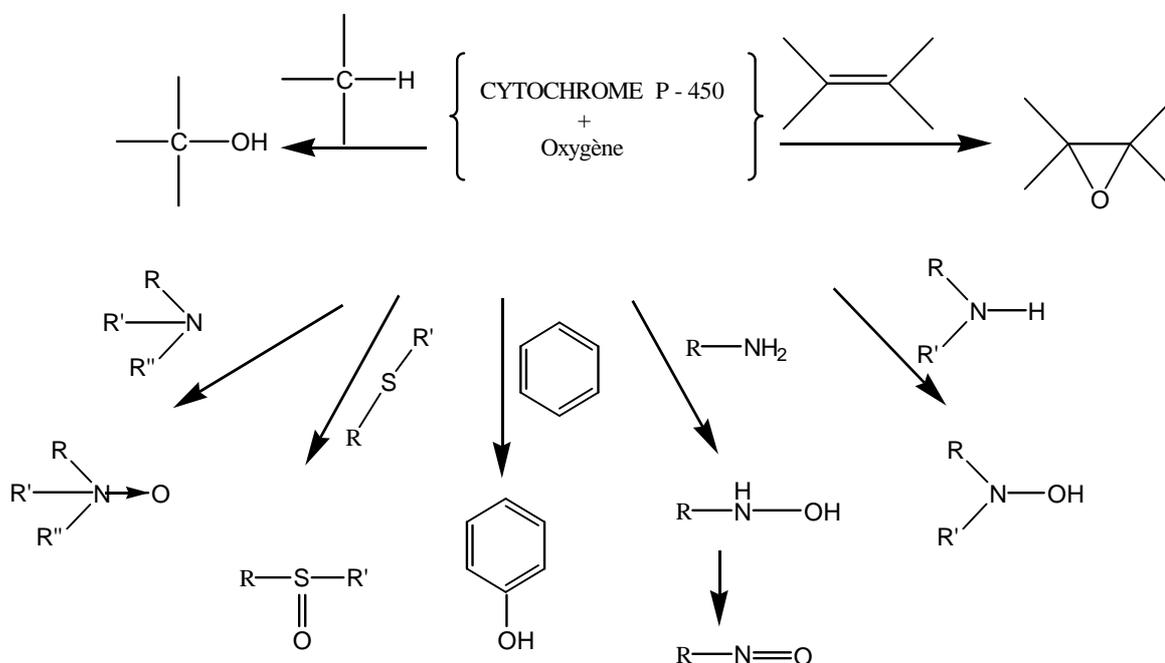
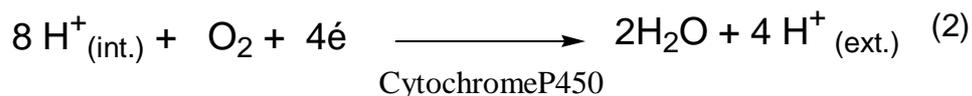


Figure 5. Différentes réactions catalysées par le cytochrome P450.

I.2.2. La cytochrome c oxydase

La cytochrome c oxydase appartient à la famille des enzymes terminales hème/cuivre. Elle constitue l'accepteur final des électrons de la chaîne respiratoire. L'étape clé de la respiration a lieu à l'intérieur des cellules, il s'y produit, en effet, une réaction de réduction très exergonique, entre l'oxygène moléculaire et les électrons issus de la dégradation des nutriments ingérés par l'organisme, comme le montre le bilan réactionnel suivant (Réaction 2)



I.2.2.1. Structure de la cytochrome c oxydase

C'est au sein du site associé hème/Cu que s'effectue la réduction du dioxygène, la structure de ce site actif est représenté ci- dessous (Figure 6)

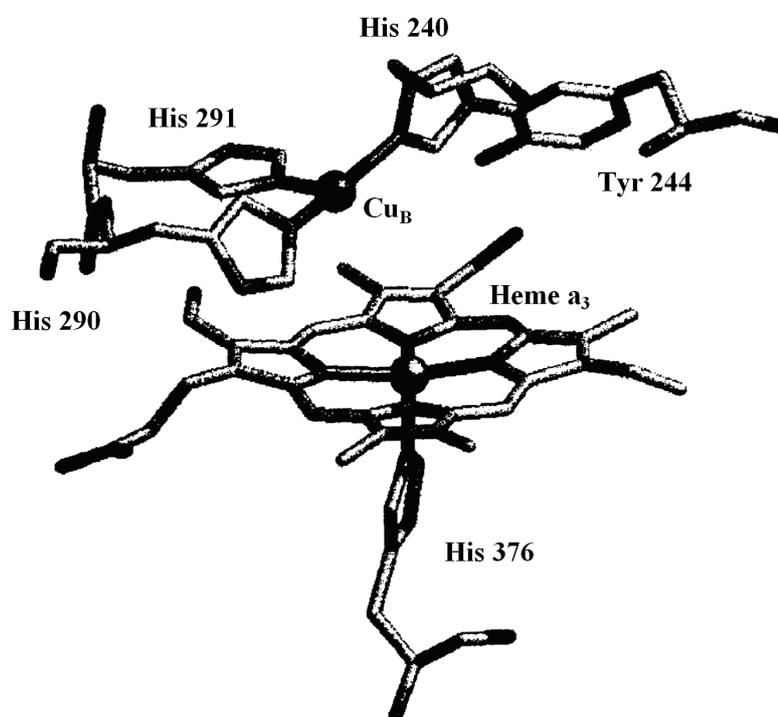


Figure 6. Structure du site actif de la cytochrome c oxydase.

I.2.2.2. Cycle catalytique de la cytochrome c oxydase

Une grande variété de méthodes biochimiques et de méthodes spectroscopiques ont été employées pour étudier le mécanisme de la réduction catalytique de l'oxygène moléculaire dans la cytochrome c oxydase [3]. Le mécanisme actuellement proposé avec les intermédiaires caractérisés à ce jour et représenté ci- dessous (Figure 7).

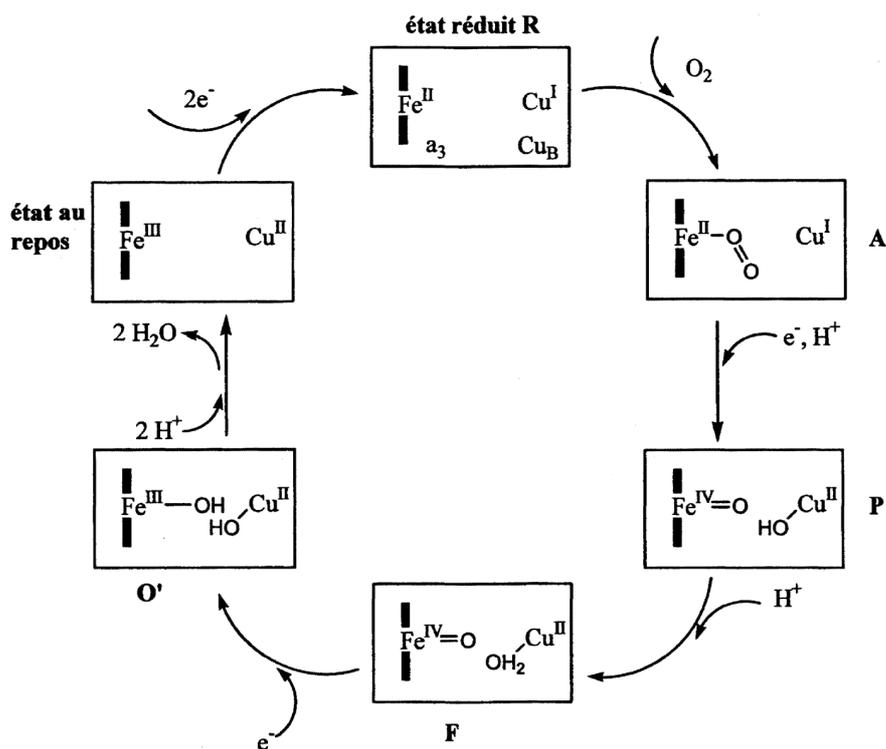


Figure 7. Cycle catalytique proposé pour la réduction de O_2 par la cytochrome c oxydase

Il est intéressant de noter que les étapes de fixation et de réduction de l'oxygène ont lieu sur une échelle de temps très courte (< 0.03 ms) [4].

Notons que beaucoup de questions et d'hypothèses demeurent encore sur ce mécanisme enzymatique.

I.3. Conception de modèles du site actif

L'étude et la réalisation des modèles de sites actifs d'enzymes du type cytochrome a connu un développement considérable au cours de cette dernière décennie, cette approche synthétique permet d'étudier l'influence de différents facteurs sur le mécanisme de la réduction de l'oxygène.

Les modèles du cytochrome sont conçus et étudiés en suivant deux principaux objectifs.

- (i) : soit pour étudier leur efficacité dans la réduction du dioxygène.
- (ii) : soit pour reproduire un état particulier du site actif de l'enzyme.

Des travaux de recherche ont été initialement axés sur la synthèse de nouveaux complexes porphyriniques de métaux de transition, l'utilisation de bases axiales encombrées, ou le greffage de bases axiales sur la porphyrines sont des outils supplémentaires dont dispose le concepteur des modèles. Le premier modèle fonctionnel à pH physiologique (pH =7.3) a été décrit par le groupe de Collman en 1997 [5], c'est une porphyrine au cobalt dont la structure est donnée ci-dessous (Figure 8) :

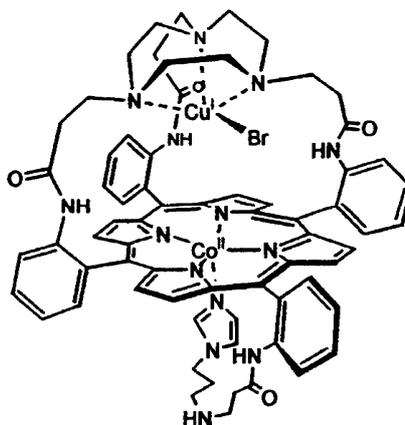


Figure 8. Premier modèle fonctionnel de cytochrome c oxydase à pH physiologique

L'étude de cette porphyrine conclue que l'electrocatalyse et le dosage redox ont montré que ce système réduit l'oxygène moléculaire en eau avec une très grande efficacité.

D'autres travaux sur ces modèles ont été développés bien avant, nous citons les complexes porphyriniques du fer [6], du manganèse [7] du molybdène [8] et du chrome [9].

C'est dans cette optique que les recherches ont été développées, les chercheurs continuent à concevoir d'autres modèles fonctionnels et structuraux pertinents à partir d'autres composés, car il est important de noter que cette modélisation ne s'est pas limitée seulement à l'emploi d'analogues structuraux, mais elle a été étendue à d'autres complexes de ligands non porphyriniques tels que les bases de Schiff [10] et des macrocycles comme les tétraaannulènes [11] et des cyclames [12], des catalyseurs biomimétiques sont ensuite synthétisés et développés à partir de ces structures.

C'est à partir de toutes ces études que nous nous sommes fixés pour objectif de synthétiser des complexes bases de Schiff différemment substitués et d'étudier ensuite leur comportement vis à- vis de l'oxygène moléculaire, ces catalyseurs sont toujours associés à un

donneur d'atomes d'oxygène. Nous jugeons donc indispensable de donner un aperçu sur les différentes sources d'atomes d'oxygène.

I.4. Source d'atomes d'oxygène

La source d'atomes d'oxygène peut être soit un produit chimique de synthèse, ou simplement de l'oxygène moléculaire. Ces catalyseurs peuvent être classés en deux catégories:

IV-1- les systèmes catalytiques utilisant des composés chimiques comme donneur d'atomes d'oxygène.

IV-2- les systèmes catalytiques utilisant l'oxygène moléculaire comme source d'atomes d'oxygène.

I.4.1. Systèmes catalytiques utilisant des espèces chimiques comme donneurs d'atomes d'oxygène

Nous allons présenter l'essentiel des travaux réalisés avec les complexes de bases de Schiff tout en signalant certains travaux liés à l'utilisation de complexes porphyriniques. Les composés donneurs d'atomes d'oxygène utilisés dans des systèmes de catalyse biomimétique sont nombreux. C'est pourquoi nous ne citerons que les plus importants, notamment ceux ayant été exploités avec les complexes de bases de Schiff :

- L'iodosobenzène (PhIO).
- L'hydroperoxyde de t-butyle (TBHP).
- L'hypochlorite de sodium (NaOCl).

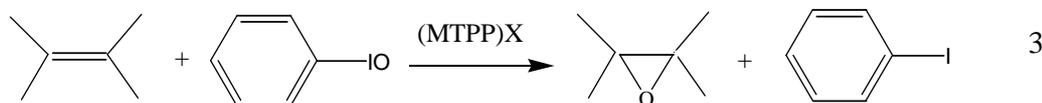
Indépendamment de la nature du donneur d'atomes d'oxygène, il existe deux approches pour la mise en oeuvre de cette catalyse, la catalyse non supportée ou homogène (en solution) et la catalyse supportée (en phase hétérogène).

I.4.1.1. La catalyse homogène

a) L'iodosobenzène (PhIO)

Il est très utilisé dans le domaine de catalyse biomimétique. L'iodobenzène a été utilisé dans les premiers systèmes catalytiques proposés 1979 par Groves et coll. [13] , il a été

associé aux complexes Fer-porphyrines pour l'oxydation des alcènes (Réaction-3). Puis d'autres études analogues dans lesquelles le Fer a été remplacé par le manganèse [14].



M = Fe, Mn; TPP = Tétraphénylporphyrine et X = halogène ou un autre anion.

Ces travaux ont montré que ces complexes sont particulièrement sensibles à la dégradation par des réactions d'autooxydation. Les complexes de porphyrines polyhalogénées [15] se sont révélés beaucoup plus résistants et sont de bons catalyseurs pour l'hydroxylation des alcanes et des dérivés aromatiques. D'autres complexes comme ceux des bases de Schiff ont été également testés. Ainsi, Kochi et coll. [16, 17] ont été les premiers à démontrer l'efficacité de cette nouvelle série de catalyseurs biomimétiques vis-à-vis de l'époxydation des alcènes, selon la réaction -4 suivante :



M = Mn, Cr

L'étude de ces complexes substitués par des groupements donneurs et attracteurs d'électrons avait comme objectif d'établir une corrélation entre l'activité catalytique et la nature du substituant. Ainsi, les complexes substitués par le groupement nitro se sont révélés les plus efficaces dans ces réactions d'époxydation.

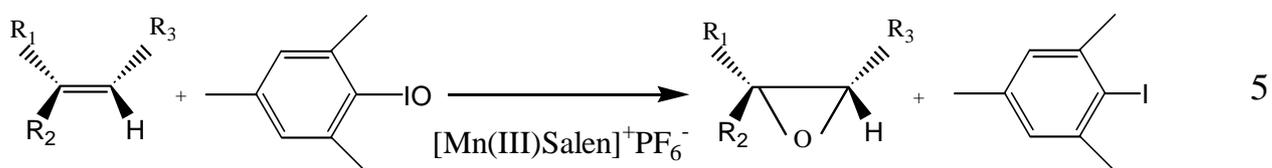
Par exemple, l'époxynorbornène a été obtenu avec un rendement de 100 % avec le complexe de chrome ou celui de manganèse. Dans le cas du cyclooctène, l'époxyde résultant a été formé avec 70 % et 64 % de rendement, avec le complexe de chrome et de manganèse respectivement.

D'autre part, il s'est avéré que la substitution par des groupes donneurs d'électrons rend ces complexes peu actifs, comme l'a montré la très faible efficacité catalytique des complexes 5,5'-diméthoxy et 7,7'-diphénylSalen Mn.

Récemment Trevedi et coll. [18] ont décrit un système catalytique utilisant des complexes de manganèse (III) - bases de Schiff pentadentates avec l'iodosobenzène.

Notons également que les complexes de Fer - bases de Schiff ont été étudiés par Agrawal et coll. [19]. Ces complexes ont été associés à l'iodosobenzène pour catalyser l'époxydation d'une série d'oléfines cycliques (C₆, C₇ et C₈). Ces auteurs ont montré que l'époxydation du cycloalcène est d'autant plus efficace que le nombre d'atomes de carbone qu'il contient est plus élevé.

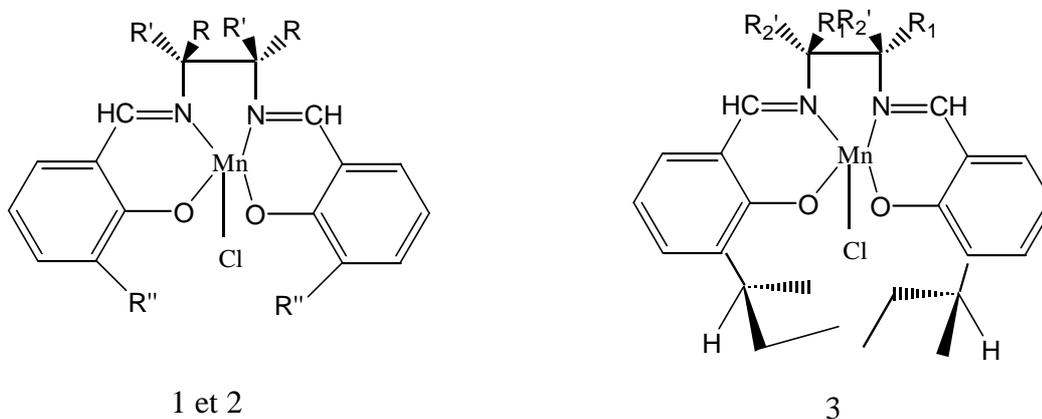
Il est important de noter que, dans ce vaste programme de recherche, la stéréochimie de la réaction d'époxydation a été largement étudiée, comme en témoignent les travaux de Jacobsen et coll. [20]. Cette équipe a étudié la stéréosélectivité de la réaction d'époxydation d'oléfines en utilisant des complexes de manganèse (III) - Salen optiquement actifs associés à l'iodosomésitylène (réaction-5) et a obtenu des résultats spectaculaires en matière d'époxydation énantiosélective des oléfines



L'induction asymétrique est nettement plus importante avec ces complexes qu'avec ceux de la série porphyrinique [21,22] à cause d'un rapprochement plus important entre le site chiral et le centre métallique précurseur de la réaction d'oxydation. D'autres complexes asymétriques du type MnSalen possédant des substituants encombrants au voisinage immédiat du centre métallique (complexe 3) ont été également étudiés par Katsuki et coll. [23].

Ces catalyseurs ont été aussi associés à l'iodosobenzène pour l'époxydation d'une série de composés éthyléniques. Le E-époxy stilbène a été obtenu avec une pureté optique plus

élevée (ee = 48 %) et un meilleur rendement (95 %) qu'avec les complexes de Jacobsen (ee = 33 % et Rdt = 63 %).(fig.9)



(S,S)-1 : R= C₆H₅, R'= H, R''= H

3 : R₁= C₆H₅, R₂= H

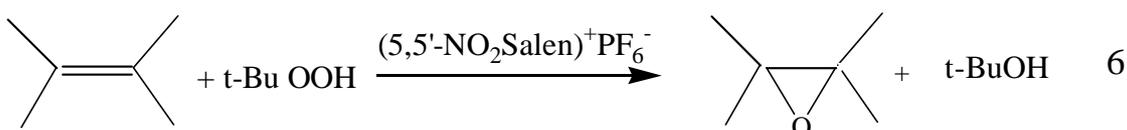
(R,R)-1 : R= H, R'= C₆H₅, R''= H

(R,R)-2 : R= H, R'= C₆H₅, R''= t-Bu

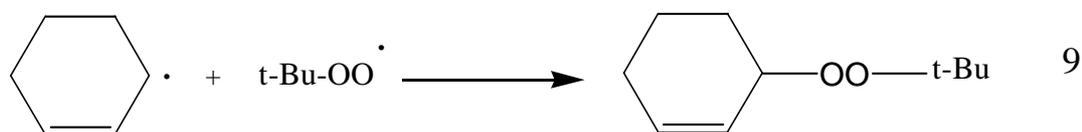
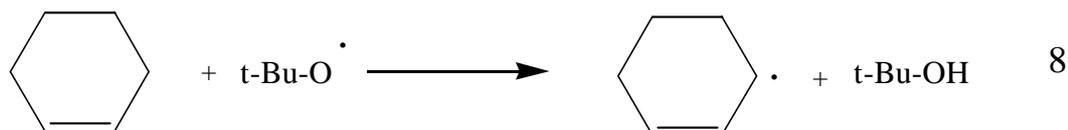
Figure9 : Complexes [Mn (III) - Salen] Cl optiquement actifs développés par Jacobsen (1 et 2) et Katsuku (3) .

b) L'hydroperoxyde de t-butyle (TBHP)

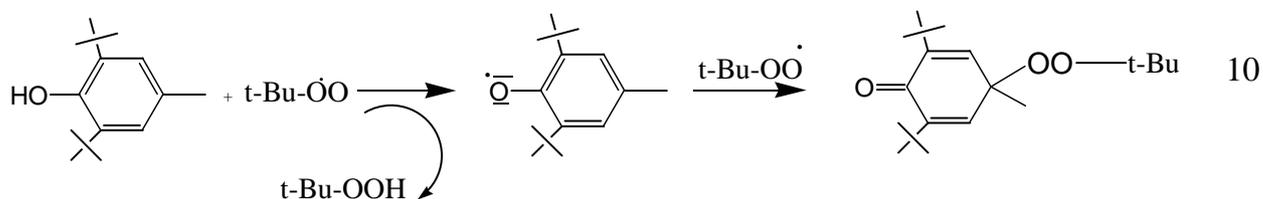
Ce peroxyde a été aussi exploité comme source d'atomes d'oxygène dans des systèmes de catalyse biomimétique. Kochi et coll. [24] l'ont associé (réaction-6) aux complexes de manganèse - bases de Schiff décrits précédemment par les mêmes auteurs [16].



Les résultats sont presque identiques à ceux obtenus précédemment avec l'iodosobenzène [16]. Cependant, la formation de l'époxyde est accompagnée d'un sous-produit du type peroxyde résultant de la séquence réactionnelle suivante (réactions 7-9).



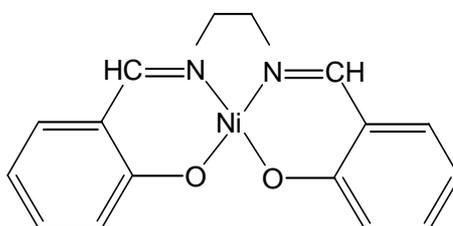
Notons que ce type de réaction a été déjà observé par Kharash et coll. [25] dans le cas de l'oxydation du cyclohexène par un hydroperoxyde, catalysée par un sel de cobalt. Quant au produit peroxydique qui en résulte (peroxyde de t-butyle et de cyclohexényle), il peut être considéré comme un produit caractéristique d'une classe de réactions catalysées par les métaux [26] dont le mécanisme mis en jeu est généralement régi par un transfert d'électrons [27]. Enfin, la formation de ce sous-produit a pu être évitée [28] par l'addition d'un dérivé phénolique (2,6-ditertiobutyl 4-méthylphénol) permettant d'intercepter le radical intermédiaire selon le mécanisme suivant (réaction 10).



c) L'hypochlorite de sodium (NaOCl)

L'utilisation de l'hypochlorite de sodium comme donneur d'atomes d'oxygène en catalyse biomimétique en phase homogène a été initiée par Meunier et coll. [29] avec des complexes du type porphyrine de manganèse. Ensuite, cet oxydant a été utilisé avec des complexes de Nickel (II) - bases de Schiff par Burrows et coll. [30], pour l'époxydation d'une série d'oléfines avec des sélectivités très intéressantes (tableau 1).

Tableau 1 : Pourcentages de conversion et rendements en produits d'oxydation d'oléfines par NaOCl, catalysée par Ni (II) Salen .



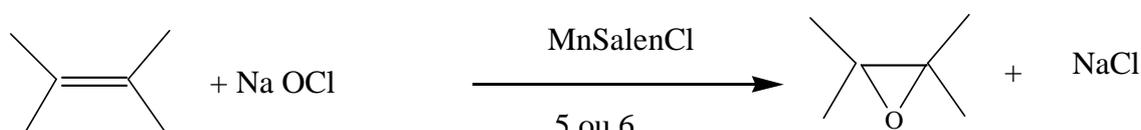
Substrat	% Conversion ^a	Rdt/époxyde ^b	Rdt C ₆ H ₅ CHO	Sélectivité ^c
Z-stilbène	45	12	12	27
E-stilbène	80	46	0	58
Z-β-méthylstyrène	100	84	10	84
E-β-méthylstyrène	100	89	0	89

^a Quantité de produit de départ consommé après 5 heures de réaction.

^b Par rapport à l'alcène de départ.

^c Epoxyde formé/% de conversion.

Ce donneur d'atomes d'oxygène (NaOCl) a été ensuite utilisé par Jacobsen et coll. [31] pour l'époxydation énantiosélective d'oléfines, en utilisant comme catalyseurs des complexes de manganèse (III) - bases de Schiff asymétriques (Fig.10) avec lesquels des excès énantiomériques de 98 % ont été atteints.



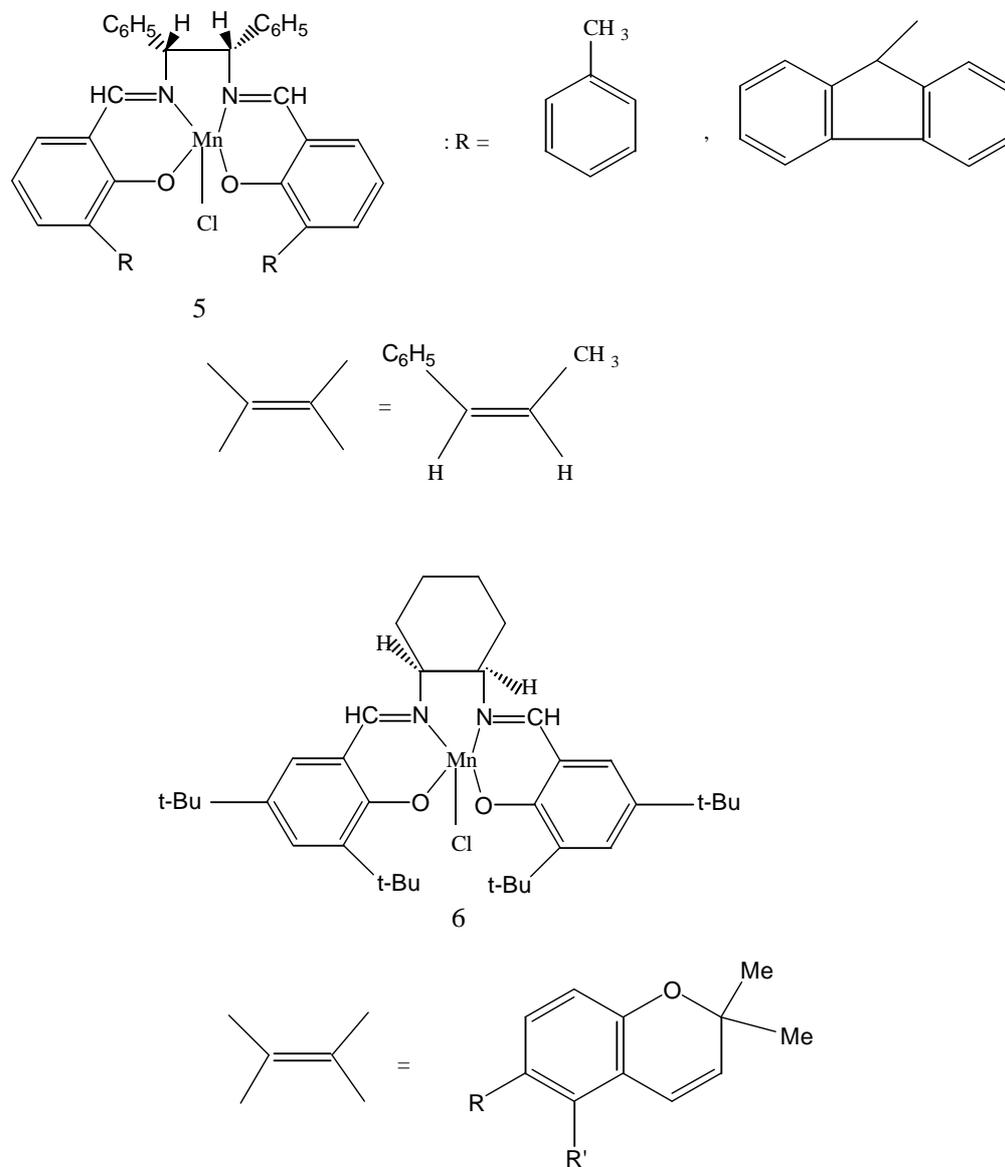


Figure 10 : Epoxydation énantiosélective du β -méthylstyrène et des dérivés du chromène par l'hypochlorite de sodium, catalysée par des complexes de Mn (III) – bases de Schiff (5 ou 6).

Les résultats de ces travaux montrant bien l'intérêt d'introduire des substituants encombrants au voisinage immédiat des sites chélatants du ligand. A titre d'exemple, le complexe 6 substitué par le tertio-butyle permet d'accéder à des puretés optiques atteignant

presque les 100 % dans le cas de l'époxydation des dérivés du chromène [32].

Enfin, il est important de signaler l'existence d'autres composés donneurs d'atomes d'oxygène connus pour leurs performances en catalyse biomimétique lorsqu'ils sont associés à des complexes porphyriniques. C'est le cas de l'acide m-chloroperbenzoïque [33-34], de l'ozone [34], de l'hydrogénéopersulfate de potassium [35] ainsi que l'eau oxygénée [36,37]. Ces réactifs oxydants n'ont pas été, à notre connaissance, utilisés en catalyse d'oxydation biomimétique associée à des complexes métalliques au type bases de Schiff.

I.4.1.2. La catalyse supportée

L'efficacité et la sélectivité d'un catalyseur sont les principaux objectifs que les chercheurs s'efforcent d'atteindre en catalyse. La catalyse supportée est l'une des voies susceptibles de conduire à l'amélioration de performances catalytiques du catalyseur par rapport à son utilisation en solution homogène.

Dans ce paragraphe, nous avons résumé les principaux travaux liés à l'utilisation des réactifs oxydants en présence d'un catalyseur en phase supportée, le support étant soit organique (polymère), soit minéral (silice, argile, zéolithe,...).

a) Supports minéraux

Dans le cas de la catalyse supportée sur des phases minérales, l'essentiel des travaux est résumé dans le tableau 2.

On remarque dans ce tableau que l'immobilisation des complexes MnSalen dans les zéolithes [38] se traduit par une activité catalytique très importante dans le cas de l'hydroxydation du cyclohexane. Srinivasan et Dixit [39] ont comparé l'efficacité de deux réactifs oxydants, l'iodosobenzène (C_6H_5IO) et l'hydroperoxyde de t-butyle (TBHP), en phase non supportée puis en phase supportée. Ces résultats sont résumés dans le tableau 3.

L'utilisation d'un catalyseur en phase minérale supportée, associé au TBHP, se traduit

surtout par l'amélioration de la sélectivité de la réaction d'époxydation au détriment de la formation de sous produits du type peroxydique [25].

En revanche, lorsque le TBHP est remplacé par C_6H_5IO , les résultats montrent que la catalyse supportée est moins efficace que celle réalisée en solution homogène. Ce résultat a été attribué à la décomposition de l'iodosobenzène dans la matrice d'argile.

Tableau 2 : Quelques travaux résumant les études de la catalyse biomimétique en phase supportée (support minéral).

Oxydant	Phase	Immobilisation	Catalyseur ^a	Substrat ^b	Produit	Rdt% ^d	Réf.
C_6H_5IO	zéolith	Encapsulation	Mn Salen	C. Hex.	**	**	[38]
C_6H_5IO	montmorillonite	échange d'ions	Mn(T ₄ MPyP)Cl	C.O	oxyde C. O	89	[40]
C_6H_5IO	montmorillonite	échange d'ions	Mn Salen	C.O	oxyde C. O	42	[41]
t-BuOOH	montmorillonite	échange d'ions	Mn Salen	C.O	oxyde C. O	11	[41]
C_6H_5IO	Silice	Adsorption	Mn(T ₄ MPyP)Cl	C.O	oxyde C. O	92	[42, 43]
C_6H_5IO	Alumine	Adsorption	Mn(TSPP)Cl	C.O	oxyde C. O	75	[43]

^a [T₄MPyP] = tétraméthylpyridine porphyrine,

[TSPP] = Tétrasulfonatophénylporphyrine,

^bC. Hex. = Cyclohexane; C. O ; cyclooctène, ^cCyclohexanol et cyclohexanone obtenus avec un nombre de cycles catalytiques = 1387, ^dRendement par rapport à l'oxydant.

Tableau 3 : Résultats d'oxydation du cyclohexène et du cyclooctène catalysée par le complexe Mn Salen en solution (ns) et immobilisé dans une argile (s).

Substrat	Catalyseur	Donneur d'oxygène	Nbre de cycles catalytiques
cyclohexène	ns	TBHP	1,5
cyclohexène	s	TBHP	4,7
cyclooctène	ns	TBHP	4,6
cyclooctène	s	TBHP	3,8
cyclohexène	ns	C ₆ H ₅ IO	15
cyclohexène	s	C ₆ H ₅ IO	10
cyclooctène	ns	C ₆ H ₅ IO	20
cyclooctène	s	C ₆ H ₅ IO	15

b) Supports organiques - polymères

Ces travaux ont montré une amélioration de la catalyse lors du passage de la phase homogène à la phase supportée, l'immobilisation du catalyseur dans le polymère ayant comme conséquence de minimiser sa dégradation par son auto-oxydation. Le catalyseur peut être immobilisé dans un polymère de deux façons différentes, par échange d'ions ou par greffage (création d'une liaison covalente).

i) Immobilisation d'un catalyseur par échange d'ions ou par complexation

Saito et coll. [44,45] ont immobilisé des complexes porphyriniques dans des résines de polystyrène. Ces systèmes catalytiques ont permis à ces auteurs de réaliser la dismutation de l'eau oxygénée. Cette catalyse est comparable à celle de la peroxydase dans la co-oxydation du phénol et de la 4-aminoantipyrine [46]. Des polymères possédant des motifs pyridiniques pendants ont été également exploités à la fois pour fixer des porphyrines sulfonées de Fer et de manganèse [47] ou le ligand axial (motif pyridinique) est fourni par le polymère. Ce système catalytique, utilisant l'hydrogénopersulfate de potassium comme source d'oxygène, a montré une bonne activité catalytique dans l'oxydation d'un dimère de la lignine (Rdt : 46 à

76% en une minute).

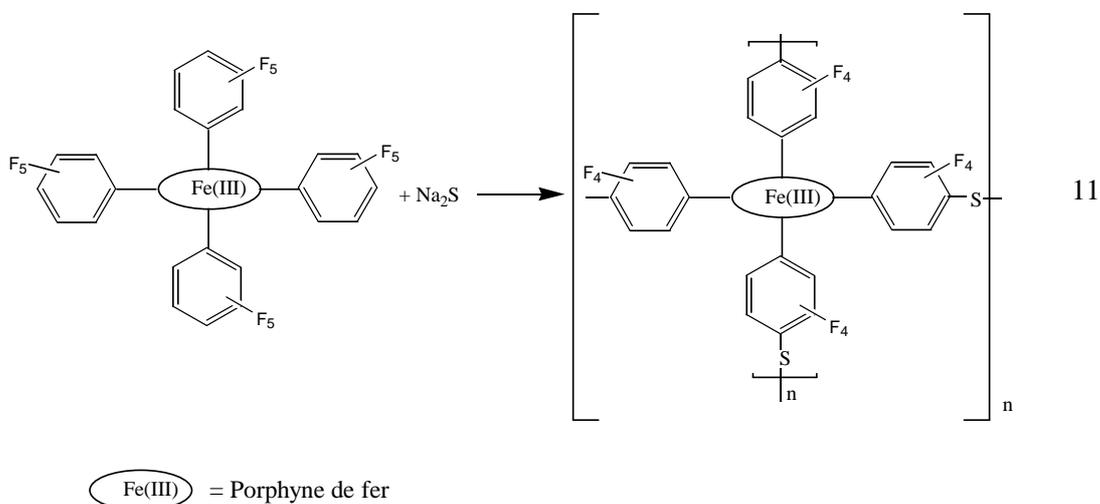
En outre, l'étude de l'activité catalytique des porphyrines canoniques de Fe(III)[T4MPyP]Cl fixées sur des polymères sulfonates [48, 49] a permis la mise en évidence d'une nette amélioration de l'efficacité catalytique de l'époxydation du cyclooctène lorsqu'on passe de la phase homogène à la phase hétérogène (phase supportée).

Avec l'objectif d'obtenir une meilleure stabilité du système catalytique, des porphyrines polyhalogénées de fer et de manganèse ont été immobilisées sur des films de poly(vinylpyridinium) de différentes manières [50]. L'étude de ces systèmes catalytiques utilisant l'iodosobenzène (PhIO) et l'hydrogénopersulfate de tétra-n-butylammonium [(t-Bu)₄NHSO₅] comme donneurs d'atomes d'oxygène, a montré une importante efficacité catalytique dans l'époxydation d'oléfines et l'oxydation d'alcanes. Dans certains cas, les rendements d'époxydation atteignent 100%.

ii) Immobilisation d'un catalyseur par création d'une liaison covalente

Parmi les méthodes mises en oeuvre pour immobiliser un catalyseur par création d'une liaison covalente, on peut citer celle développée par Kojima et coll. [51]. Celle-ci consiste en une copolymérisation d'une porphyrine substituée par un radical vinyle et du styrène.

L'activité de ce système catalytique a été améliorée par l'utilisation de porphyrines polyhalogénées [52,53]. Traylor et coll. [54] ont mis au point un polymère à base d'une porphyrine de fer possédant des groupements méso-pentafluoroaryles. Leur polymérisation a été réalisée par une réaction avec le nucléophile bifonctionnel Na₂S (réaction 11).



Ce système catalytique, associé au pentafluoroiodosobenzène, a permis d'oxyder le cyclohexane avec des rendements de conversion variant de 65 à 78%.

Des complexes porphyriniques peuvent être aussi liés de façon covalente à des polymères du type polyisonitrile ou poly-4-vinylpyridine [55]. Les réactions d'oxydation par l'hypochlorite de sodium (NaOCl) sont plus rapides dans les polymères non réticulés.

Les complexes de bases de Schiff ont été également utilisés sous forme polymérisée. Par exemple, Ganeshpure et coll. [56] ont développé des systèmes catalytiques à base de polymères de complexes de fer, de chrome et de manganèse - bases de Schiff (matériaux 7, 8 et 9). Ces derniers ont été obtenus par condensation [57] du 5,5'-méthylène-bis (salicylaldéhyde) avec l'ortho-phénylènediamine, suivie d'une complexation avec le métal désiré (Fe, Cr et Mn). (Figure 11)

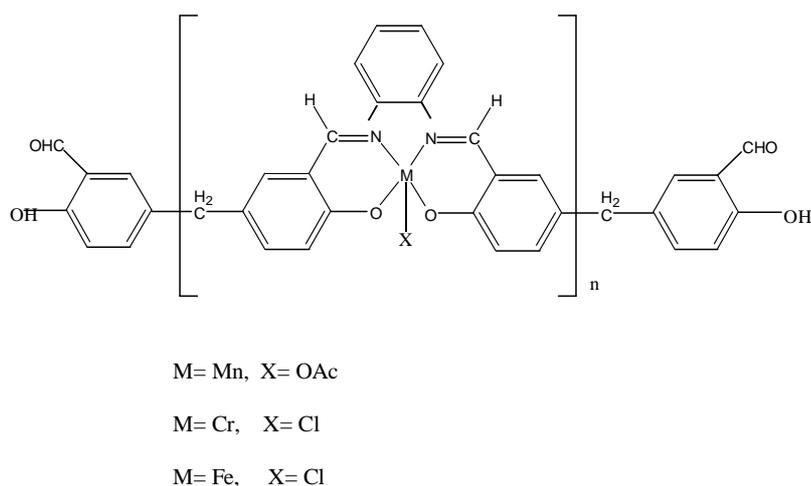


Figure 11. Complexes polymérisés

Ces catalyseurs, associés à l'iodosobenzène comme source d'oxygène, ont permis d'oxyder des oléfines avec des rendements variant de 9 à 24% (oléfines aliphatiques) et de 2 à 75% (oléfines aromatiques).

D'autres polymères, obtenus par polymérisation d'un complexe manganèse - base de Schiff substitué par des groupes vinyles en présence de l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA) (figure 12), ont été récemment décrits [58].

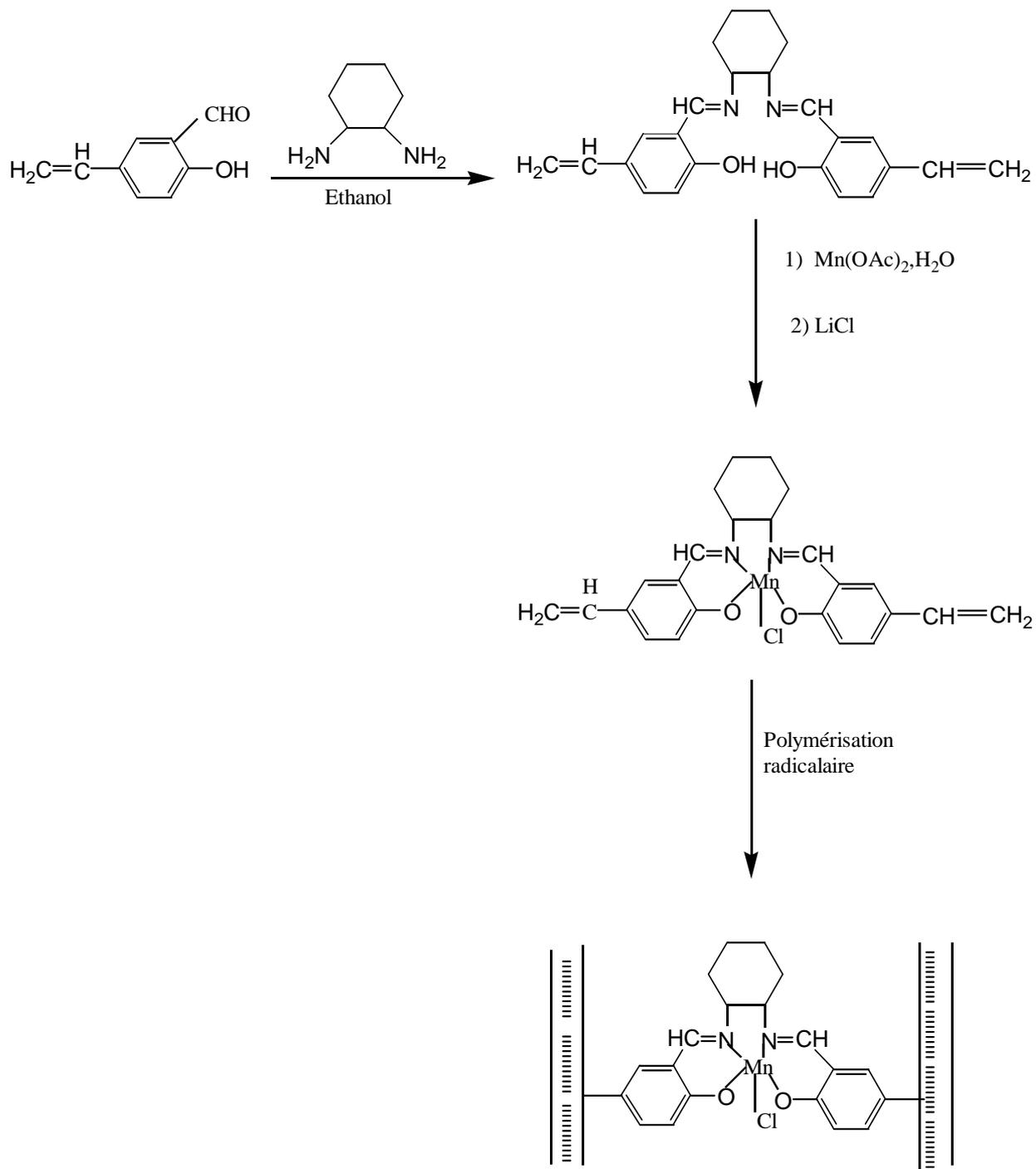


Figure 12. Obtention d'un polymère à partir d'un complexe de manganèse (III) – base de Schiff vinylique.

Ce catalyseur polymérisé, associé à l'iodosobenzène comme source d'atomes d'oxygène, permet une amélioration sensible de résultats par rapport à ceux du cas précédent, les rendements d'époxydation variant de 51 à 62% pour les oléfines aliphatiques et de 57 à 90% pour les oléfines aromatiques.

I.4.2. Systèmes catalytiques utilisant l'oxygène moléculaire comme source d'atomes d'oxygène

Les systèmes catalytiques utilisant l'oxygène moléculaire présentent l'avantage de se rapprocher des conditions réelles des réactions d'oxydation du cytochrome P-450. Cependant, l'emploi de l'oxygène moléculaire nécessite la présence d'un réducteur assurant les réactions rédox permettant la formation de l'espèce oxydante (métal-oxo). C'est pourquoi plusieurs agents réducteurs ont été associés à des catalyseurs d'oxydation biomimétique, tels que le borohydrure de sodium [14,59, 60], l'hydrogène moléculaire [61], l'ascorbate de sodium [62] et le zinc [63]. La présence de ces agents réducteurs dans le milieu réactionnel constitue l'un des inconvénients majeurs de ces systèmes catalytiques étant donné que leur aptitude à être oxydés est souvent supérieure à celle du substrat que l'on veut réellement oxyder. Ceci contribue à une perte importante d'efficacité catalytique. Ces réducteurs peuvent être avantageusement remplacés par une cathode qui offre une sélectivité nettement plus importante.

Une réduction électrochimique permet d'une part de minimiser le nombre de constituants dans le mélange réactionnel et d'éliminer ainsi un certain nombre d'interactions oxydant-réducteur, et d'autre part, de se placer exactement au potentiel de réduction du complexe catalytique. C'est ainsi que l'on a vu naître une nouvelle génération de systèmes de catalyse biomimétique du cytochrome P450 utilisant comme agent réducteur le courant électrique, de manipulation simple et propre. Enfin, il faut rappeler que la catalyse par l'oxygène moléculaire peut également être réalisée en phase homogène ou en phase supportée.

I.4.2.1. La catalyse non supportée

Dans le cas de la catalyse homogène, plusieurs réducteurs ont été utilisés avec l'oxygène moléculaire dans des systèmes de catalyse biomimétique du cytochrome P-450. Le tableau 26 résume l'essentiel des travaux réalisés dans ce domaine. Les exemples de catalyse électrochimique seront développés ultérieurement plus en détail.

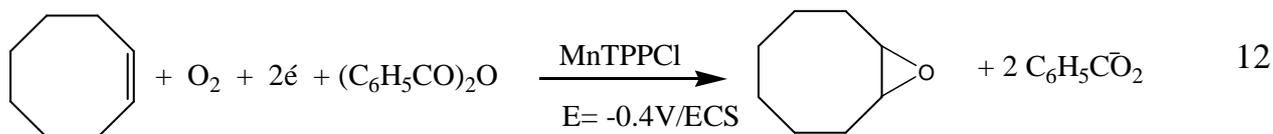
Dans ce tableau, on remarque déjà le nombre restreint d'étude relative à la réduction électrochimique. Le premier système de catalyse biomimétique réalisé selon cette nouvelle technique est celui de Murray et coll. [64] en 1986. Ce système catalytique est constitué de l'oxygène moléculaire, d'une électrode ($E = -0,40$ V/ECS), de la tétraphénylporphyrine de manganèse (MnTPPCl) comme catalyseur, du 1-méthylimidazole comme base axiale et de l'anhydride benzoïque comme agent activant la formation de l'espèce catalytiquement active métal-oxo ($Mn^{IV}=O$). Dans ce cas, le cyclooctène a été époxydé (réaction 12) avec un nombre de cycles catalytiques (mole d'époxyde formé/mole de catalyseur utilisé) de 11 et un rendement électrique de 56 % (la concentration en MnTPPCl étant de 0,5 mM et de 100 mM en cyclooctène).

Tableau 4: Principaux systèmes de catalyse biomimétique utilisant l'oxygène moléculaire en phase homogène avec différents réducteurs.

Réducteur	Catalyseur ^a	Substrat ^b	Produit	Nb.cycles ^c catalytiques	Réf
NaBH ₄	Mn(TPP)Cl riboflavine	C. Hex.	oxyde de C. Hex.		[59]
nBu ₄ BH ₄	Mn(TPP)Cl	C. Hex.	C. octanone C. octanol	2000 800	[60]
H ₂ /Pt	Mn(TPP)Cl	C. Hex.	oxyde de C. Hex.	3920	[61]
Ascorbate de sodium	Mn(TPP)Cl	Ph-CH ₂ OH	Ph-CHO	8700	[62]
Poudre de Zn	Mn(TPP)Cl	C. Hex.	Oxyde de C.Hex.	2,5	[63]
Poudre de Fe	Agrégat de fer (Gif)	Adam.	- ^e	- ^e	[65]
Electrode	Mn(TPP)Cl	C. O	Oxyde de C.O.	11	[64]

^a TPP = Tétraphényl porphyrine ; ^bC. Hex. = cyclohexène, Adam. = Adamantane.

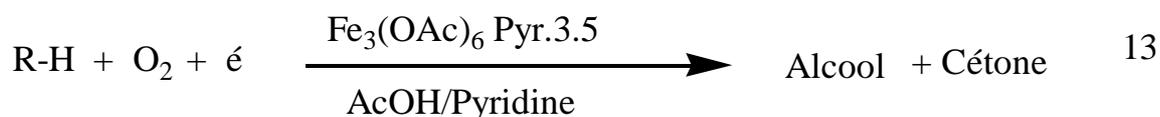
C.O. = cyclooctène ; ^cMoles d'époxyde/moles de catalyseur .



Le mécanisme de cette catalyse est similaire à celui du fonctionnement du cytochrome P450.

Ce système catalytique a été repris ensuite par Mansuy et coll. [66], dans ce cas, l'anhydride benzoïque a été remplacé par l'acide acétique. Plusieurs substrats ont été époxydés et hydroxylés de façon efficace avec ce système puisque l'époxycyclooctane est obtenu avec un nombre de cycles catalytiques de 1,7 par minute et une efficacité en courant de 45 %.

En dehors des complexes porphyriniques, on note aussi l'utilisation du système Gif-Orsay (cluster de fer) proposé par Barton et coll. [67]. Ce système catalytique a été exploité pour l'électrooxydation d'hydrocarbure (réaction 13):



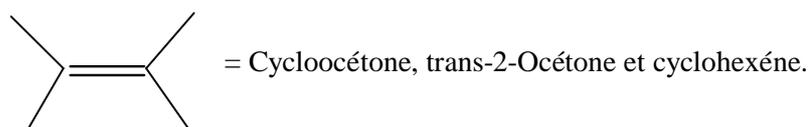
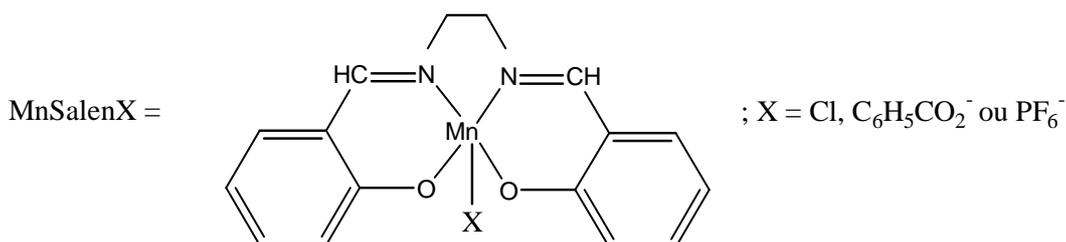
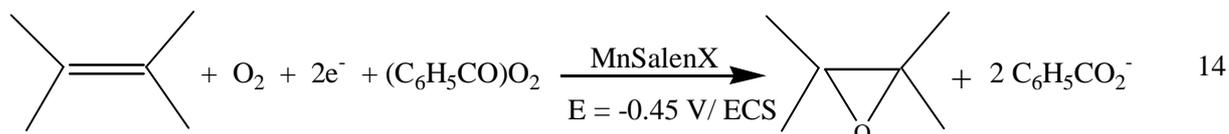
R-H = Adamantane, cyclodécane et trans-décane

L'électrooxydation de ces hydrocarbures conduit à des mélanges d'alcool et de cétone correspondants contenant souvent une forte proportion en cétone, notamment dans le cas du cyclodécane et de la trans-décane.

Murray et coll. [68] ont décrit récemment un système de catalyse biomimétique utilisant des complexes de manganèse (III) - base de Schiff (réaction 14), fonctionnant dans des conditions identiques à celui utilisant la MnTPPCI [64] et probablement selon le même mécanisme.

Les résultats obtenus ont montré la faible efficacité catalytique de ce système, le nombre de cycles catalytique maximum obtenu variant de 1,6 à 2,4 pour l'époxydation du cyclooctène pris comme substrat test. Ce résultat a été attribué d'une part à la réduction électrochimique de l'espèce métal-oxo conduisant à un court circuit de la réaction

d'époxydation (voir la figure 13) et, d'autre part, à l'aptitude du complexe catalyseur à réaliser des réactions d'auto-oxydation entraînant sa dégradation, comme celles liées à la réactivité de la fonction imine. Par ailleurs, il est important de souligner les réactions de dimérisation du complexe [68] en présence de l'oxygène moléculaire (réactions 15-17).



Ce phénomène de dimérisation a été mis en évidence par voltampérométrie cyclique (Figure 14) et l'espèce dimère-oxo résultante est responsable du système rédox de faible intensité (indiqué sur les courbes par un astérisque) qui apparaît à un potentiel plus négatif que celui du centre métallique (Mn^{III}/Mn^{II}).

La voltampérométrie à l'électrode tournante a montré que le transfert de l'atome d'oxygène de l'espèce métal-oxo à l'oléfine est un système rapide [68], ce qui laisse espérer une intéressante efficacité catalytique avec ces complexes. De plus, la production de l'espèce

métal-oxo constitue l'étape limitante, les rapports ipc O_2/Ar étant d'autant plus importants que la vitesse de balayage est plus faible. Il faut également tenir compte de l'influence de la stabilité chimique du complexe Mn Salen vis-à-vis des réactions de dégradation, stabilité qui est apparue plus faible que celle de la porphyrine de manganèse.

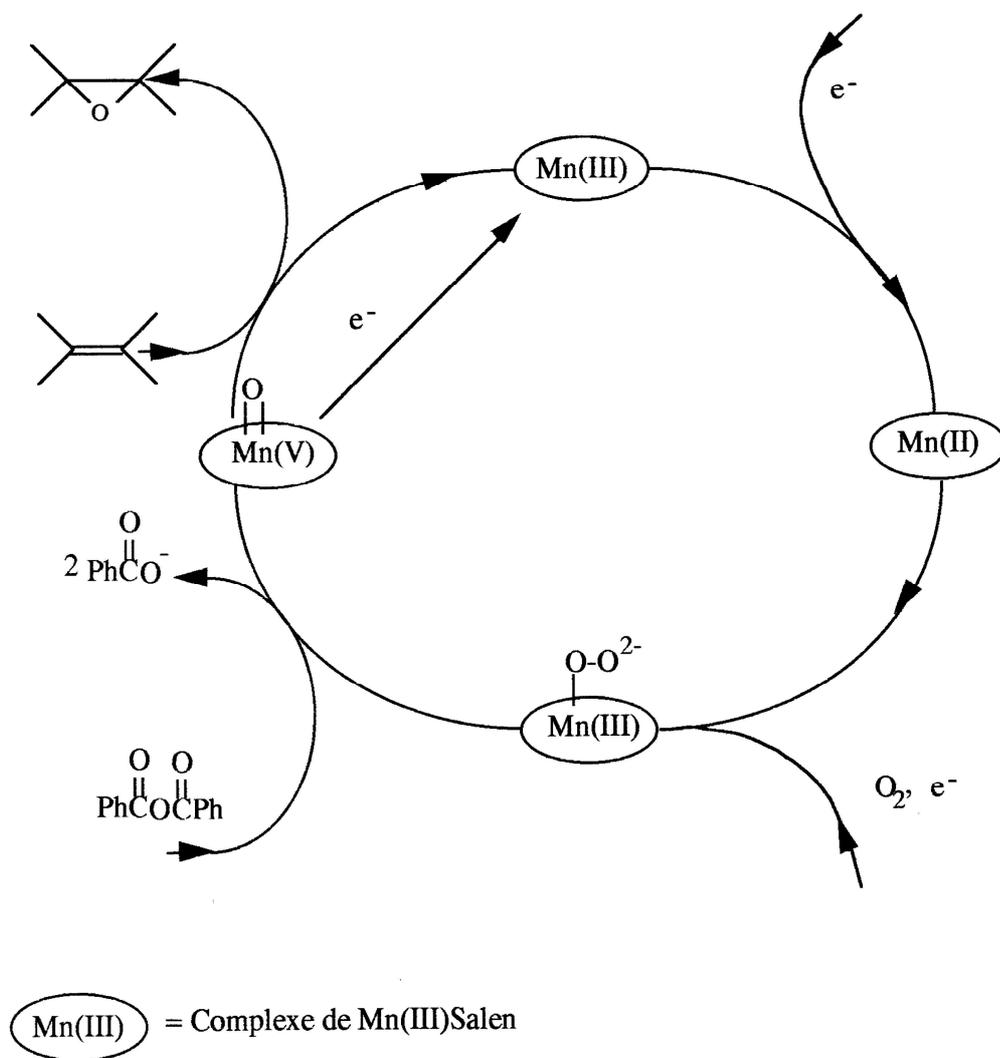


Figure 13 : Cycle catalytique d'époxydation d'une oléfine par l'oxygène moléculaire électrocatalysée par un complexe de Mn (III) Salen.

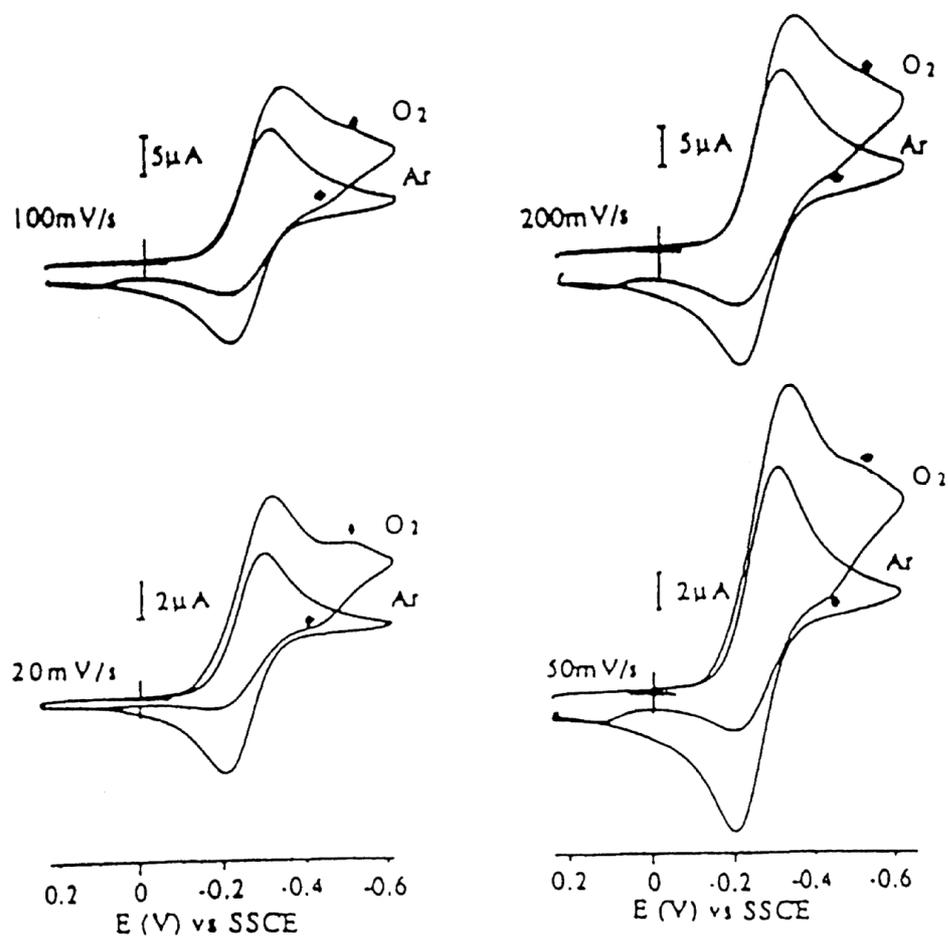


Figure 14. Voltampérométrie cyclique de complexe Mn Salen 0,77 m mol + 1-méthylimidazole 6 m mol + Et_4NClO_4 0,1 M sous Ar puis O_2 [68].

I.4.2.2 La catalyse supportée

Nous présentons dans le tableau 5 les principaux systèmes d'oxydation biomimétique par l'oxygène moléculaire, le catalyseur étant en phase supportée.

Tableau 5 : Principaux systèmes de catalyse biomimétiques par l'oxygène moléculaire en phase supportée.

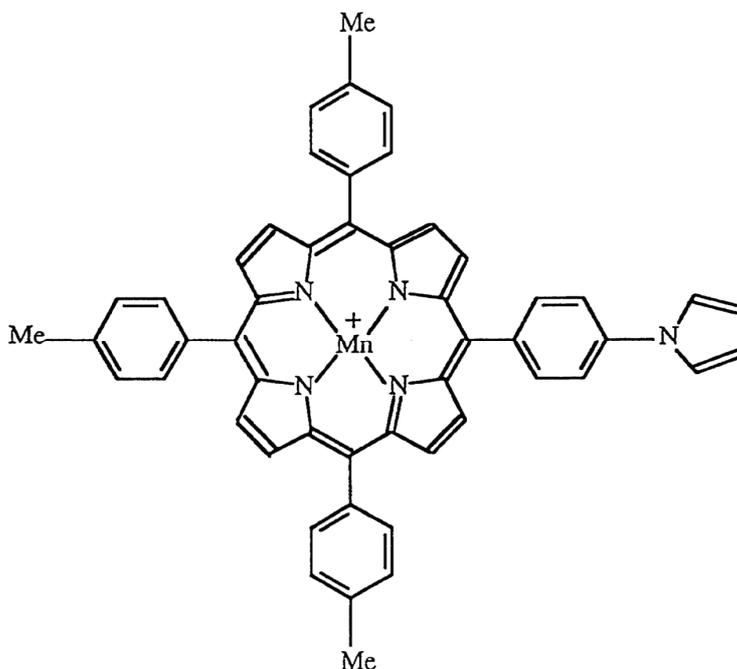
Phase	Immobilisation	Catal./réd. ^a	Substrat ^b	Produit ^c Rdt%	Réf.
Zéolithe	Adsorption	Mn(T ₄ MPyP)Cl/e ⁻	DTBP		[70]
Zéolithe	Encapsulation	FeO ³⁺ /H ₂	C. H	30 ^d	[69]
Silice	Adsorption	Fe(TPP)Cl ou Mn(TPP)Cl/NaBH ₄	C. Hex.	2,3 ^d	[71]
montmorillonite	intercalation	Mn(T ₄ MPyP)Cl/	C. D	6,7 ^d	[70]
Poly(pyrrole)	Electropolymérisation	Mn(TPP)Cl/e ⁻	C.O	20 ^e	[72]
Poly(pyrrole)	Electropolymérisation	Mn(TPP)Cl/e ⁻	C.O	36 ^e	[73]
Poly(pyrrole)	Electropolymérisation	Mn(TPP)Cl/e ⁻	C.O	85 ^e	[74]

^aT₄MPyP = tétraméthylpyridine porphyrine, TPP = Tétraphényl porphyrine, ^bDTBP = 2,6-ditertio-butylphénol (^cproduit hydroquinonique correspondant), C. H = cyclohexane (^cCyclohexanol et cyclohexanone), C. D = cyclodécane. C. D = cyclodécane (^ccyclodécanol et cyclodécانونe), C. Hex = cyclohexène (^cC.Hexéanol + C.Hexanol). C. O = cyclooctène (^coxyde de C.O); ^dpar rapport au catalyseur; ^erendement Faradique.

Bien que les supports minéraux aient conduit à de bons résultats en catalyse, les films de polymères préparés par électropolymérisation d'un catalyseur apparaissent les plus intéressants, en raison des nombreux avantages qu'ils présentent on peut citer :

- La possibilité de fixer un catalyseur sur un polymère pour la création d'une liaison covalente.
- L'obtention d'une répartition uniforme du catalyseur dans ce polymère ayant comme conséquence de minimiser les interactions du type oxydant-oxydant (destruction du catalyseur).
- L'obtention de films poreux stables et mécaniquement solides.
- L'utilisation de faibles quantités de catalyseur avec la possibilité de contrôler, par coulométrie, la quantité du polymère déposée.

Devynck et coll. [72, 73] ont été les premiers à proposer un système catalytique modèle du cytochrome P450, obtenu par électropolymérisation de la tétraphénylporphyrine de manganèse substitué par un groupe pyrrole.



L'utilisation de cette électrode avec l'oxygène moléculaire, le 1-méthylimidazole et l'anhydride benzoïque constitue un système catalytique efficace pour l'époxydation de cyclooctène puisque l'époxyde correspondant a été obtenu avec un nombre de cycles catalytiques de 310 par heure et un rendement électrique de 20 %. D'autres substrats ont pu être également oxydés par ces EM (Tableau 6).

Ce mode de modification d'électrodes a été également développé [74]. L'utilisation de monomères (11,12 et 13) dans lesquels le groupe électropolymérisable (pyrrole) est attaché au cycle porphyrinique par une chaîne carbonée (et non directement lié au macrocycle) permet d'obtenir par électropolymérisation des films catalytiques plus actifs que dans le cas précédent.

Par exemple, en présence d'oxygène, de 1-méthylimidazole et d'anhydride benzoïque, le cyclooctène a pu être époxydé sur ces cathodes avec des rendements électriques de 85 % et un nombre de cycles catalytiques de 2750 (520 par heure). Ces électrodes modifiées sont également apparues efficaces pour l'oxydation d'une molécule biologiquement active en ses métabolites [74].

Tableau 6 : Oxydation^a d'hydrocarbures par l'oxygène moléculaire électrocatalysée par un film de poly(pyrrole-porphyrine de manganèse) (EM).

Complexe déposé (en mole)	Hydrocarbure (conc)	Produits	Nbre de cycles Catalytiques ^b	Rdt électrique %
5×10^{-8}	Tétraline (0,4 M)	Tétralol-1(7,2 mM) Tétralone-1(7,0 mM)	560	99
$3,1 \times 10^{-8}$	Indane (0,1 M)	Indanone (2,2 mM)	81	8
$2,6 \times 10^{-8}$	Cylooctane (0.1 M)	Cyclooctanol (0,7 mM)	78	6
$2,5 \times 10^{-8}$	Cyclohexène {0,1 M}	Epoxycyclohexane (1,6 mM)	264	52
$1,5 \times 10^{-7}$	Cis-Cyclooctène (20 mM)	Epoxycyclooctane (8,5 mM)	162	32

^a Les électrolyses ont été réalisées dans l'acétonitrile sur feutre de carbone modifié par électropolymérisation du monomère 10.

^b Produit oxydé/catalyseur utilisé.

L'intérêt de l'électrocatalyse par l'oxygène moléculaire est devenu la préoccupation des chercheurs ces dernières années. La réactivité électrochimique de ces nouvelles molécules a été, et fait aujourd'hui, l'objet d'études approfondies afin d'établir les mécanismes et les paramètres cinétiques des transferts d'électrons dont elles sont le siège ou qu'elles déclenchent par réaction avec d'autres espèces.

Les chercheurs se sont donc penchés sur les modèles ligands bases de Schiff et les complexes correspondants. Ces ligands présentent les caractéristiques suivantes: ils sont tétradentate, montrent une bonne flexibilité surtout au niveau du pont, ils sont également électroactifs. La réduction des complexes de ces ligands conduit à la formation de complexes à bas degrés d'oxydation du métal coordonné.

I.5. Complexes métal-bases de Schiff symétriques et non symétriques

Dans cette partie, nous allons tenter de citer les travaux les plus récents et les applications de ces complexes de métaux de transition – bases de Schiff tétradentates symétriques ou non symétriques.

I.5.1. Cobalt base de Schiff

La réduction électrocatalytique de l'oxygène moléculaire et du dioxyde de carbone sur électrodes modifiées par un film de polypyrol contenant un complexe de cobalt- base de Schiff a été initiée en 1995 par LOSADA et coll. [76] qui ont synthétisé le complexes CoL^2 dont la structure est reproduite ci-dessous (Figure 15):

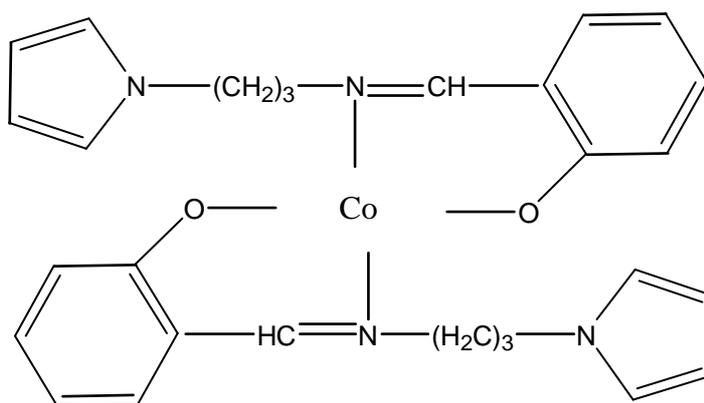


Figure 15. Structure du complexe de CoL^2

L'oxydation électrochimique dans l'acétonitrile de ce complexe donne lieu à la formation d'un film conducteur sur la surface d'une électrode en or, celui-ci est doué d'une activité catalytique dans l'électroréduction de l'oxygène et du dioxyde de carbone.

Les figures suivantes montrent la formation du film sur une électrode en or par cyclages consécutifs de CoL_2 (0.5 mmole) dans l'acétonitrile, ainsi que le voltamogramme de l'électrode d'or recouverte d'un film de poly- $[\text{CoL}_2]$. (Figure 16- a et b) :

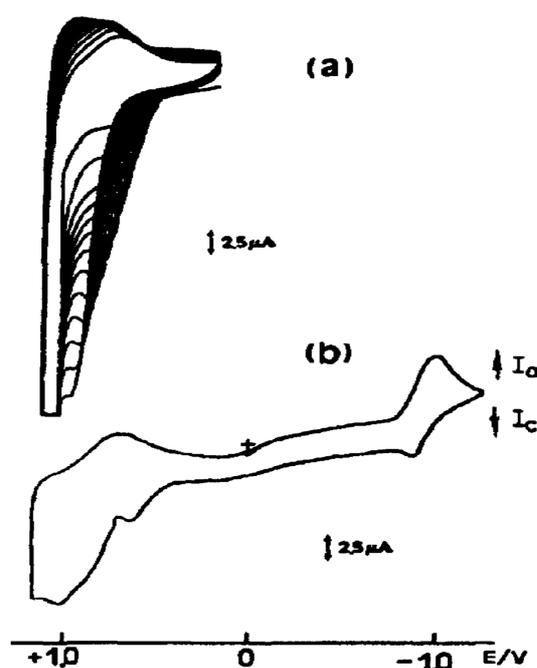


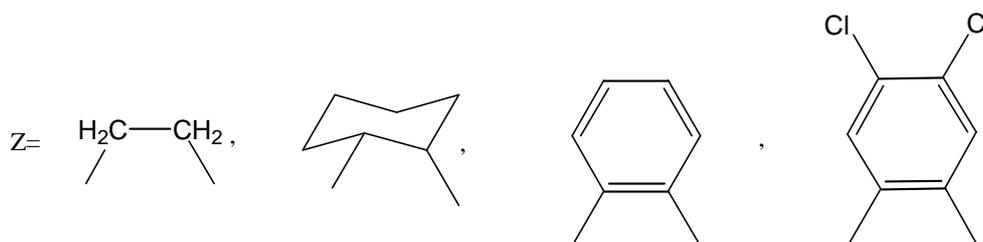
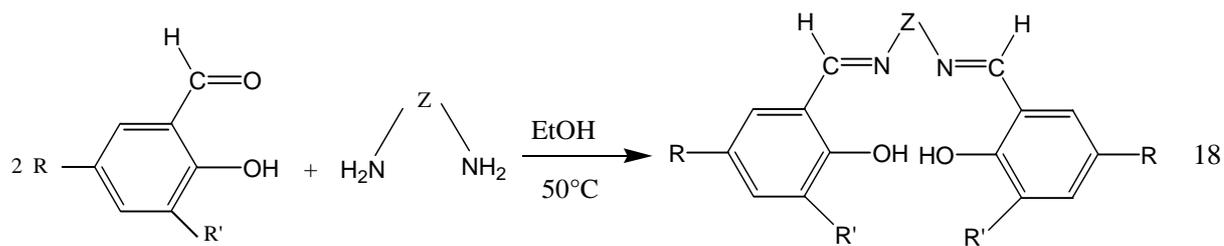
Figure 16. (a)- Voltammogrammes consécutifs de CoL_2 (0.5mM) dans l'acétonitrile + 0.1 M Bu_4NClO_4 sur électrode en or ($v = 100\text{mV/s}$). (b)- Voltammogramme sur électrode en or recouverte d'un film de poly- $[\text{CoL}_2]$ dans l'acétonitrile + 0.1 M Bu_4NClO_4 ($v = 100\text{mV/s}$).

Losada et coll. ont bien montré le comportement électrocatalytique de l'électrode modifiée par le film de poly- $[\text{CoL}_2]$ déposé sur une électrode en or, ils ont observé l'augmentation du courant de réduction en présence de CO_2 par rapport à celui en présence de N_2 , ils ont aussi montré l'efficacité de ces électrode modifiées vis-à-vis de l'électrocatalyse quand les films sont déposés par cyclage consécutifs entre -0.25 et +0.8V/ECS.

I.5.2. Oxydation et époxydation électrocatalytique par l'oxygène moléculaire en utilisant les complexes de manganèse base de Schiff

Une série de complexes de manganèse (III)-bases de Schiff symétriques de type (NNOO) ont été synthétisés et caractérisés en 1995 par Ourari [77]

La réaction globale conduisant aux bases de Schiff de type Salen est décrite ci-dessous :
(réaction18)

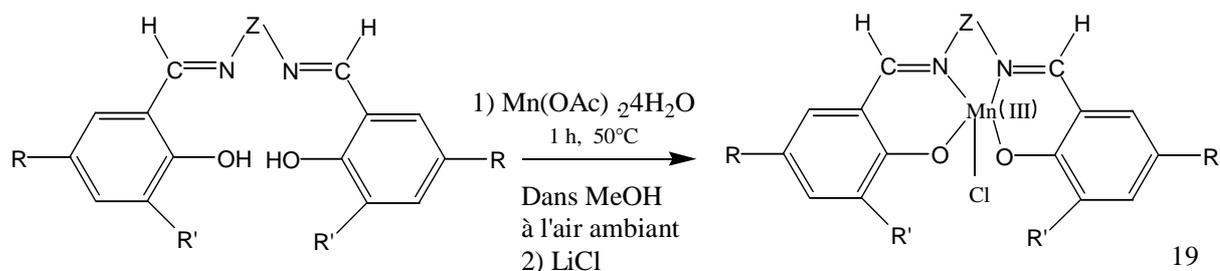


I: R = H, CH₃, NO₂, Cl ; R' = H

II: R = Cl ; R' = Cl

La métallation de ces bases de Schiff a été faite dans le méthanol sous atmosphère ambiante en présence de Mn(OAc)₂·4H₂O, comme le montre le schéma réactionnel suivant:

(réaction 19)



Ces complexes étaient donc utilisés comme catalyseurs électrochimiques pour l'oxydation de substrats organiques par l'oxygène moléculaire en présence d'une base axiale et d'un agent activant, l'anhydride benzoïque, Ourari [77] a montré que la nature reliant les deux motifs salicylaldehydiques dans le ligands est d'une grande importance, il a également montré que les complexes les plus efficaces étant ceux contenant un pont ethylidène alors que la plus faible activité catalytique des complexes est remarquée pour ceux dont les ponts sont cycliques.

L'auteur a notamment développé l'activité catalytique de ces complexes manganèse (III)- bases de Schiff sur l'oxydation de la tétraline pour donner la cétone correspondante et ce en présence du 2- méthylimidazole et un anhydride contenant 2% d'acide benzoïque, il a montré que la sélectivité de cette oxydation présente un avantage par rapport au système catalytique développé en série porphyrinique qui fournit un mélange équimolaire d'alcool et de cétone.

L'auteur a noté que les complexes manganèse (III)- bases de Schiff sont des catalyseurs beaucoup moins stables que leurs analogues porphyriniques pour réaliser des oxydations biomimétiques.

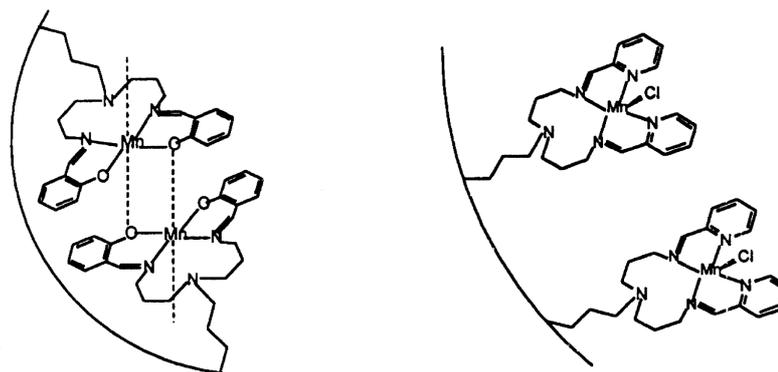
I.5.3. Oxydation du cyclohexène à la surface d'un support mésoporeux contenant un complexe de manganèse base de Schiff

C'est en 1999 que LAU et coll. [78] ont synthétisé un ligand de type NNNN, le 1,11bis (2-pyridyl)-2, 6,10- triazaundec-1,10-diène. Ils ont greffé ce ligand dans un support mesoporeux préparé à partir de $C_{16}H_{33}N(CH_3)Br$, comme il est décrit par les auteurs.

Le complexe de manganèse de type NNNN a été ensuite synthétisé à partir du ligand précédent et a été suspendu à la surface interne du support mesoporeux qui est constitué de tunnels réguliers et uniformes dans lesquels les complexes de manganèse - base de Schiff sont suspendus. Les auteurs ont montré une activité catalytique très significative vis-à-vis de l'oxydation du cyclohexène que son analogue manganèse -base de Schiff NNOO suspendu sur le même support et avec un même recouvrement. (Figure 17)

Les rendements sont augmentés de 26.7% pour MnL (NNOO) à un rendement de 99.8% avec le MnL (NNNN) pour une même couverture en surface interne du support mesoporeux.

Les auteures ont expliqué que le fait d'encapsuler ces complexes- base de Schiff dans ce genre de tunnels au sein du support cela évite la formation de dimères μ -oxo qui désactive l'activité catalytique des complexes- base de Schiff , comme ça a été montré dans le cas d'encapsulation des complexes dans les zéolites.



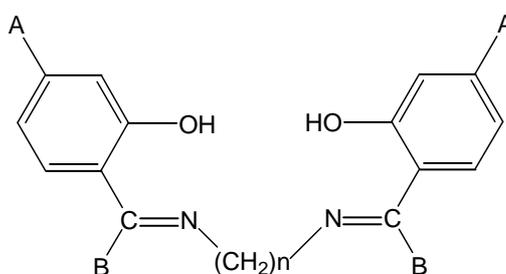
a) Mn-NNOO/support mesoporeux

b) Mn-NNNN/support mesoporeux

Figure 17 : Complexes de MnL (a- NNOO et b- NNNN) suspendus à la surface interne d'un support mesoporeux

I.5.4. Complexes d'oxovanadium base de Schiff tétradentates comme catalyseurs sélectifs dans l'oxydation des oléfines

C'est aussi en 1999 que Boghaie et coll. [79] ont synthétisé des complexes oxovanadium à partir des bases de Schiff suivantes (Figure 18)



$$n = 2, 3$$

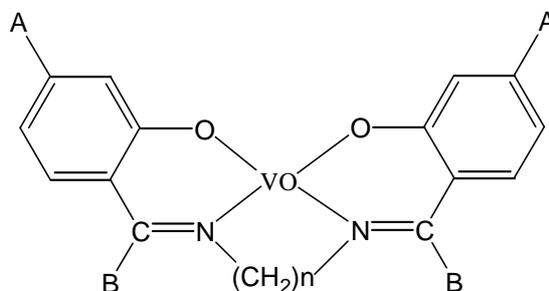
$$A = \text{H, OH} \quad B = \text{H, CH}_3$$

Figure 18 : Bases de Schiff synthétisé par Boghaie

Les auteurs se sont inspirés de travaux antérieurs [80,81] utilisant des catalyseurs pour l'oxydation sélectives oléfines tels que les complexes de Mo(IV), V (V) et de Ti (IV) qui sont très importants dans les procédés industriels pour la préparation de l'oxyde de propylène, et

l'utilisation du dioxygène comme oxydant dans ces procédés est très économique.

Les complexes oxovanadium-bases de Schiff ont été préparés avec de rendements raisonnables allant de 53-93%, leur structure générale est donnée ci-dessous (Figure 19):



$$n = 2, 3$$

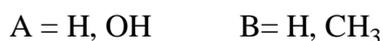


Figure 19 : complexes d'oxovanadium correspondants (selon Boghaie)

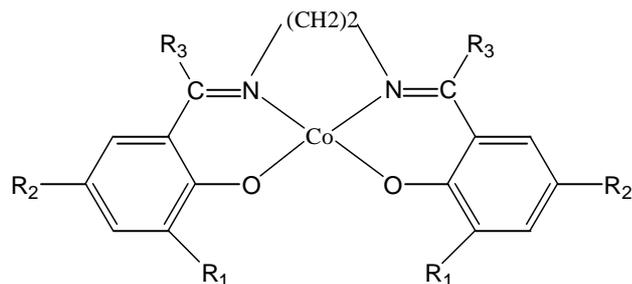
Les auteurs ont étudié l'activité catalytique de ces catalyseurs vis-à-vis de l'oxydation du cyclohexène en présence du dioxygène dans l'acétonitrile ou la DMF et sous une température de 78-81°C. Sous ces conditions, l'oxydation du cyclohexane produit un mélange de l'oxyde de cyclohexène, du 2-cyclohexène1-ol et du 2-cyclohexène1-one.

Ils ont conclut que ces catalyseurs sont très stables, et peuvent être utilisés en activité catalytiques mais sont peu sélectifs pour les réactions d'exposition.

I.5.5. activité catalytique des complexes de cobalt bases de Schiff

Dans l'année 2001 A Pui et coll [82] ont synthétisé et caractérisé toute une série de complexes de cobalt - bases de Schiff tétradentates avec des sites donneurs NNOO et de géométrie octaédrique, ces complexes sont des dérivés de la bis-(salicyladehyde) éthylènediimine.

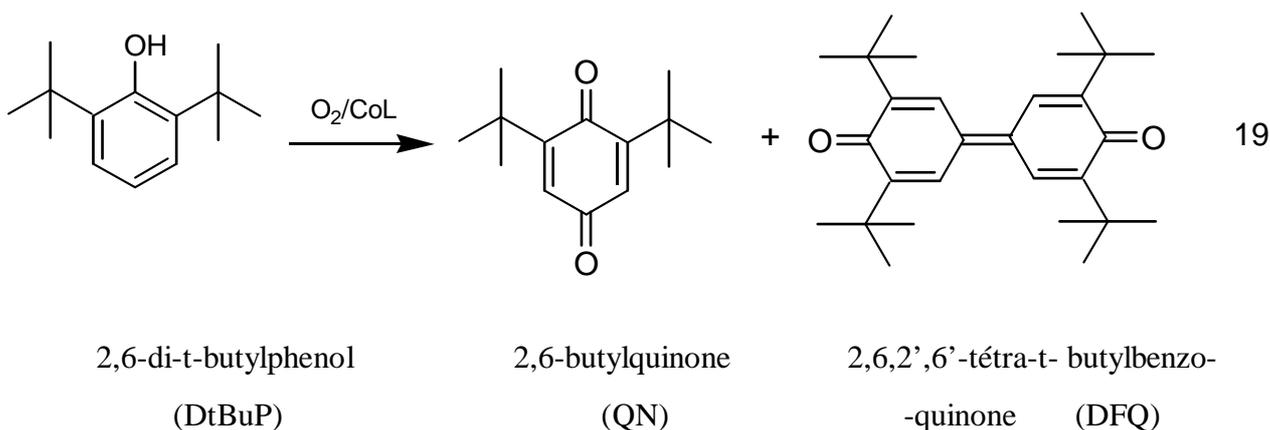
Les complexes de cobalt correspondants ont été préparés à partir des bases de Schiff et de l'acétate de cobalt hexahydraté dans l'éthanol porté au reflux sous atmosphère d'argon pendant une heure, la structure générale de ces complexes est représentée ci-dessous (Figure 20):



Complexe	R ₁	R ₂	R ₃
CoNSalen	H	NO ₂	H
CoEtSalen	H	H	CH ₃ -CH ₂
CoDiEtSalen	I	I	CH ₃ -CH ₂
CoDMISalen	I	CH ₃	CH ₃

Figure 20 : Formules générales du complexe du cobalt étudié par Pui.

L'activité catalytique des ces composés à été étudiée dans les réactions d'oxydation du 2,6-di-t-butylphenol en présence de l'oxygène moléculaire dans une solution de DMF, comme il est montré dans le schéma réactionnel suivant (réaction 19) :



Les auteurs ont remarqué la formation de deux produits par cette réaction d'oxydation ils ont expliqué que le mécanisme d'oxydation du phénol avec du dioxygène en présence des complexes de cobalt passe par un intermédiaire peroxyde [LCO-O-O DtBuP] qui est le précurseur de la quinone, et l'arrangement de deux radicaux phenoxy, suivi d'une oxydation donne lieu à une diphenoquinone, le tableau suivant regroupe les rendements des deux produits en utilisant différents catalyseurs de cobalt.

Les auteurs ont montré que la quinone est le produit majoritaire avec des rendements élevés allant de 94 à 100% en utilisant ces catalyseurs cobalt bases de Schiff, le tableau 7 suivant résume les différents rendements en utilisant ces catalyseurs de cobalt :

Tableau.7 : Résultats de l'oxydation par l'oxygène du DtBuP en présence de CoL

Catalyseurs CoL	Temps de réact. en heure	% transformation du DtBuP	QN %	DFQ %
Co(DMISalen)	1	100	100	0
Co(Salen)	2.5	100	98	2
Co(EtSalen)	7	90	90	10
Co(DIEtSalen)	16	93	94	6
Co(NSalen)	20	100	90	10

Les résultats fournis par notre étude bibliographique confirment qu'il est possible d'atteindre avec une certaine sélectivité l'oxydation catalytique par l'oxygène moléculaire de substrats organiques en présence d'une base axiale et d'un agent activant, le rendement de ces réactions peut même atteindre les 100% pour certains catalyseurs comme le montre le tableau ci-dessus.

Notre travail est donc orienté vers la synthèse de nouveaux catalyseurs métal – bases de Schiff tetradentates non symétriques et leur utilisation dans des réactions d'oxydation par l'oxygène moléculaire.

Nous avons choisi des ligands de type Salen contenant des ponts non symétriques, la littérature ne fournit aucun travail dans ce sens, et nous espérons apporter notre contribution à l'activité électrocatalytique par l'oxygène moléculaire en utilisant ces nouveaux catalyseurs pontés au phénol et à la pyridine.

I.6. Les complexes de métaux- bases de Schiff et les supramolécules

En 2005 Kleij et coll. [83] ont réussi à encapsuler facilement des phospho-ligands à partir des interactions de coordination entre des complexes de zinc-base de Schiff (Zn(II)-salphen) et des modèles de pyridylphosphane (phospho-ligands) et ceci pour préparés des catalyseurs appropriés pour l'oxydation d'oléfines, figure 21 . Le modèle a une forte incidence sur la structure du catalyseur et, par conséquent, sur l'orientation de la réaction dans

l'hydroformylation de 1-octène. Les capsules moléculaires représentent une classe importante dans le contrôle de la réactivité et la sélectivité des réactions [84-89], comme le montre le schéma suivant, réaction 20 :

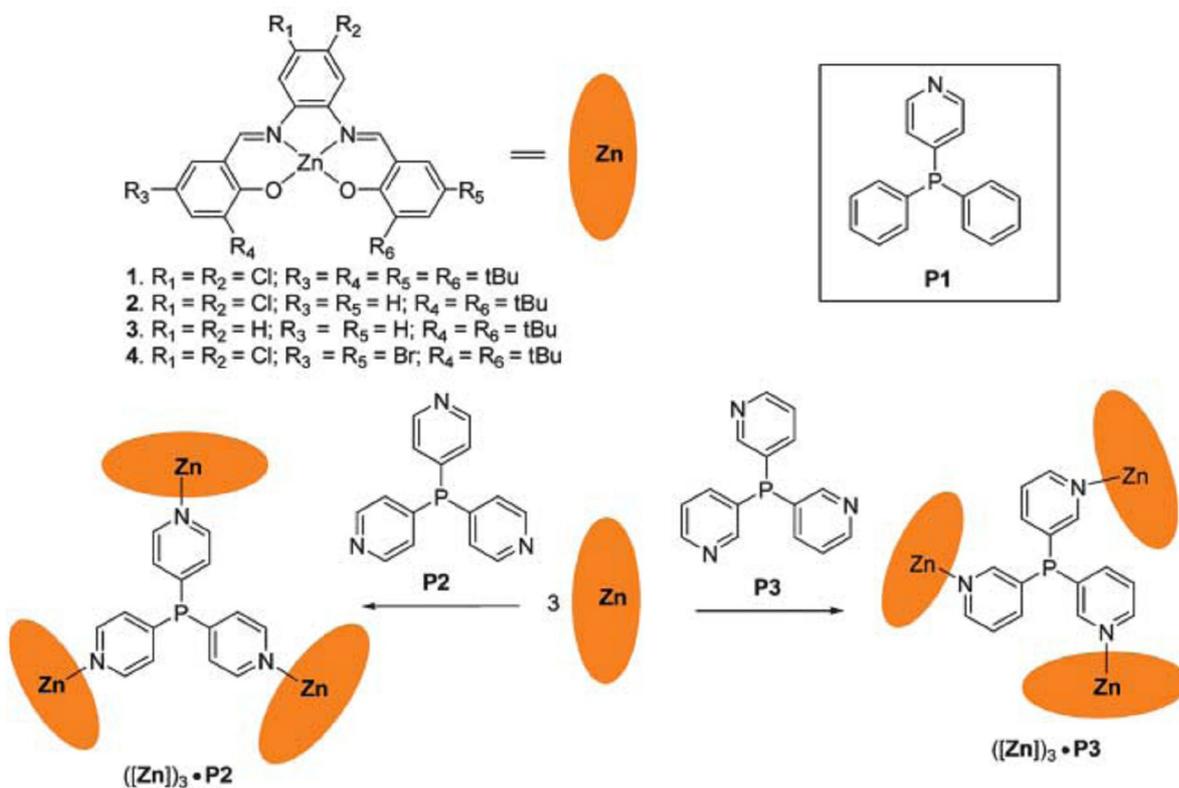
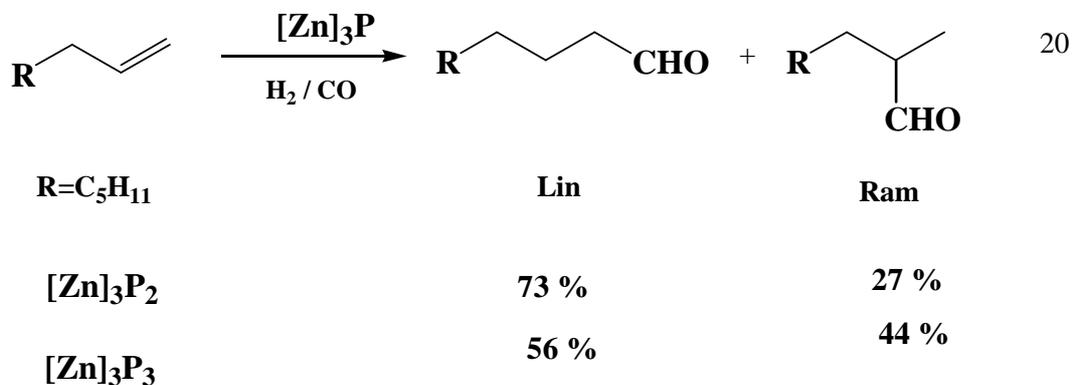


Figure 21 . Catalyseur élaboré par Kleij et coll.

La régulation allostérique, où un métabolite de la voie réactionnelle peut se fixer de façon non-covalente à l'enzyme et ainsi moduler son activité, est une forme très connue dans le contrôle biologique des molécules[90,91], cependant, elle est méconnue comme catalyseur en synthèse organique [92-97]. Avec l'avènement de l'approche supramoléculaire dans la construction d'édifices multimétalliques, les chercheurs ont relevé un grand défi dans le contrôle et la disposition spatiale des ligands et du métal de base. L'idée dans le « designer » des ces nouveaux catalyseurs si complexes deviennent une réalité. En effet, d'importants progrès récents ont été réalisés dans l'usage des composés supramoléculaires comme catalyseur [98-100]. La figure 22 suivante montre l'une des applications des complexes de base de Schiff comme composés de départ pour la préparation de catalyseurs supramoléculaires [101]

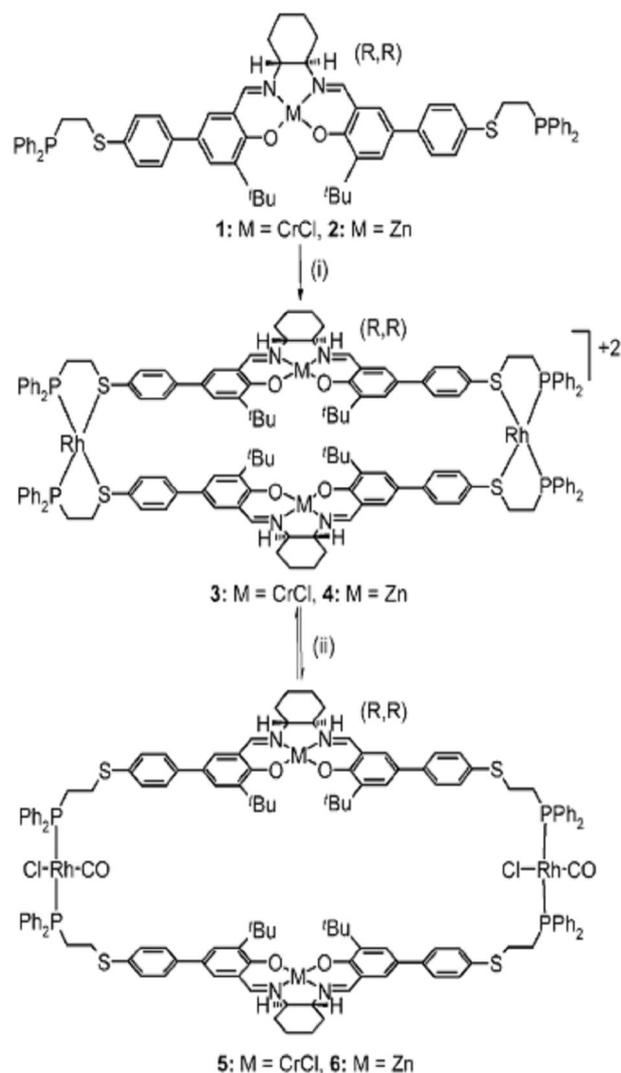
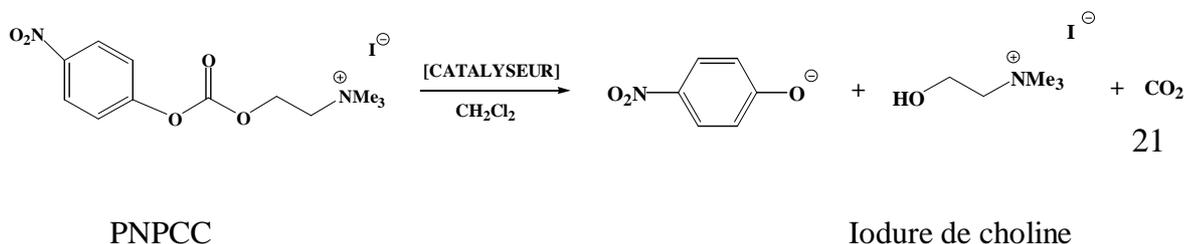


Figure 22. Catalyseur supramoléculaire

Aussi, l'intérêt des complexes bases de Schiff est très bien illustré dans l'hydrolyse de la para-nitrophényl choline carbonate (PNPCC), comme le montre la réaction 21 suivante :



S. Richeter et J. Rebek [102] ont pu synthétiser une macrostructure (Zn-1) en greffant un complexe de zinc-base de Schiff sur une resorcin-[4]-arène, voir la figure 23 ci-dessous, les auteurs ont suivi la cinétique de cette hydrolyse en absence et en présence de ce catalyseur et à différente concentration, ils ont conclut que les constantes de vitesse observées sont du première ordre et que le PNPCC se décompose après 5 heures en l'absence du catalyseur, alors que cette décomposition est significative en présence d'un taux élevé en catalyseur. Le tableau 8 suivant résume la durée et les constantes de vitesse de cette hydrolyse

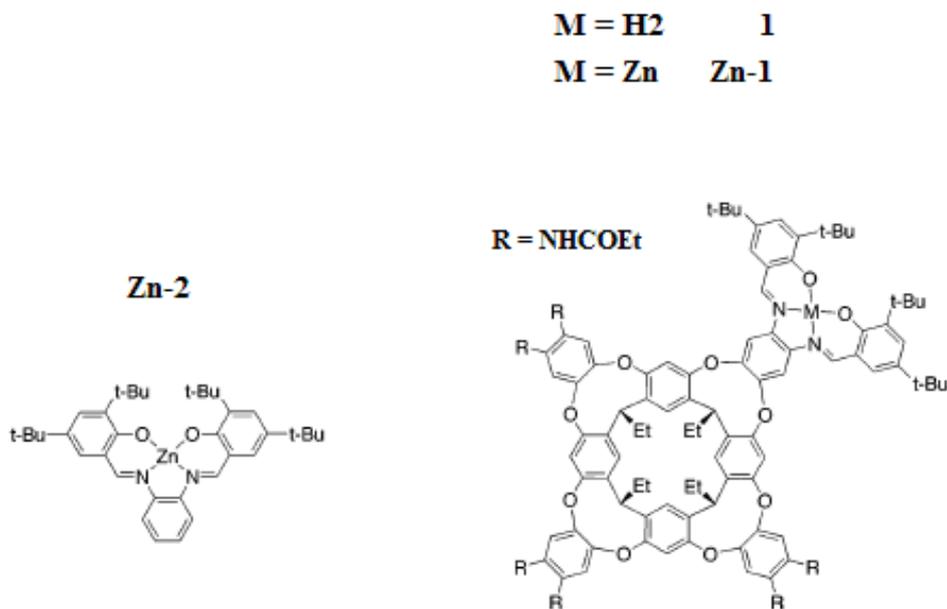


Figure 23. Structure de la macromolécule de Richeter et Rebek

Tableau 8. Constantes de vitesse et temps de réaction de l'hydrolyse du PNPCC

Hyd rolyse	Catalyseur (mole %)	k_{obs} (10^{-3} mn^{-1})	t (mn)
1	/ (0)	1.6	> 300
2	Zn-1 (10)	10.3	85
3	Zn-1 (20)	19.1	38
4	Zn-1 (50)	43.7	9
5	Zn-2 (100)	84.7	4
6	1 (20)	3.6	230
7	Zn-1 (20)	1.6	>300

I.7. Conclusion 1:

Au cours de cette étude bibliographique nous avons montré l'importance des bases de Schiff et leurs complexes en catalyse homogène en solution, ou en hétérogène dans le cas de leur utilisation comme électrodes modifiées, principalement dans l'oxydation d'oléfines ou dans les réactions d'époxydation. Les supramolécules ont également leur part quant à leur synthèse. La stabilité et l'efficacité catalytique offrent à ces composés des applications potentielles ces dernières années, ce qui fait que leur synthèse ne cesse de s'accroître. Il est à noter que les complexes métaux de transition-bases de Schiff symétriques sont plus présents dans la littérature que leurs homologues non symétriques.

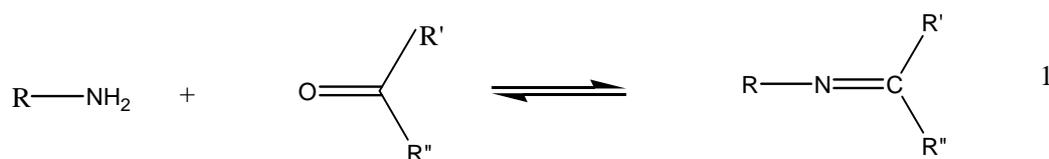
II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COMPLEXES BASES DE SCHIFF TETRADENTATES NON-SYMETRIQUES

Dans ce chapitre nous allons décrire la synthèse, la caractérisation des ligands tétradentates bases de Schiff ainsi que leurs complexes correspondants.

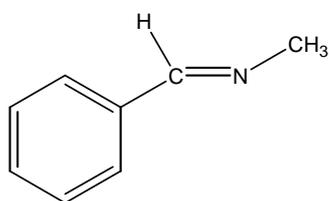
Un bref rappel bibliographique résumant les principaux travaux liés à la préparation de ce type de ligands et leurs complexes métalliques s'avère nécessaire.

II.1. Définition de la base de Schiff

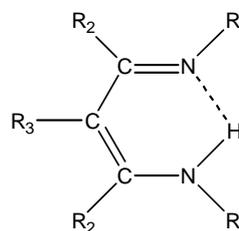
Une base de Schiff est définie comme étant la condensation d'une amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde. Cette condensation conduit à un produit renfermant la fonction imine caractérisant la base de Schiff comme le montre la réaction suivante (équation-1):



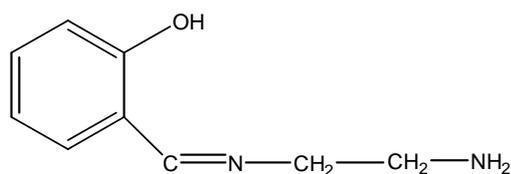
Les ligands bases de Schiff sont doués d'une aptitude à former des liaisons de coordination avec les métaux de transition, ils peuvent être classés selon leur nombre de sites coordinants, ils peuvent être mono, bi, tri, tétra ou pentadentates, etc. Les exemples de la figure 1 donnés ci-après montrent les différents types de structures de ces bases de Schiff :



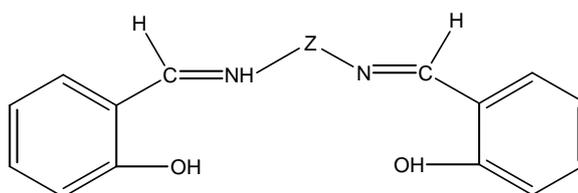
Ligand monodentate



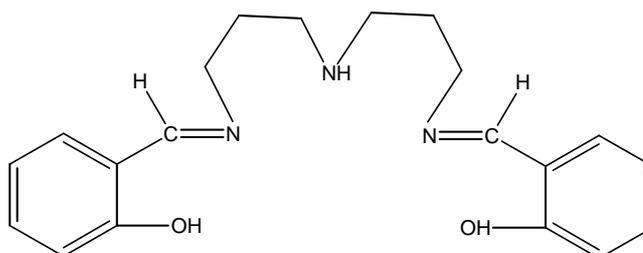
Ligand bidentate



Ligand tridentate



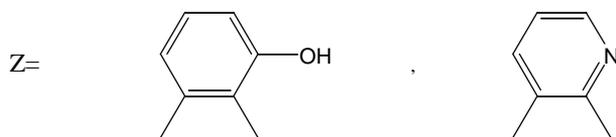
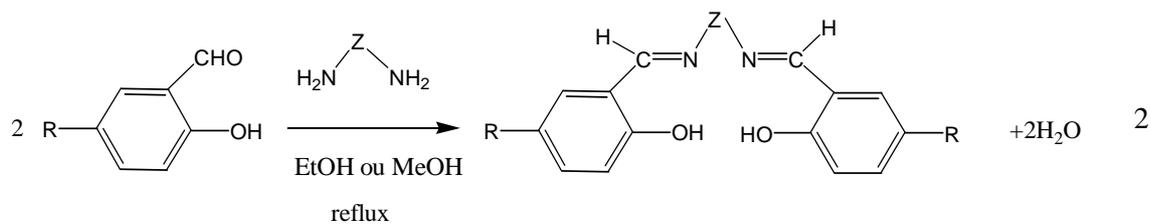
Ligand tétradentate



Ligand pentadentate

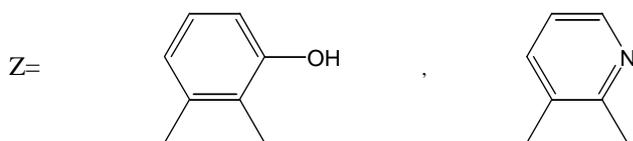
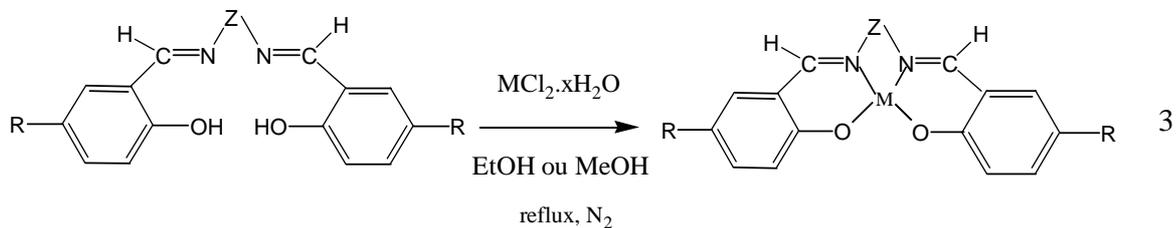
Figure 1. Différents types de bases de Schiff

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux bases de Schiff tétradentates non symétriques qui seront utilisées comme produits de bases pour la préparation des complexes métalliques. Ces ligands sont obtenus par la condensation de l'aldéhyde salicylique ou ses dérivés sur une diamine aromatique non symétrique. Le schéma suivant (équation 2) illustre la séquence réactionnelle globale de la formation de la base de Schiff asymétrique.



Ce sont donc ces ligands que nous prendrons comme produits de départ pour la préparation de nos complexes métalliques.

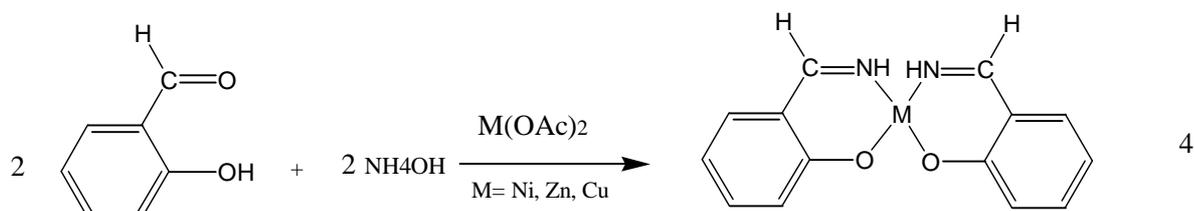
La réaction générale mettant en jeu les bases de Schiff et les réactifs sels métalliques est donnée ci-dessous (équation 3)



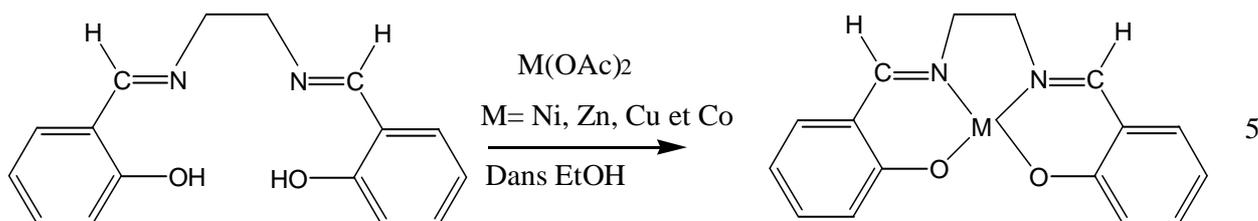
Notons que dans le cas des complexes du manganèse et du fer, le centre métallique est trivalent dont la troisième valence est assurée par l'ion chlorure.

II.2 Généralités et historique sur les bases de Schiff

C'est en 1864 que Schiff [103] réalisa les premières synthèses de ce type de composés, les premiers complexes de cette famille furent obtenus pour Pfeiffer et coll. [104] en 1931 et c'est à partir de cette date que la synthèse de métaux de transition bases de Schiff devient systématique. Les premiers complexes de cette famille ont été obtenus selon l'équation-4 suivante:

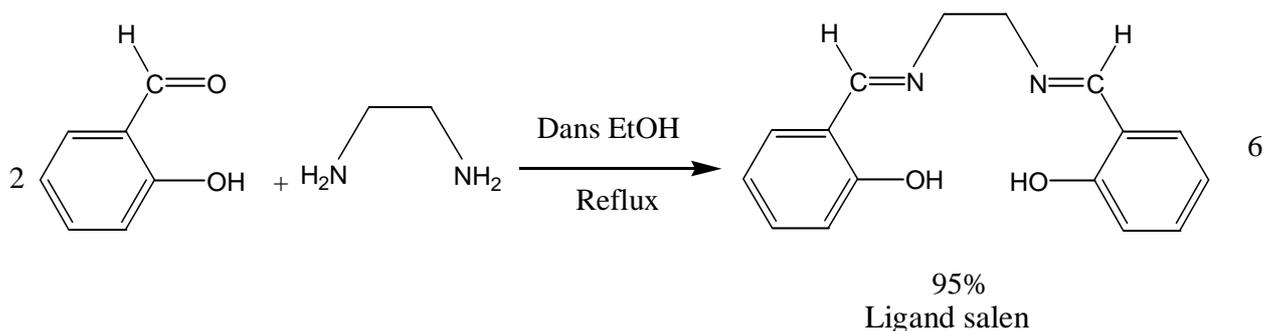


Les premiers complexes de ligands base de Schiff tétradentates avec un pont éthylène, usuellement appelés Salen, ont été obtenus par Pfeiffer [105] et par Tsumaki [106], ils ont préparé des complexes de cuivre de nickel et zinc, suivant l'équation 5 ci-dessous :



Il est à rappeler que les structures de ces ligands sont restées longtemps mal élucidées. Plus tard, avec le développement des techniques d'analyse telles que la RMN et les rayons-X, un certain nombre d'études concernant ces structures a cependant été réalisé par Diehl [107] et Gullotti et coll. [108].

Diehl a réalisé des réactions pour l'obtention du ligand Salen avec un très bon rendement (95%) comme il est montré dans l'équation 6 suivante; l'objectif de cette synthèse étant la préparation des complexes de cobalt.



Quant aux développements de la synthèse des complexes métaux de transition, beaucoup de travaux ont été rapportés par la bibliographie, parmi ces travaux nous pouvons citer les plus récents concernant ceux de la complexation du fer [109], du nickel [110], du cuivre [111,112], du ruthénium [113] et du manganèse [114-117].

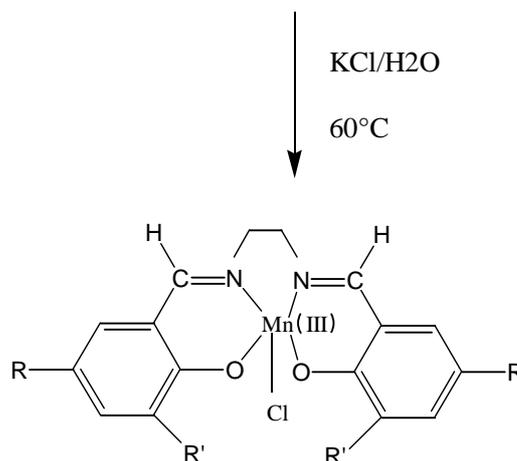
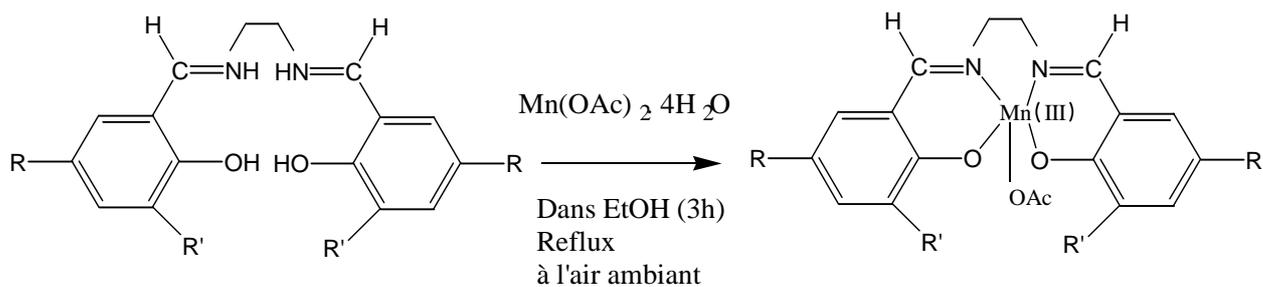
En 1981 Coleman et coll. [118] ont réalisé la synthèse et la caractérisation électrochimique de complexes de manganèse (III)- bases de Schiff pentadentates.

II.3. Rappels sur la synthèse des complexes métaux de transition bases de Schiff

Les études bibliographique ont montré que le métal le plus utilisé dans les complexes bases de Schiff en vue de réaliser des études de l'activité catalytique avec l'oxygène moléculaire, est le manganèse à cause de son couple redox qui apparaît au voisinage de zéro Volt, inférieur au couple redox de l'oxygène moléculaire, indispensable pour réaliser des réactions d'époxydation ou d'oxydation.

En ce qui concerne la synthèse des complexes de manganèse à partir des ligands bases de Schiff tétradentates, on peut particulièrement citer les travaux de Boucher et coll. [119]. Ces complexes ont été obtenus en deux étapes :

- Obtention du complexe avec un l'ion acétate comme base axiale sur le centre métallique, et cela par oxydation du Mn(II) en Mn(III) par l'action de l'oxygène de l'air,
- L'ion acétate est ensuite échangé par un chlorure (MCl) comme le montre le schéma réactionnel suivant. équation 7.



Base de Schiff	R	R'
H ₂ Salen	H	H
H ₂ MeSalen	Me	H
H ₂ BuSalen	Bu	H
H ₂ MeOSalen	MeO	H
H ₂ BrSalen	Br	H

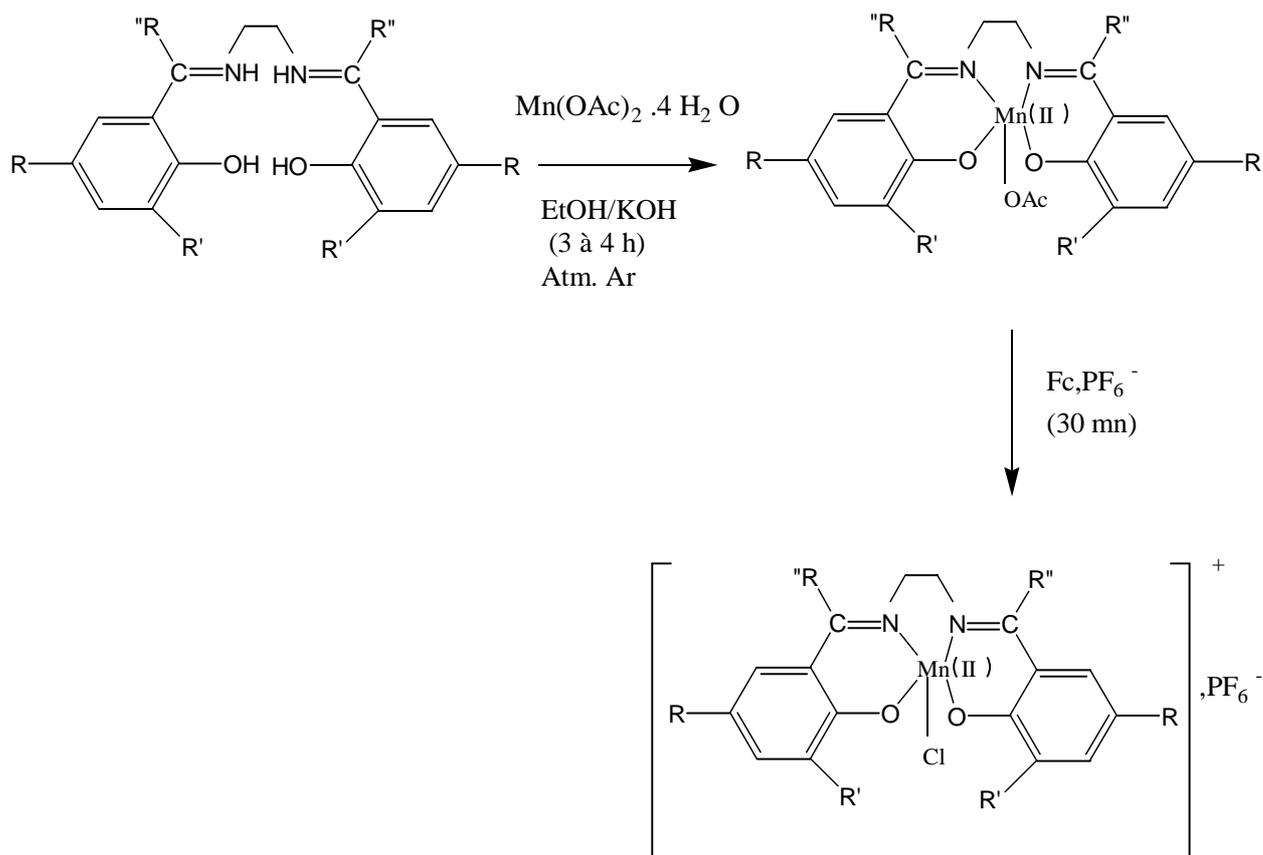
7

Une autre manière de préparer ces complexes a été initiée par Kochi et coll. [120].
 Les complexes de manganèse sont obtenus en deux étapes distinctes :

1^{ère} étape : Formation des complexes de manganèse (II) en atmosphère inerte (atmosphère d'argon).

2^{ème} étape : Transformation du Mn (II) en Mn (III) par action de l'hexafluorophosphate de ferricénium (Fc^+ , PF_6^-).

Le schéma réactionnel 8 suivant illustre la synthèse de ces complexes :



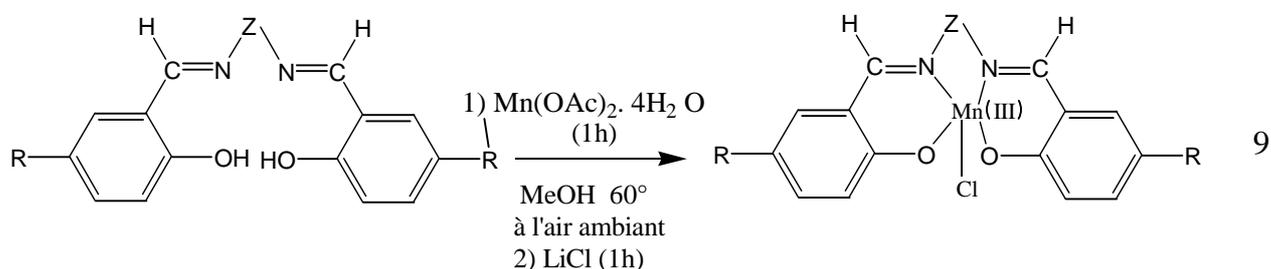
8

Base de Schiff	R	R'	R''
$\text{H}_2(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Salen}$	CH_3O	H	H
$\text{H}_2(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Salen}$	CH_3O	H	H
$\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Salen}$	H	H	C_6H_5
$\text{H}_2(\text{Cl})_2\text{Salen}$	Cl	H	H
$\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{Salen}$	NO_2	H	H

La comparaison de la méthode de Boucher avec celle de Kochi montre bien l'influence de l'oxygène sur l'orientation de la réaction vers la formation d'un complexe manganèse (III) en présence d'oxygène.

En 1981, Matsushita et coll. [121] ont repris ces synthèses de complexes de manganèse III bases de Schiff en simplifiant le mode opératoire décrit précédemment par Boucher. Ils ont réalisé cette synthèse en échangeant l'ion acétate par un ion chlorure par l'addition du LiCl après la formation de complexes manganèse (III) dans le milieu

réactionnel. Ceci a permis alors d'obtenir le complexe attendu en une seule étape. (Equation 9) :



Base de Schiff	Z	R
Salen	CH ₂ CH ₂	H
(NO ₂) ₂ Sal	CH ₂ CH ₂	NO ₂
(Br) ₂ Salen	CH ₂ CH ₂	Br
(Br) ₂ Salen	CH ₂ CH ₂ CH ₂	Br

Cette méthode a été adoptée par Jacobsen et coll. [122] pour la synthèse des complexes de manganèse (III) bases de Schiff contenant des ligands optiquement actifs.

A partir de tous ces modes opératoires, nous avons choisi la méthode de Boucher pour la synthèse des complexes Mn(III)CIL¹, Ni(II)L¹, Cu(II)L¹, Mn(III)CIL², Ni(II)L², Cu(II)L². Pour les complexes contenant les mêmes ligands que précédemment mais avec les métaux Fe, Co et Zn, ainsi que toute la série de complexes avec le ligand H₂L³, nous avons adopté une autre méthode utilisée par de nombreux auteurs. Nous citons, entre autres, les travaux de K. Mitra et coll. en 2006 [123], de Samanta et coll. en 2007 [124] dans la même année et ceux de Salomão et coll. [125] en 2007. Cette méthode consiste à réaliser les réactions de métallation des ligands bases de Schiff directement, et en une seule étape, à partir des chlorures de métaux correspondants (MCl₂) et, par conséquent, nous avons évité l'étape d'échange de l'ion acétate par l'ion chlorure.

II.4. Synthèse des ligands bases de Schiff tétradentates non symétriques et leurs complexes

Le présent travail consiste, au préalable, en la synthèse de deux types de ligands tétradentates non symétriques l'un ponté au phénol l'autre à la pyridine. Ensuite des complexes aux métaux de transition seront préparés à partir de ces ligands. Il faut signaler que cette dissymétrie se présente au niveau du pont reliant les deux unités salicylidènes :

Nous rappelons que tous les produits et solvants (Aldrich ou Merck) sont utilisés sans aucune purification préalable.

II.4.1. Mesures physiques

Un bref rappel des différentes techniques spectroscopiques utilisées pour renforcer l'identification de nos ligands et complexes est donné ci-dessous.

II.4.1.1. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres RMN¹H des ligands et des complexes diamagnétiques de Zn(II) et de Ni(II) ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 300 MHz (400 ou 500 MHz pour la RMN-2D) à 297 K. Le solvant deutéré le mieux adapté pour nos complexes est le DMSO-d₆ et ceci à cause de leurs solubilité et stabilité dans ce solvant, d'autant plus que les signaux du résidu du solvant non deutéré ne se superposent pas à ceux de l'échantillon. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne.

II.4.1.2. L'Infra Rouge (IR)

Les analyses en infra rouge ont été menées sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 1000 FTIR à double faisceau, muni d'un système d'acquisition à transformée de Fourier; le KBr est le support utilisé pour la préparation des pastilles, les spectres sont tracés entre 600 et 4000 cm⁻¹.

II.4.1.3. L'Ultraviolet - Visible (UV/Vis)

L'étude par absorption UV/Vis des ligands et complexes base de Schiff a été conduite sur un spectrophotomètre Unicam UV-300. La cellule d'étude, en quartz, est de 1 cm d'épaisseur, le solvant adéquat pour mener cette étude est le diméthylformamide (DMF) ou

l'acétonitrile (AN), selon la solubilité du complexe. Les spectres électroniques ont été tracés dans l'intervalle de 200 à 700 nm.

II.4.1.4. La Spectrométrie de Masse (SM)

Pour renforcer l'identification de nos structures, ces ligands et complexes correspondants ont également fait l'objet d'une étude par spectrométrie de masse à l'Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaire (ISIS) de Strasbourg, et ceci pour mettre en évidence les masses moléculaires. C'est dans un spectromètre Bruker Daltonics flexAnalysis en utilisant le dithranol comme matrice lors de la réalisation de ces analyses.

Certains complexes ont fait l'objet d'une étude par la technique d'ionisation appelée couramment FAB (Fast Atom Bombardment). Le composé est dissous dans un solvant visqueux tel que le glycérol (matrice), puis ionisé par un faisceau d'atomes de xénon (Xe) à forte énergie translationnelle.

D'autres sont soumis à la spectrométrie de masse en mode MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser desorption/Ionisation – Time Of Flight). Cette technique permet l'ionisation de l'échantillon solide, dispersé sur la surface d'une plaque métallique (cible) désorbé par Laser depuis une matrice tel que le dithranol. Rappelons que la procédure MALDI est une technologie récente et elle est actuellement la plus utilisée pour la détermination de la masse moléculaire d'un grand nombre de molécules à masses moléculaires très élevées [127].

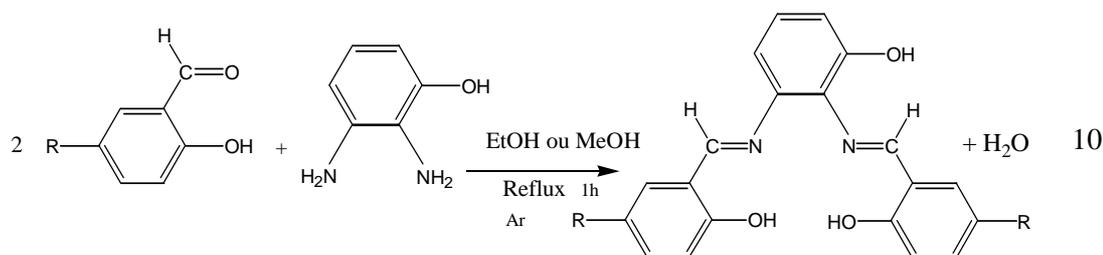
II.4.1.5. La microanalyse

Les échantillons sont également soumis à une analyse élémentaire afin d'évaluer leur degré de pureté. Les analyses ont été conduites par un appareil de type Elementar-Vario EL III-CHNOS à l'Institut Européen de Chimie de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg.

II.4.2 Synthèse des ligands

II.4.2.1. Synthèse des ligands pontés au phénol

Le schéma réactionnel global de la réaction de synthèse du ligand base de Schiff est représenté ci-après : équation 10



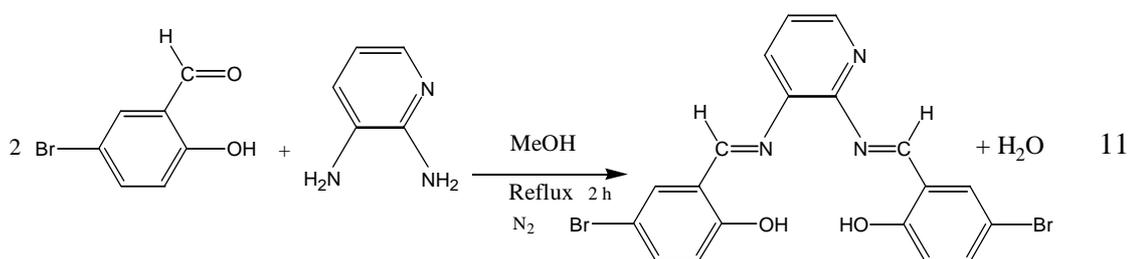
R = H, (H_2L^1), N, N'-bis (salicylidène)-2,3-diaminophénol

R = Br, (H_2L^2), N, N'-bis (5-bromosalicylidène)-2,3-diaminophénol

Dans un ballon de 50 ml surmonté d'un réfrigérant contenant 0.124 g (1 mmole) du 2,3-diaminophénol dissoute dans 5 ml d'éthanol (EtOH), sont ajoutés 0.402 g (2 mmole) de salicylaldehyde, ou de son dérivé bromé, dissoutes dans 15 ml d'éthanol. Le mélange, sous agitation, est porté au reflux sous atmosphère d'argon pendant une heure. Un précipité est observé à la fin de la réaction. Le brut réactionnel est ensuite filtré, lavé à l'éthanol, puis à l'éther diéthylique. La pureté des ligands a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM), en utilisant le dichlorométhane/méthanol ($CH_2Cl_2/MeOH$: 9.5/0.5, v/v) comme éluant. Les ligands ont été séchés sous vide pendant une nuit. Les températures de fusion de H_2L^1 et H_2L^2 sont respectivement 177 °C et 214 °C. Le tableau 1 ci-après résume les principales caractéristiques physiques de ces ligands.

II.4.3. Synthèse du ligand ponté à la pyridine

Le schéma réactionnel de la synthèse est représenté par l'équation 11 suivante :



H_2L^3 : N, N'-bis (5-bromosalicylidène)-2,3-diaminopyridine

Dans un ballon de 50 ml surmonté d'un réfrigérant contenant 0.109 g (1 mmole) du 2,3-diaminopyridine dissoutes dans 5 ml de méthanol (MeOH), sont ajoutés 0.402 g (2 mmole) du 5-bromosalicylaldehyde dissoute dans 15 ml de méthanol. Le mélange est agité pendant deux heures sous atmosphère d'azote, un précipité orange est observé à la fin de la

réaction. Le brut réactionnel est filtré, lavé au méthanol, puis à l'éther diéthylique, la pureté du ligand a été contrôlée par CCM en utilisant le même éluant que précédemment, le ligand est mis sous vide pendant une nuit. La température de fusion du ligand H_2L^3 est de 225 °C. Les principales caractéristiques physiques de ce ligand sont données dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau-1 : Caractéristiques physiques et microanalyses des ligands H_2L^1 , H_2L^2 et H_2L^3 .

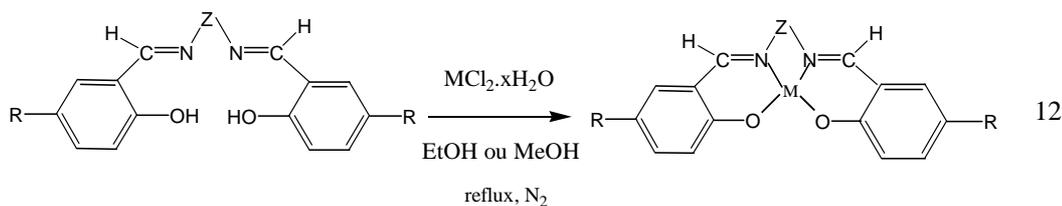
Composé	Couleur	Rendement (%)	Rf %*	Tf** C°	analyses : trouvé (calculé)		
					C (%)	H (%)	N (%)
H_2L^1	Orange	72	55	177	71.97 (72.28)	5.09 (4.85)	8.37 (8.43)
H_2L^2	Orange	81	40	214	47.98 (49.01)	3.17 (2.88)	5.82 (5.72)
H_2L^3	Jaune	73	60	225	47.5 (48.0)	2.9 (2.7)	8.8 (8.8)

* Rapport frontal par rapport à l'éluant $CH_2Cl_2/MeOH$: 9.5/0.5, v/v

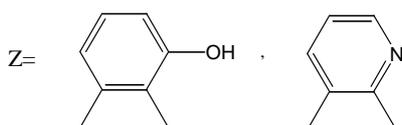
** Températures de fusion non corrigées

II.4.3. Synthèse des complexes

La réaction-12 illustre l'étape réactionnelle principale de la préparation des complexes bases de Schiff tétradentates non-symétriques :



avec:



R= H, Br

M = Mn(Cl), Cu, Ni, Fe(Cl), Co, Zn

Dans un ballon de 50 ml surmonté d'un réfrigérant, contenant 0.5 mmole du ligand H_2L^1 (0.166 g) ou H_2L^2 (0.245g) ou H_2L^3 (0.237 g) dans 10 ml d'éthanol, sont ajoutés 0.5 mmole de sel métallique hydraté $M(OAc)_2 \cdot xH_2O$ ou $MCl_2 \cdot xH_2O$ (M : Mn, Cu, Ni, Fe, Co et Zn). Le mélange est porté au reflux sous agitation et sous atmosphère d'azote. Il faut noter que dans le cas des sels de manganèse et de fer, la réaction est initiée à l'air libre pendant une heure dans le but de faire passer le métal bivalent en trivalent, à cause de la stabilité élevée de ce dernier : $M(II) \rightarrow M(III)$. La réaction est poursuivie pendant 2 heures.

Un précipité est ensuite observé, de couleur nettement différente du ligand. Il est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois à l'éthanol ensuite à l'éther. Les complexes sont recristallisés à la pyridine/éther ou à la pyridine/heptane. Leur pureté est aussi contrôlée par CCM (gel de silice) avec le $CH_2Cl_2/MeOH$ (9.5/0.5, v/v) comme éluant. Le séchage des complexes est effectué sous vide pendant une nuit. Les points de fusion des complexes tétradentates sont supérieurs à 260 °C.

Dans les tableaux-2, 3 et 4 suivants, nous retrouvons toutes les caractéristiques physiques des complexes, leurs microanalyses ainsi que les pics moléculaires (M^+) en spectrométrie de masse.

Tableau-2 : Caractéristiques physiques et microanalyse des complexes ML^1 .

Composé	Couleur	Rendement (%)	Rf %	analyses : Calculée (trouvée.)		
				C (%)	H (%)	N (%)
Fe(III)ClL¹.pyr.	Marron	53	45	58.6 (59.9)	3.5 (3.8)	8.8 (8.4)
Co(II)L¹.pyr.	Noir	47	77	59.4 (59.6)	4.2 (3.8)	8.9 (8.3)
Zn(II)L¹	Jaune	68	82	58.4 (60.7)	4.0 (3.5)	7.8 (7.1)

Tableau-3 : Caractéristiques physiques et microanalyse des complexes ML^2

Composé	Couleur	Rendement (%)	Rf %	analyses : Calculé (trouvé)		
				C (%)	H (%)	N (%)
$Fe(III)CIL^2 \cdot pyr$	Marron	60	70	48.9 (48.19)	2.9 (2.75)	7.5 (6.74)
$Co(II)L^2 \cdot pyr$	Noir	56	80	47.1 (48.3)	3.1 (2.7)	7.6 (6.8)
$Zn(II)L^2$	Jaune	76	66	41.2 (43.4)	2.5 (2.2)	4.7 (5.0)
$Mn(III)CIL^2$ EtOH	Marron	65	48	42.9 (42.3)	2.7 (2.9)	4.6 (4.5)
$Ni(II)L^2 \cdot 2H_2O$	Rouge	80	50	40.1 (41.2)	2.4 (2.7)	5.6 (4.8)
$Cu(II)L^2 \cdot 2H_2O$	Vert	73	55	37.8 (40.8)	3.0 (2.7)	4.7 (4.8)

Tableau-4 : Caractéristiques physiques et microanalyse des complexes ML^3

Composé	Couleur	Rendement (%)	Rf %	analyses : Calculé (trouvé)		
				C (%)	H (%)	N (%)
$Fe(III)CIL^3$	Noir	56	53	40.3 (40.4)	2.1 (1.9)	7.4 (7.4)
$Co(II)L^3$	Marron	60	48	42.8 (42.9)	2.3 (2.1)	7.8 (7.9)
$Zn(II)L^3$	Jaune	71	55	40.2 (42.3)	2.5 (2.1)	7.3 (7.8)
$Mn(III)CIL^3$	Marron clair	61	52	41.1 (40.5)	2.2 (2.0)	7.7 (7.4)
$Ni(II)L^3$	Rouge	78	60	42.5 (42.9)	2.4 (2.1)	8.0 (7.9)
$Cu(II)L^3$	Marron	68	51	42.5 (42.5)	2.5 (2.1)	7.9 (7.8)

II.5. Caractérisations spectrales et identification des structures

Une fois que les ligands et les complexes purifiés, nous avons procédé à leur identification par les différentes méthodes spectrales afin de confirmer les structures déjà proposées.

II.5.1 Analyse par IR

Les principales bandes de vibration des différents chromophores au sein des structures, sont présentées dans le tableau 5 ci-après. Une bande d'absorption est systématiquement observée dans l'intervalle $3300\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ soit pour les ligands ou pour les complexes.

Dans le cas des ligands, cette bande est attribuée aux groupements hydroxyles (O-H). Elle représente les liaisons d'hydrogène inter et intra moléculaires. Par contre, dans les complexes ML^3 en particulier, cette bande exprime la présence d'eau ou d'alcool (éthanol ou méthanol) dans le réseau cristallin du complexe. L'IR confirme la persistance de la bande d'absorption de la fonction azométhine (C=N) au voisinage de 1600 cm^{-1} . Par ailleurs, il faut noter qu'après métallation des ligands, cette bande d'absorption subit un léger déplacement bathochromique de l'ordre de 20 cm^{-1} dû à un élargissement de la surface de délocalisation électronique par les électrons des sous-couches «d» du métal. La présence du métal au centre du complexe joue le rôle d'un pont reliant les différents noyaux aromatiques. Cette délocalisation électronique va donc entraîner la diminution de la constante de force de liaison (k) C=N. Ce résultat confirme la coordination du métal aux azotes des deux groupements azométhine.

En même temps, la vibration de valence C-O des deux groupements salicylidènes subit l'effet inverse par rapport aux C=N des ligands car un léger déplacement hypsochromique est observé. Ceci s'explique par l'électronégativité de l'atome d'oxygène exerçant un effet électroattracteur sur le centre métallique conduisant à une augmentation de la densité électronique sur la liaison C-O qui entraîne l'augmentation de la valeur de la constante de force de liaison. Ce phénomène renforce donc la coordination du métal de transition avec les oxygènes des deux phénolates.

Les tableaux 5 et 6 résument les principales bandes de vibration des ligands et leurs complexes correspondants pour ceux possédant le pont phénolique et pyridinique respectivement.

II.5.2. Analyse par UV/Vis

Pour les trois séries de complexes, les bandes d'absorption sont données dans les tableaux 5 et 6. Nous remarquons tout de même la concordance entre des résultats UV/Vis avec ceux de l'IR, les spectres électroniques donnent une confirmation supplémentaire quant aux modes de coordination des métaux avec les atomes NNOO et cela pour tous les complexes.

Un déplacement bathochrome est observé pour les complexes des trois séries par rapport à leurs ligands dans le solvant DMF. Les bandes, se situant au voisinage de 280 nm pour les complexes des séries ML^1 et ML^2 , sont attribuables aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des chromophores azométhine. Les bandes apparaissant entre 300 et 360 nm, moins intenses que les premières, sont associées aux phénomènes de transfert de charge ligand-métal (LMCT). Ces bandes sont dues aux transitions $\pi(\text{imine}) \rightarrow \text{métal}$ [105]. D'autres bandes, sous forme d'épaulements, sont observées dans les spectres des complexes aux environs de 400 à 480 nm. Elles sont dues aux transitions $d \rightarrow \pi^*$, lesquelles sont liées aux phénomènes de transfert de charge entre le ligand et le métal. Ces remarques corroborent de manière significative à la formation de liaisons de coordination entre le métal et le ligand pour tous les complexes. Cette coordination induit une importante délocalisation électronique par conjugaison à travers les différents systèmes d'hybridation sp^2 constituant la molécule du complexe.

Il est à noter que l'absorption et le coefficient d'absorptivité molaire ϵ du ligand H_2L^2 sont élevés par rapport à ceux du ligand H_2L^1 et ceci peut s'expliquer par l'extension de la conjugaison jusqu'aux atomes de brome constituant le ligand H_2L^2 . Cependant, ce phénomène provoque une importante séparation de charge sur la totalité de la surface de la molécule.

Il est à signaler que les transitions électroniques $d-d$ ne sont pas observées dans les spectres électroniques de nos complexes pour les concentrations étudiées.

Il faut aussi rappeler que ces complexes tétradentates non-symétriques sont très solubles dans la diméthylformamide (DMF), la pyridine et le diméthylsulfoxyde (DMSO), alors que ceux du nickel sont faiblement solubles dans le DMSO. Par ailleurs, notons que ces complexes sont insolubles dans le reste des solvants organiques usuels ainsi que dans l'eau.

Tableau-5 : Résultats des analyses par IR et UV/Vis des ligands et complexes (pont : phénol)

Pont : phenol	Infra rouge (cm ⁻¹)				UV/Vis	
	νO-H	νC=N	νC=C	ν C-O	λ _{max} (nm)	[ε] (l.mol ⁻¹ cm ⁻¹)
H ₂ L ¹	3398	1610		1210	260 [137100] ; 332 [116400]	
Fe(III)L ¹	3455	1600	1522	1300	240 [11420] ; 308 [7490] ; 388 [3940]	
Co(II)L ¹	3433	1601	1524	1217	260 [48020] ; 336 [20180] ; 428 [1170]	
Zn(II)L ¹	3450	1612	1539	1294	260 [8610] ; 304 [5190] ; 406 [5020]	
H ₂ L ²	3414	1615		1270	266 [166900] ; 350 [144500]	
Fe(III)L ²	3367	1600	1521	1296	244 [9330] ; 310 [8530] ; 386 [4560]	
Co(II)L ²	3427	1598	1515	1303	262 [34036] ; 360 [12600] ; 466 [5550]	
Zn(II)L ²	3461	1613	1539	1295	240 [2322] ; 304 [1081] ; 396 [977]	
Mn(III)L ²	3412	1603		1201	224 [101400] ; 338 [48700]	
Ni(II)L ²	3375	1603		1288	350 [199700] ; 458 [106600]	
Cu(II)L ²	3412	1605		1244	350 [80800] ; 460 [53000]	

Tableau-6 : Résultats des analyses par IR et UV/Vis des ligands et complexes (pont : pyridine)

Pont : pyridine	Infra rouge (cm-1)				UV/VI λ_{max} (nm) [ϵ] (L.mol-1 cm-1)
	ν O-H	ν C=N	ν C=C	ν C-O	
H_2L^3	3445	1625	1607	1271	346 [17815], 482 [10873]
Fe(III)L^3	3445	1602	1561	1305	297 [26865], 392 [18751], 467 [7191]
Co(II)L^3	3446	1600	1582	1312	355 [15000], 405 [19173], 491 [10393]
Zn(II)L^3	3439	1610	1563	1305	309 [18484], 420 [2754], 464 [18447]
Mn(III)L^3	3447	1599	1560	1280	340 [41682], 422 [4730], 466 [31680]
Ni(II)L^3	3445	1603	1559	1321	324 [9803], 382 [18732], 486 [6817]
Cu(II)L^3	3445	1606	1560	1314	320 [22516], 433 [22290], 466 [16032]

II.5.3. Analyse élémentaire

Les résultats d'analyse élémentaire des ligands et complexes de métaux de transition sont présentés dans les tableaux 1, 2, 3 et 4 précédents. Ces analyses montrent plusieurs formules moléculaires pour certains complexes. Ceci est naturellement lié à l'association de molécules du solvant de recristallisation, la pyridine par exemple coordine avec le métal du complexe dans le cas de Fe(III)CIL^2 .

Tous les complexes sont obtenus à partir du ligand dianionique. Nous devons juste signaler que ceux au cobalt et au zinc sont des espèces neutres et ceux au Fe et Mn sont plutôt cationiques avec l'anion chlorure comme contre ion jouant le rôle de base axiale.

Les résultats de microanalyse de nos produits de synthèse sont en parfait accord avec les structures proposées. Concernant les rapports stoechiométriques ligand:métal de nos complexes, cette analyse montre qu'ils sont mononucléaires de rapport 1:1.

II.5.4. Analyse par SM

Les pics moléculaires des ligands et complexes sont donnés dans le tableau 7 ci-après. Les différents spectres sont également donnés en annexe 1.

Les pics parents $[M]^+$ correspondant aux masses moléculaires des ligands et complexes sont mis en évidence par SM-MALDI-TOF en utilisant le DMSO comme solvant. Il faut rappeler que l'expérience par MALDI-TOF est plus facile et plus rapide de mise en oeuvre, et la précision de masse est meilleure.

Ce sont majoritairement les ions mono chargés protonés $[M+H]^+$ que l'on observe. Les complexes au fer montrent une grande affinité à coordonner les molécules du solvant, comme la pyridine, solvant de recristallisation, ou le DMSO. Ceci s'explique par leur propre géométrie de type octaédrique favorisant la fixation de bases axiales.

Le pic moléculaire de $Fe(III)CIL^1.Pyr.2DMSO$ apparaît à 619.83 avec perte d'une molécule de HCL ($M^+ - HCL$). Le second complexe de fer, $Fe(III)CIL^2.Pyr$, son pic moléculaire apparaît à 656.85 (^{79}Br) et à 660.85 (^{81}Br) correspondant à la protonation de l'hydroxyle du groupement phénol donnant ($M + H^+$). Dans le cas de $Fe(III)CIL^3$ et $Mn(III)CIL^3$, les pics parents représentent ($M^+ - HCL$) de masses 528.85 et 527.81 respectivement. Ainsi, on n'observe pas la coordination avec les solvants comme c'est le cas dans les complexes précédents.

Pour ce qui est des autres complexes de cobalt, de zinc ou de nickel, la coordination a disparu. Nous n'avons détecté aucune association entre ces complexes et le DMSO ou la pyridine dans leurs pics moléculaires.

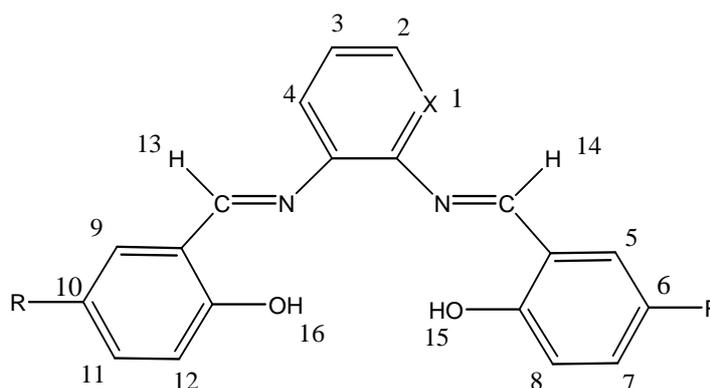
Il faut noter que l'allure des spectres de masse des complexes est typiquement analogue à celle des composés dibromés rencontrés dans la littérature [106]. Nous pouvons donc dire que les résultats émanant des spectres de masse sont en parfait accord avec les masses moléculaires de nos composés.

Tableau-7 : Résultats des analyses par spectrométrie de masse.

Composé	M ⁺	Composé	M ⁺	Composé	M ⁺
H ₂ L ¹	/	Fe(III)CIL ² .pyr	656.85	Fe(III)CIL ³	528.85 -HCl
H ₂ L ²	488.95	Co(II)L ² .pyr.	546.85	Co(II)L ³	532.84
H ₂ L ³	475.94	Zn(II)L ²	552.85	Zn(II)L ³	537.83
Fe(III)CIL ¹ .pyr.	619.83	Mn(III)CIL ² .EtOH	/	Mn(III)CIL ³	527.81 -HCl
Co(II)L ¹ .pyr.	389.03	Ni(II)L ² .2H ₂ O	546.78	Ni(II)L ³	531.87
Zn(II)L ¹	395.03	Cu(II)L ² .2H ₂ O	551.78	Cu(II)L ³	536.84

II.5.5. Analyse par RMN¹H

Les spectres RMN¹H des ligands et des complexes de zinc et de nickel sont portés en annexe 1, le tableau 8 suivant regroupe les principaux déplacements chimiques des protons qui constituent nos molécules. La structure globale des trois ligands synthétisés est donnée par le schéma suivant :



X = C-OH⁽¹⁾ : R = H^(6,10) (H₂L¹), R = Br (H₂L²)

X = N, R = Br (H₂L³)

Tableau-8 : Principaux déplacements chimiques (δ), en RMN¹H (300MHz), des ligands et complexes dans la DMSO-d₆^a. δ est en ppm/TMS

Composé	H ₁₆	H ₁₅	H ₁₄	H ₁₃	H ₁	H _{ar(2-12)}
H ₂ L ¹ *	13.03 (s) ^b	12.83 (s)	8.89 (s)	8.88 (s)	8.93 (s)	6.85 - 7.59 (m) ^c
H ₂ L ²	13.23 (s)	12.65 (s)	8.93 (s)	8.89 (s)	10.05 (s)	6.89 - 7.90 (m)
H ₂ L ³ **	13.38 (s)	12.79 (s)	9.47 (s)	8.57 (s)	/	6.94 - 7.63 (m)
Zn(II)L ¹	/	/	9.46 (s)	8.85 (s)	10.47 (s)	6.45 - 7.39 (m)
Zn(II)L ²	/	/	9.39 (s)	8.85 (s)	10.57 (s)	6.61 - 7.58 (m)
Zn(II)L ³	/	/	9.43 (s)	9.12 (s)	/	6.71 - 8.50 (m)
Ni(II)L ¹	/	/	9.56 (s)	8.80 (s)	11.31 (s)	6.60 - 7.60 (m)
Ni(II)L ²	/	/	9.94 (s)	9.28 (s)	11.44 (s)	6.79 - 7.80 (m)

a/ Signaux du solvant DMSO-d₆: 2.50 ppm avec H₂O à 3.33 ppm.

b/ (s) : singulet. c/ (m) : multiplet ; solvants pour (*) acetone d₆ et pour (**) CDCl₃

L'analyse structurale des ligands et des complexes diamagnétiques a été donc menée par RMN¹H pour confirmer leurs structures. Il a été rapporté dans la littérature que le déplacement chimique des protons hydroxyles en position ortho du 2-hydroxyacétophénone ou du salicylaldéhyde résonnent à 12.05 ppm. Ils sont plus déblindés que ceux du phénol (7.54 ppm). Ce fort déblindage s'explique par la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires. De ce fait, le singulet à 12.83 ppm du ligand H₂L¹ est directement attribué au proton H(15), alors que celui apparaissant à 8.93 ppm est attribué à H(1).

Nous remarquons que ces deux protons H(15) et H(1) interagissent avec le même atome d'azote du groupement azométhine. Par contre, le proton H(16), singulet à 13.03 ppm, interagit seul avec le deuxième atome d'azote. C'est pourquoi il se trouve plus déblindé. Ces remarques sont aussi valables pour H₂L² et H₂L³. Nous remarquons également que pour les protons azométhine, la différence $\Delta\delta$ [H(13), H(14)] est faible et du même ordre, alors qu'elle est nettement plus importante dans H₂L³ car le proton H(14) est en forte interaction avec l'azote du pont pyridinique. En revanche, le H(13) ne se trouve pas dans le même

environnement d'interaction faisant en sorte qu'il est moins déblindé que son équivalent H(14).

En ce qui concerne les spectres des complexes de zinc et de nickel diamagnétiques, on observe la déprotonation des hydroxyles des deux salicylaldehydes. Les anions oxygène ainsi formés forment des liaisons avec l'ion métallique. En même temps, l'espacement entre H(13), H(14), c'est-à-dire $\Delta\delta$ [H(13), H(14)], devient plus important dans ces complexes. Ce phénomène est certainement lié à la rigidité des structures qui sont constituées d'un squelette sp^2 coplanaire ainsi que du plan carré généralement observé pour les complexes de zinc et de nickel. Ces observations constituent encore une confirmation supplémentaire de la métallation des ligands.

Les protons aromatiques H(2-12) résonnent sous forme d'un massif entre 6.0 et 8.0 ppm soit pour les ligands ou pour la majorité des complexes. Nous avons exploré ce massif pour donner plus de crédibilité à nos structures par l'interprétation des couplages et des multiplicités entre ces protons aromatiques, la RMN-2D était donc l'outil de cette étude, deux cartes 2D ont été tracées, l'une pour suivre les couplages scalaires, l'autre pour les interactions dans l'espace.

II.5.5.1. RMN ^1H - ^1H -COSY

La RMN-1D unidimensionnelle ne permet pas de distinguer entre les différents signaux des protons aromatiques, la complexité de ce massif nous amène donc à dresser un spectre RMN-2D, bidimensionnelle homonucléaire. Le spectre que nous obtenons étant symétrique, il est en déplacement chimique sur deux axes où l'on trouve la formation de signaux diagonaux (^1H) et d'intersection (^1H - ^1H), interactions scalaires, indiquant le transfert de polarisation entre protons couplés. Ainsi, une attribution directe des protons voisins est possible. La figure 1 suivante représente une carte RMN-2D, ^1H - ^1H -COSY (CORrelation SpectroscopY) du complexe Zn(II)L^3 dans le DMSO-d_6 , tracé à partir d'un spectromètre Bruker 400MHz :

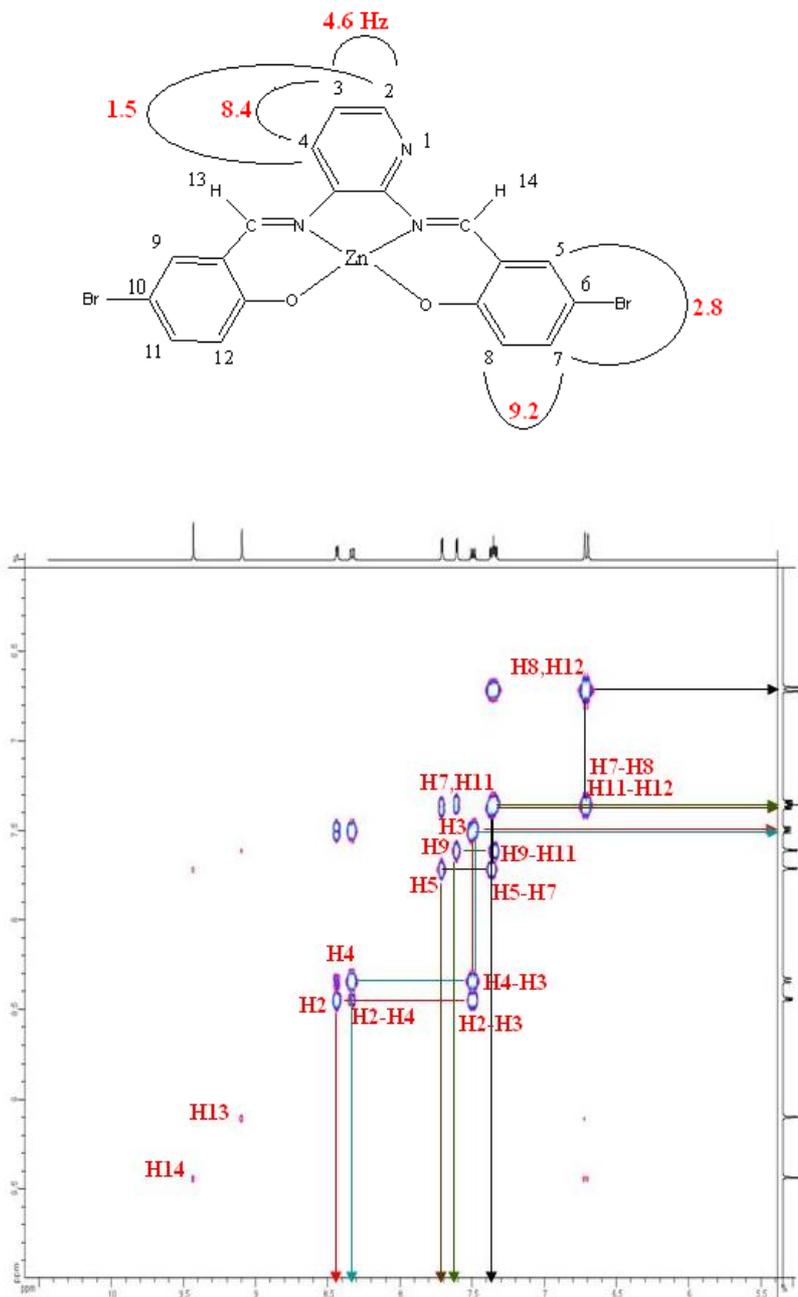


Figure-1 : Carte RMN-2D ^1H - ^1H -COSY de Zn(II)L^3 dans le DMSO-d_6 (400MHz)

Interprétation de la carte COSY :

C'est à partir du proton en α de l'azote pyridinique H(2) (δ 8.43 ppm) qu'on a pu remonter à tous les couplages des protons aromatiques. Sur la carte COSY, deux interactions scalaires sont observées : l'une avec le proton H(4) (δ 8.33 ppm) l'autre avec H(3) (δ 7.49 ppm) qui sont d'ailleurs voisins à H(2) avec des constantes de couplage de l'ordre de $J_{2-3} = 4.6 \text{ Hz}$ et $J_{2-4} = 1.5 \text{ Hz}$ comme illustré sur la figure 2 ci-après. Evidemment, le H(4) est couplé avec son voisin H(3) comme le montre la carte et avec une constante de couplage de

$J_{4-3} = 8.4 \text{ Hz}$. La multiplicité des protons H(2), H(3) et H(4) se présente sous forme de doublet dédoublé.

Comme la molécule est dissymétrique, les protons H(5) et H(9) ne sont pas chimiquement équivalents. La carte 2D montre effectivement qu'ils sont couplés avec les protons H(7) et H(11) respectivement (couplage de type J^{1-4}). Les deux doublets, de mêmes constantes de couplage $J_{5-7} = J_{9-11} = 2.8 \text{ Hz}$, apparaissent respectivement à $\delta = 7.71 \text{ ppm}$ et à $\delta = 7.60 \text{ ppm}$.

Les protons H(8) et H(12) sont les moins déblindés de tous les autres protons et résonnent au même déplacement chimique ($\delta 6.70 \text{ ppm}$), une interaction scalaire est observée avec H(7) et H(11) se qui signifie leur couplage respectif avec $J_{8-7} = J_{12-11} = 9.2 \text{ Hz}$ (figure-2 ci-dessous).

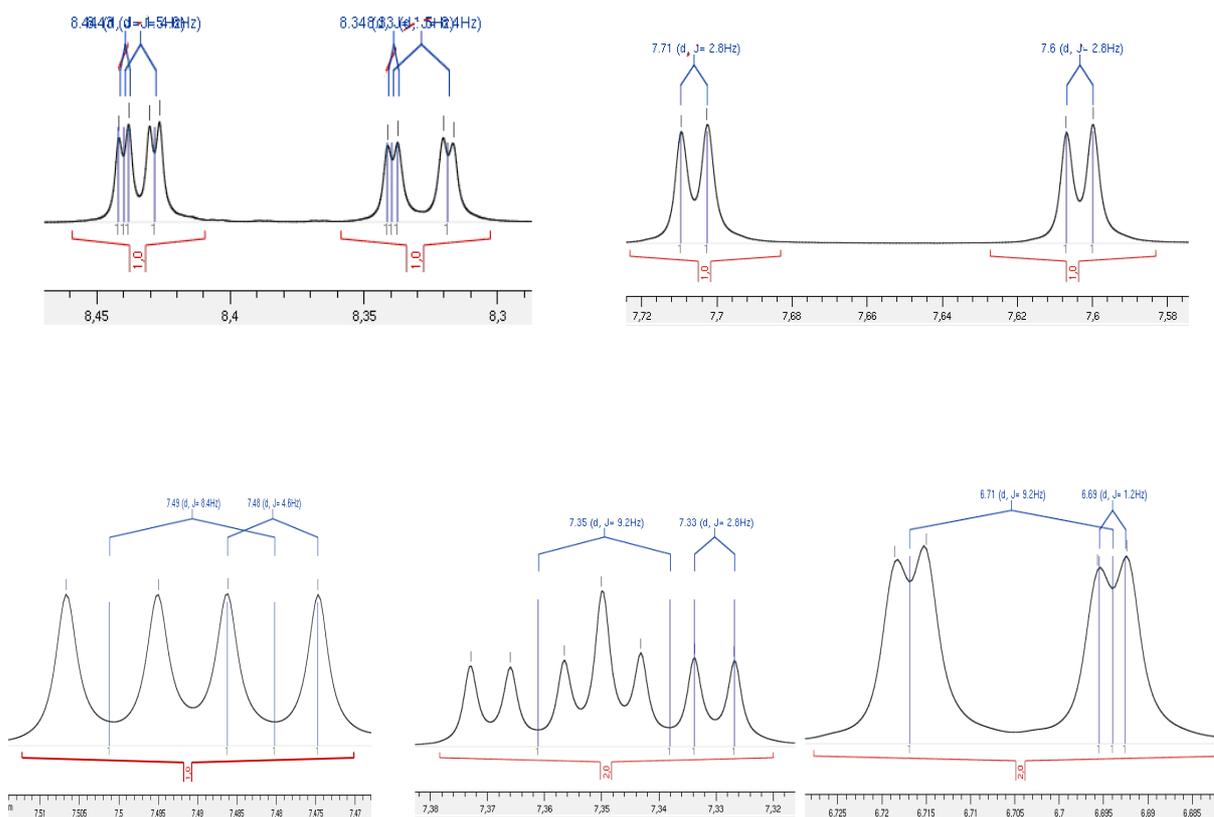


Figure 2 : couplage en RMN^1H (1D) de Zn(II)L^3 dans le DMSO

La carte COSY suivante, figure 3, est celle du complexe Ni(II)L^1 dans l'intervalle 6.2 et 7.8 ppm. L'attribution des signaux a été faite en fonction de la carte ROESY donnée dans la figure 4. La carte montre les différents couplages entre protons pour ce massif complexe.

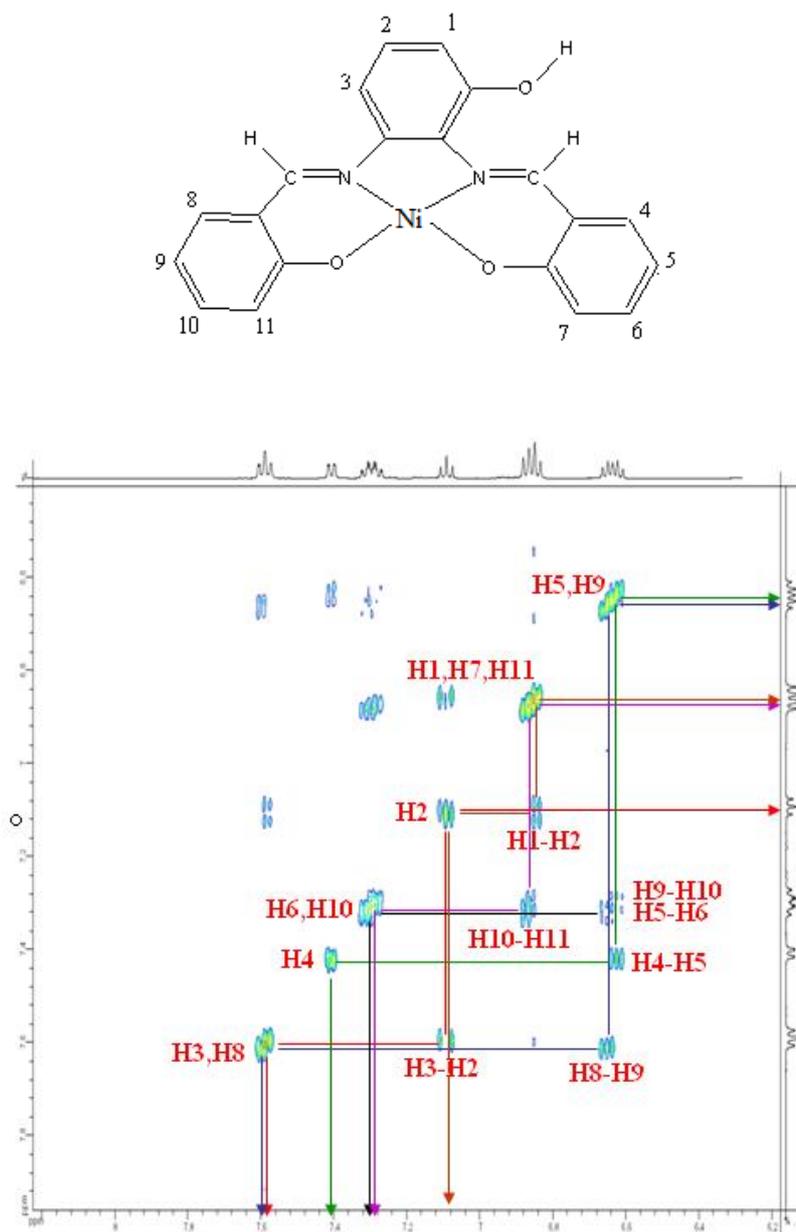


Figure 3 : Carte RMN-2D ^1H - ^1H -COSY de Ni(II)L^1 dans le DMSO-d_6 (400MHz).

Tracé du massif compris entre 6.2 et 7.8 ppm

II.5.5.2. RMN ^1H - ^1H -ROESY

Enfin, les deux échantillons Zn(II)L^3 et Ni(II)L^1 ont été soumis à la technique bidimensionnelle RMN-2D homonucléaire, en l'occurrence la ^1H - ^1H -ROESY (Rotation frame Overhauser Enhancement Spectroscopy). Cette technique nous permet d'observer les différentes interactions dipolaires entre protons dans l'espace. Les taches de corrélation dipolaire hors diagonale permettent de montrer la proximité spatiale des protons qui est entre 2 et 4 Å.

En observant la carte ROESY de la figure 4, on aperçoit trois autres taches symétriques en dehors de la diagonale. Ces taches de corrélation dipolaires homonucléaires sont dues aux interactions dans l'espace des protons azométhines H(13) et H(14). On voit bien que le proton H(14) interagit avec H(5) alors que H(13) présente une proximité spatiale avec les protons H(4) et H(9) simultanément.

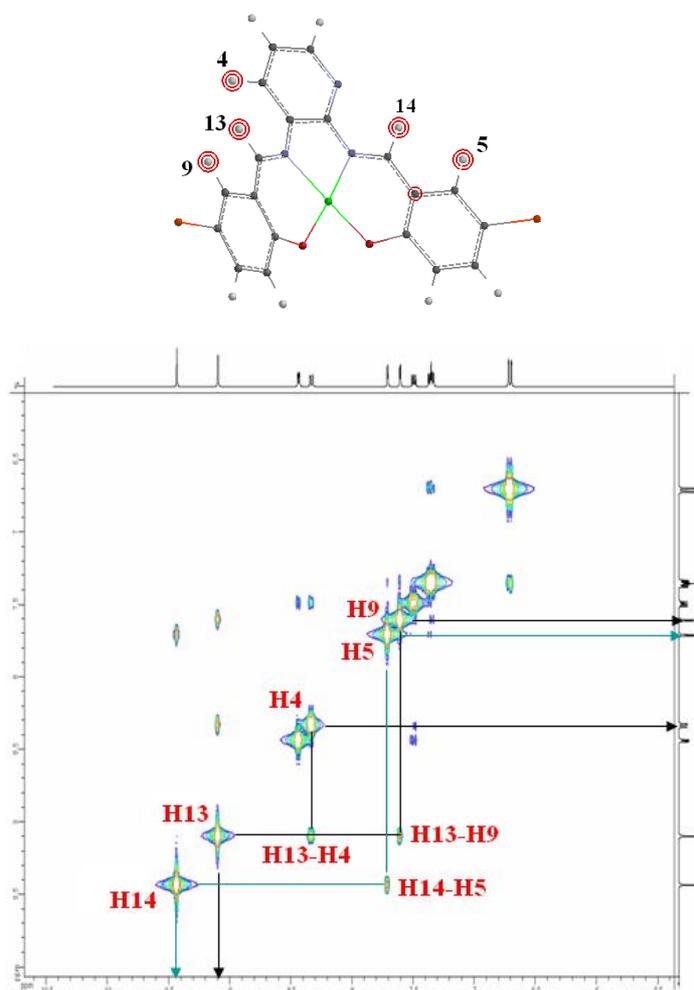


Figure 4. carte RMN-2D ROESY de Zn(II)L^3 dans le DMSO-d_6 (400MHz)

Le raisonnement est identique pour le complexe Ni(II)L¹ suivant (figure 5)

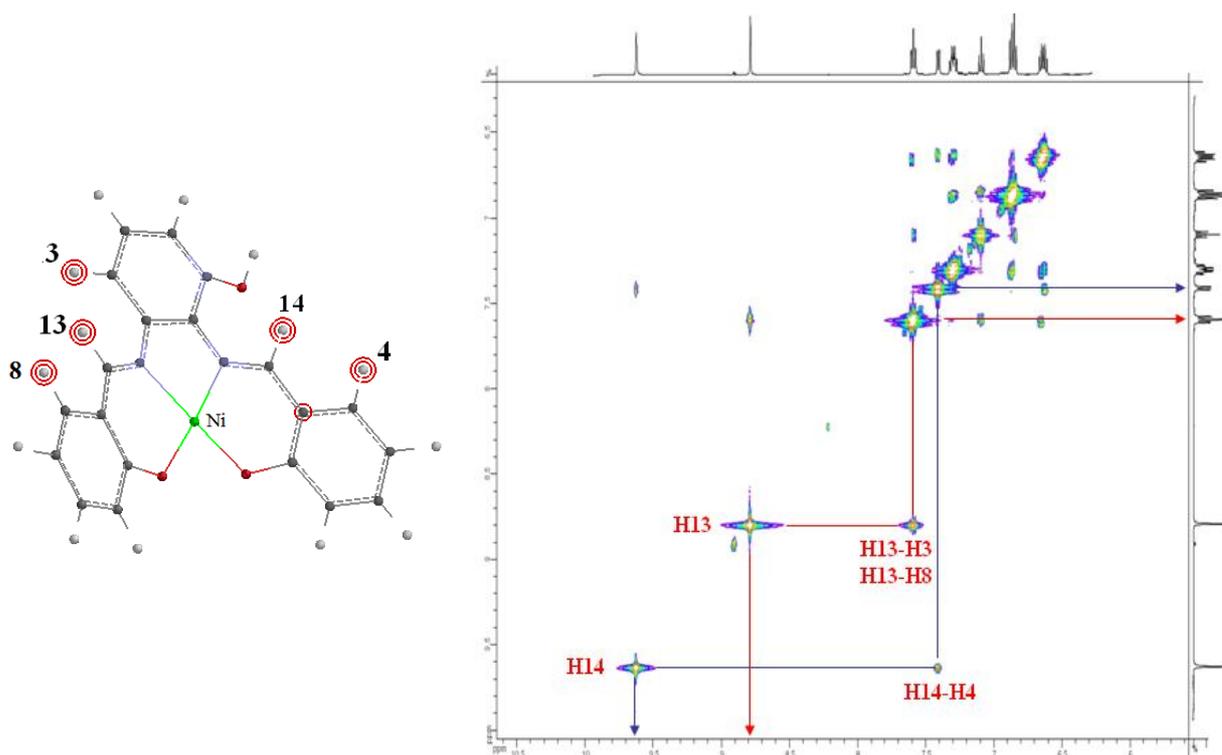
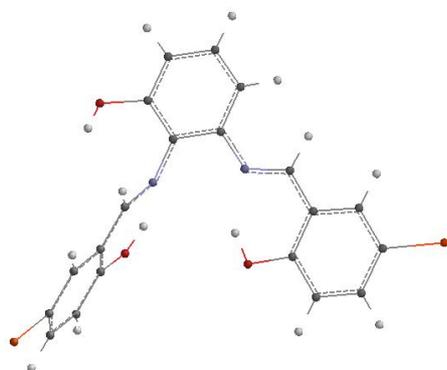


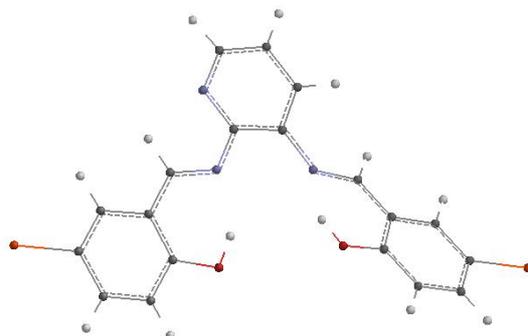
Figure 5. carte RMN-2D ROESY de Ni(II)L¹ dans le DMSO-d₆ (400MHz)

II.6. Conclusion 2

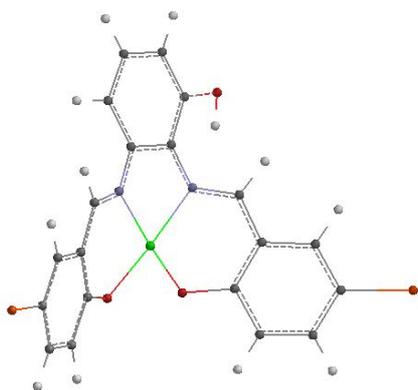
Deux types de complexes bases de Schiff tétradentates non-symétriques aux ponts phénol et pyridine ont été synthétisés. La pureté des produits de synthèse est excellente et les rendements sont importants. Les analyses spectrales (IR, UV/Vis, SM, RMN¹H, COSY et ROESY) nous ont permis de caractériser et d'identifier toutes les structures. L'interprétation des différents spectres est conforme aux structures proposées. D'autant plus que la carte ROESY met en évidence la proximité spatiale entre certains protons dans les complexes, ce qui leur donne une géométrie plane. Cette planéité des complexes a été confirmée par une modélisation des molécules. Cette approche géométrique nous permet de visualiser approximativement la topographie de nos structures. Les énergies minimisées ont été également calculées, la figure 6 suivante montre bien ces modèles dans le cas des complexes Zn(II)L² et Zn(II)L³, les ligands H₂L² et H₂L³ ont été aussi modélisés. Leurs structures sont également données dans la même figure. On voit effectivement que l'énergie des Zn(II)L² et Zn(II)L³ a diminué d'environ 40 kcal/mol lorsqu'on passe de la forme ligand à la forme complexe. Ceci dénote aussi la stabilité de nos complexes.



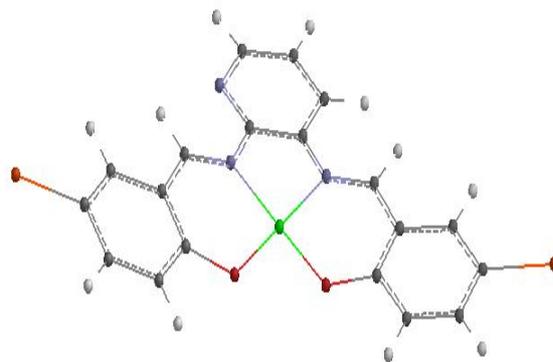
a) H_2L^2 ($E = 93$ kcal/mol)



b) H_3L^3 ($E = 98$ kcal/mole)



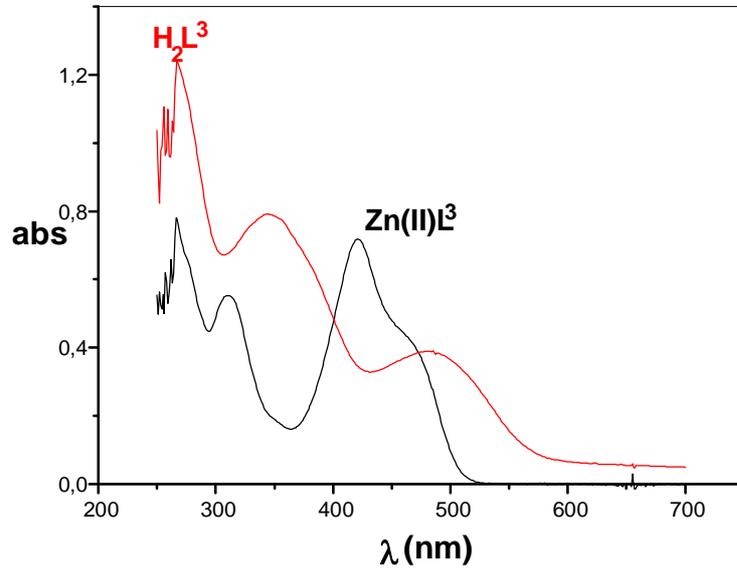
c) $Zn(II)L^2$ ($E = 52.6$ kcal/mol)



d) $Zn(II)L^3$ ($E = 61.4$ kcal/mol)

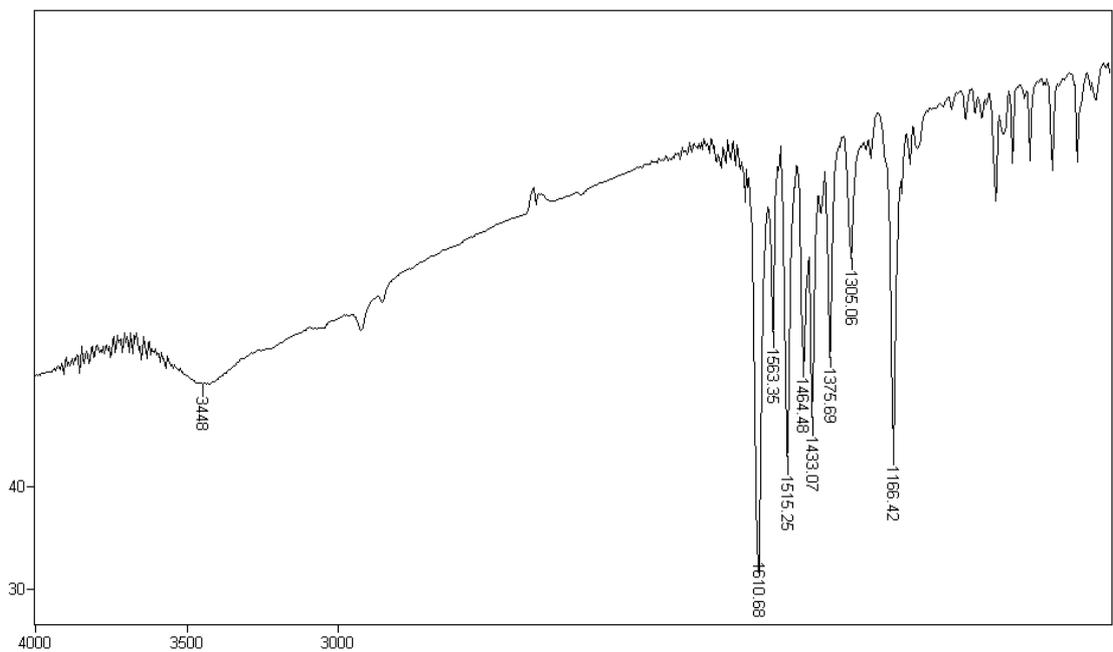
Figure 6: modélisation des ligands (a,b) et des complexes de zinc (c,d)

Nous donnons, ci-après, les enregistrements spectroscopiques du ligand H_2L^3 et du complexe de zinc, $Zn(II)L^3$.

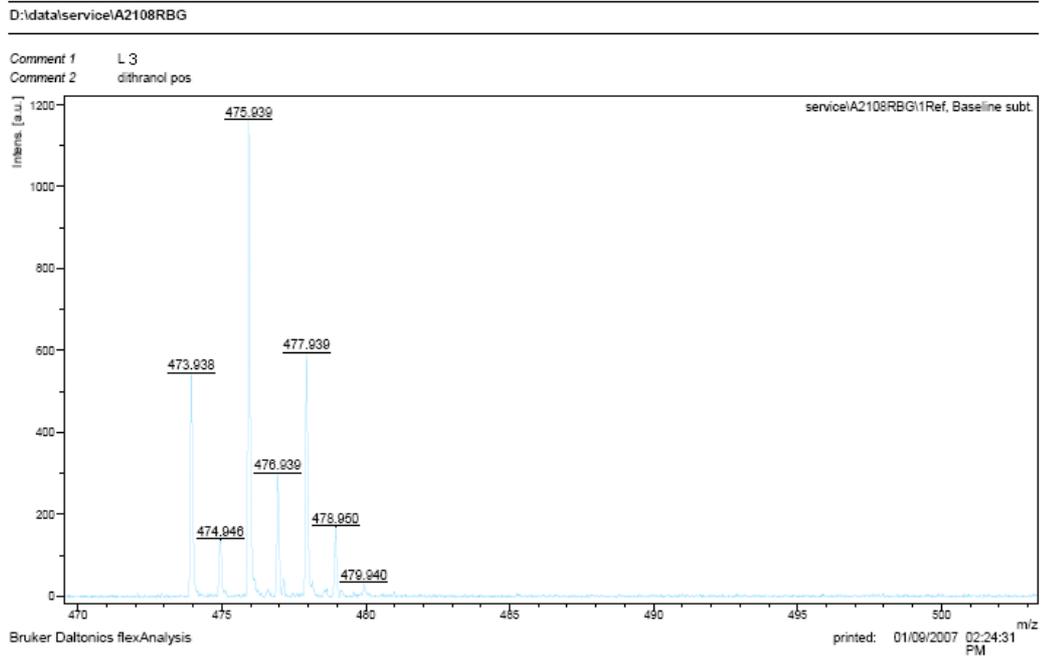


1) Spectres UV-Vis du ligand H_2L^3 et du complexe $Zn(II)L^3$ dans la DMF ;

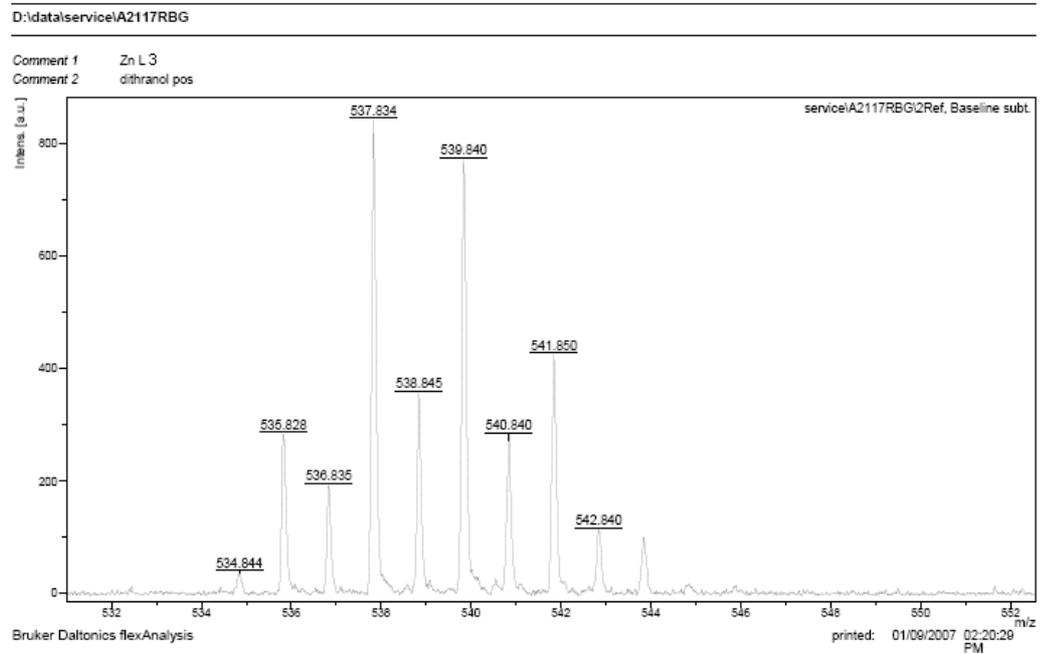
Epaisseur de la cellule: 1 cm



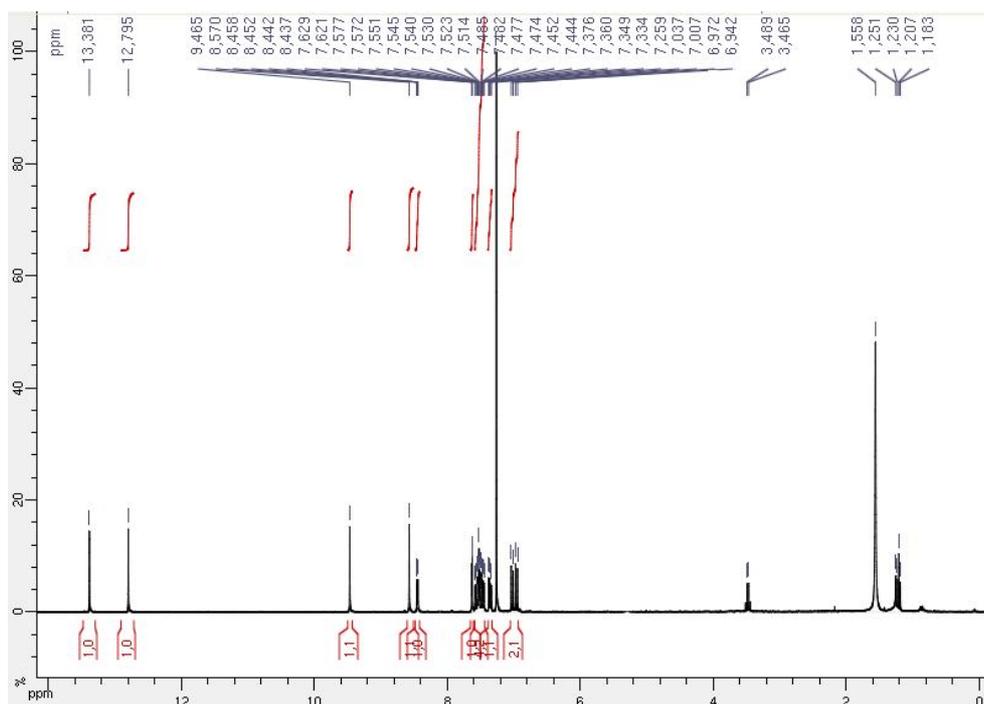
2) Spectre IR du complexe $Zn(II)L^3$ dans le KBr.



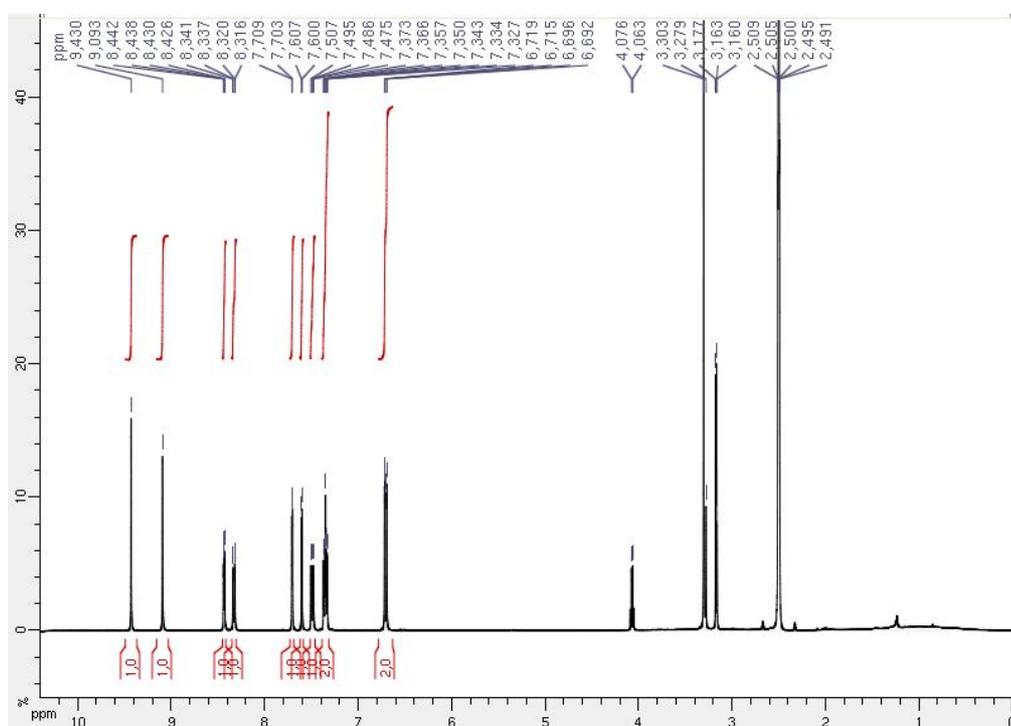
3) Spectre de masse MALDI-TOF de H_2L^3 , matrice : dithranol



4) Spectre de masse MALDI-TOF de $Zn(II)L^3$, matrice : dithranol



5) Spectre RMN ^1H de H_2L^3 dans CDCl_3



6) Spectre RMN ^1H de Zn(II)L^3 dans la DMSO-d_6

III. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES METAL-BASES DE SCHIFF

III.1. Principe

L'étude électrochimique des complexes métal-base de Schiff a été menée par voltampérométrie cyclique à variation linéaire de tension. C'est une méthode transitoire dans laquelle on applique à l'électrode de travail un potentiel décrit par une fonction triangulaire et symétrique du temps. Cette méthode permet notamment d'apprécier le degré de réversibilité des systèmes rédox étudiés, de déterminer dans certains cas le mécanisme à l'électrode, notamment lorsque des réactions chimiques sont associées au transfert d'électrons. La figure.1 suivante montre les différentes grandeurs expérimentales mesurées par cette méthode :

Avec :

E_i : Potentiel initial

E_{pa} : Potentiel de pic anodique

E_{pc} : Potentiel de pic cathodique

$E_{1/2}$: Potentiel de demi-vague

I_{pa} : Courant de pic anodique

I_{pc} : Courant de pic cathodique

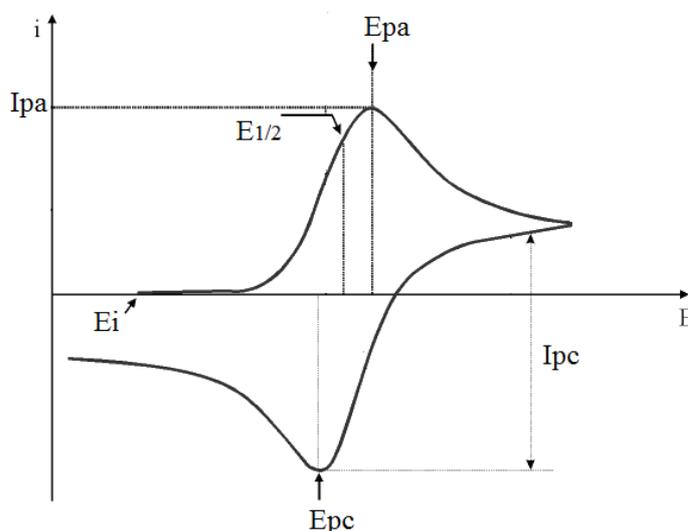


Figure 1. Grandeurs expérimentales mesurées par voltamétrie cyclique pour un processus réversible

III.2. Description des conditions opératoires

III.2.1. Dispositifs expérimentaux

L'enregistrement des courbes intensité-potential a été effectué à l'aide d'un appareil qui comporte essentiellement les éléments suivants :

- un potentiostat Tacussel type PJT 16-0.6 à temps de réponse rapide.
- un pilote Tacussel type POLYVIT-NUM.
- un enregistreur EGG X-Y modèle RE 0089.

La cellule est munie de trois électrodes suivant un montage classique :

- l'électrode de travail (ET) est une électrode de carbone vitreux de 3 mm de diamètre. Elle est polie avant chaque utilisation à l'aide d'une pâte diamantée, lavée à l'acétone et ensuite à l'eau distillée et essuyée.
- l'électrode auxiliaire (EA) est constituée d'un fil de platine
- comme électrode de référence (ER), nous avons utilisé une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en KCl (ECS). Cette électrode est reliée à la solution par l'intermédiaire d'un pont de jonction rempli du même solvant et du même électrolyte support que la solution d'étude. La jonction entre le pont et la solution est réalisée par l'intermédiaire d'une céramique de très faible porosité. Ceci permet de maintenir le potentiel de jonction constant et d'éviter la diffusion de la solution aqueuse de l'électrode vers la solution étudiée.

III.2.2. Techniques opératoires

III.2.2.1. Solvant

Toute étude électrochimique impose que le milieu formé par le solvant et l'électrolyte support présente un domaine d'électroactivité le plus large possible et une bonne conductivité. De ce fait, le solvant ne doit être ni oxydable ni réductible dans le domaine de potentiel exploré. Il doit posséder une bonne stabilité thermique, solubiliser les espèces électroactives et l'électrolyte support et ne doit être ni trop visqueux ni volatil pour éviter les variations de concentration en produit pendant les mesures.

De ce fait, les solvants les plus appropriés sont les solvants fortement dissociants, c'est-à-dire de constantes diélectriques et moments dipolaires assez élevés.

En tenant compte de ces caractéristiques, nous avons choisi la N, N-diméthylformamide (DMF) pour l'étude électrochimique de nos complexes en raison de leur forte solubilité dans ce dernier.

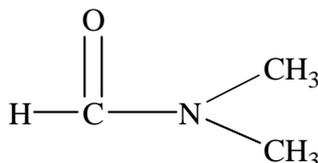
N, N-diméthylformamide (DMF) :

C'est un solvant aprotique, très utilisé en électrochimie. Ses propriétés physico-chimiques sont très voisines de l'AN. La DMF est un solvant basique au sens de Lewis ce qui explique sa coordination avec les métaux. Elle a été aussi utilisée sans purification préalable.

Le tableau1 suivant regroupe quelques constantes physiques de la DMF.

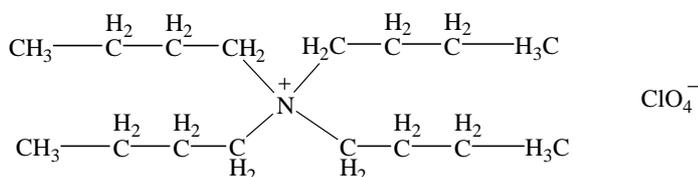
Tableau 1. Constantes physiques pour la DMF

M(g)	Tf(°C)	Teb(°C)	$\epsilon(25^\circ\text{C})$	d(25°C)	Viscosité(mpoise)	$\mu(\text{Debye})$	$n_D(20^\circ\text{C})$
73.1	-61	153	36.7	0.994	7.96	3.8	1.43



III.2.2.2. L'électrolyte support

Parmi les sels d'ammonium quaternaires, très solubles dans les solvants organiques, les perchlorates sont ceux dont le domaine d'électroactivité est le plus large en zone cathodique. Le tétrabutylammonium perchlorate (TBAP) a été choisi comme sel de conductibilité dans ce travail. La pureté du milieu de travail est vérifiée par la mesure du courant résiduel et le domaine d'électroactivité.



III.2.3. Conditions opératoires générales

Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées sous atmosphère inerte (azote). Avant toute étude, l'azote est préalablement purifié par son introduction dans trois pièges contenant respectivement des pastilles de l'hydroxyle de potassium, de l'acide sulfurique concentré et enfin le solvant d'étude (DMF).

La solution à étudier est dégazée pendant au moins 15 minutes à l'azote. Pendant la durée de l'expérience, un léger courant d'azote est maintenu à la surface de la solution pour empêcher l'entrée d'air.

Toutes nos mesures ont été effectuées à température ambiante.

Les solutions d'études étaient préparées par dissolution des complexes dans un volume de 5 ml, la concentration en espèce électroactive était toujours de 10^{-3} M. quant à la concentration en sel de conductibilité, elle était dans toutes nos expériences égale à 0.1M.

Les vitesses de balayage utilisées pour les tracés des voltamogrammes cycliques étaient comprises entre 5 et 100 mV/s.

III.2.4. Comportement électrochimique du DMF

III.2.4.1. Avant désaération

La figure 1 suivante représente le voltamogramme du diméthylformamide en présence de 10^{-1} M de TBAP comme sel support avant barbotage à l'azote, enregistré entre -2000 et +1600 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

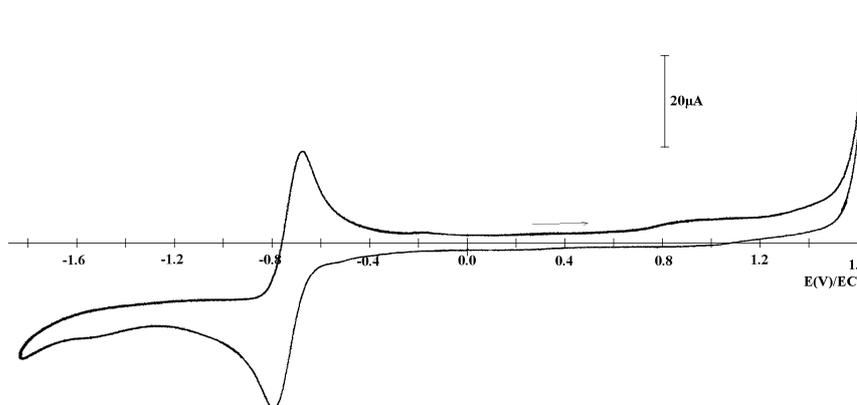


Figure 2. Comportement électrochimique du DMF + TBAP 10^{-1} M avant barbotage à l'azote entre +1600 et -2000 mV/ECS à 50 mV/s

Nous remarquons la présence d'un couple rédox de l'oxygène moléculaire, au côté cathodique du voltamogramme, apparaissant au potentiel de demi vague $E_{1/2} = -800$ mV/ECS. Le tableau 2 suivant résume les caractéristiques électrochimiques du couple rédox de l'oxygène moléculaire

Tableau 2. Données électrochimiques du couple rédox de l'oxygène moléculaire.

v (mV/s)	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)	$E_{1/2}$ (mV)	I_{pa} (μ A)	I_{pc} (μ A)	I_{pa}/I_{pc}
50	-750	-850	100	-800	26	26.5	0.98

III.2.4.2. Après désaération : domaine d'électroactivité

Le domaine d'électroactivité du milieu de travail a été enregistré dans les mêmes conditions que précédemment mais après 15 mn de barbotage à l'azote, Nous avons constaté la disparition du couple rédox de l'oxygène moléculaire. Il faut noter que le côté

anodique est limité par le mur de l'oxydation du sel de fond qui se situe à +1600 mV/ECS, alors que, du côté cathodique le mur est aux environs de -2000 mV/ECS, plus large que le domaine anodique, comme le montre la figure 3 suivante :

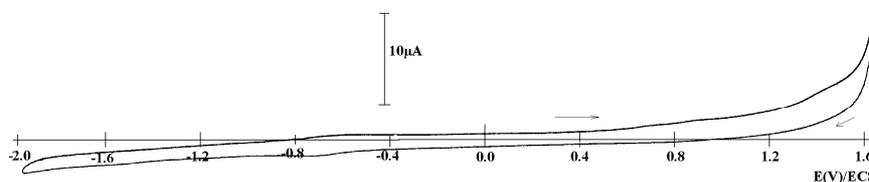


Figure 3. domaine d'électroactivité du DMF + TBAP 10^{-1} M (après 15 mn de barbotage à l'azote) entre +1600 et -2000 mV/ECS à 50 mV/s

III.2.5. Comportement électrochimique du ferrocène dans le DMF

Tous les potentiels électrochimiques, mesurés en milieu organique pour une substance donnée, doivent être donnés par rapport au couple ferrocène/ferricinium (Fc^+/Fc) comme le préconise l'IUPAC. La figure 4 suivante représente les voltamogrammes cycliques du ferrocène tracés à différentes vitesses de balayage dans le DMF en présence de 10^{-1} M de TBAP comme sel de fond après dégazage à l'azote.

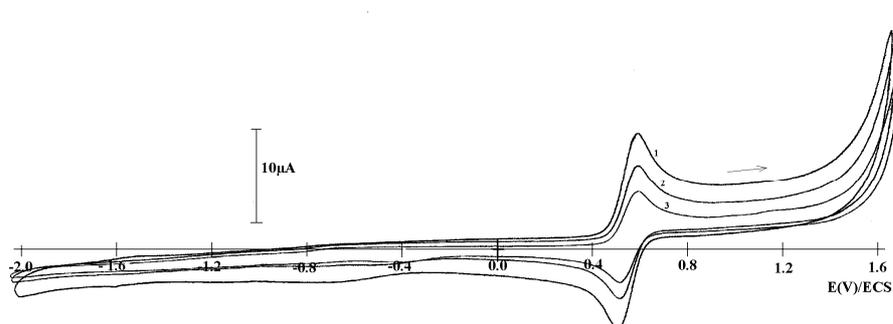


Figure 4. Voltamogrammes cycliques du Ferrocène dans le DMF + TBAP 10^{-1} M après 15 mn de barbotage à l'azote entre +1600 et -2000 mV/ECS à des vitesses de balayage :
1) 100, 2) 50, 3) 25 mV/s.

Les courbes montrent bien la stabilité du couple Fc^+/Fc pour les trois vitesses étudiées : 100, 50 et 25 mV/ECS, qui apparaît au potentiel de demi vague $E_{1/2} = 540$ mV/ECS (tableau 3). La différence des potentiels des pics anodique et cathodique est constante elle est de 80 mV, le rapport des courants anodique et cathodique converge vers l'unité, ceci stipule que la cinétique électrochimique du ferrocène dans le DMF obéit à celle d'un système rapide et réversible, ce qui fait de cette molécule une référence en électrochimie.

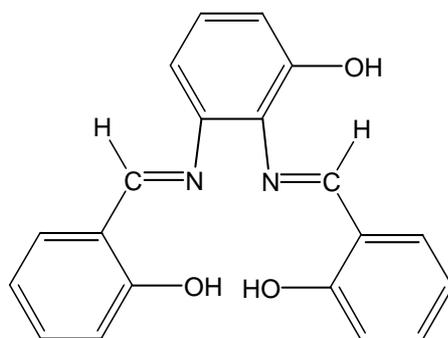
Tableau 3. Données électrochimiques du couple rédox Fc^+/Fc du ferrocène

v (mV/s)	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	ΔE _p (mV)	E _{1/2} (mV)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}
100	580	500	80	540	10.5	9.5	1.10
50	580	500	80	540	7.5	7	1.07
25	580	500	80	540	5.5	5	1.10

III.3. Comportement électrochimique des ligands H_2L^1 , H_2L^2 et H_2L^3

III.3.1. Ligand H_2L^1

La structure chimique du ligand H_2L^1 est la suivante :



L'enregistrement du voltampérogramme du ligand H_2L^1 (figure 5) a été réalisé entre -2000 à +1400 mV. Dans ce cas, on observe lors du balayage aller trois pics d'oxydation localisés à E_{pa1} = +240, E_{pa2} = +960 et à E_{pa3} = +1200 mV. Seule la première vague de réduction donne un système rédox bien défini. Par contre, les deux autres E_{pa2} et E_{pa3} ne sont pas réversibles. Ces vagues irréversibles sont habituellement attribuées à l'oxydation des positions ortho- et para- des deux groupements phénoliques. Au balayage retour, on note deux vagues de réduction cathodique à E_{pc1} = +220 et à E_{pc2} = -1580 mV. Cependant, le système rédox observé à E_{1/2} = +230 mV est bien défini alors que la vague apparaissant à -1580 mV irréversible est attribuée à la réduction du ligand.

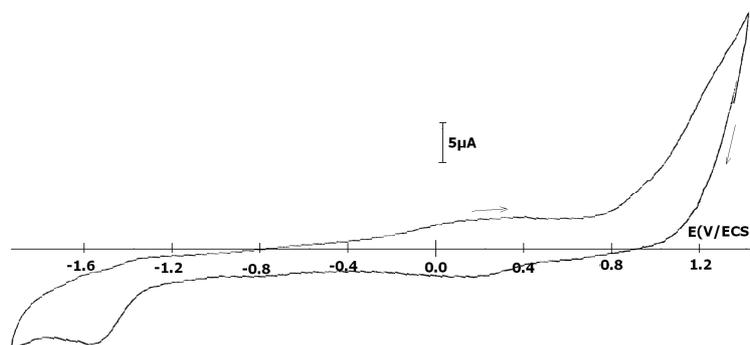
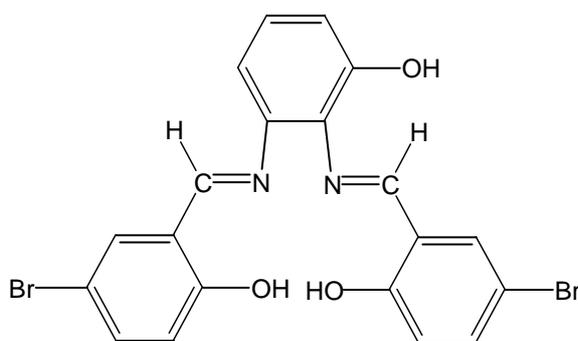


Figure 5 : Voltamogramme de H_2L^1 (10^{-3} M) dans la DMF+ TBAP (10^{-1} M) sous N_2 à une vitesse de balayage de 100 mV/s

III.3.2. Ligand H_2L^2

La structure chimique du ligand H_2L^2 est suivante :



Pour le ligand H_2L^2 , nous avons remplacé l'atome d'hydrogène en position cinq (05) des deux salicylaldehydes constituant le ligand H_2L^1 par deux atomes de brome, comme il est montré dans la structure moléculaire donnée ci-dessus.

Selon le voltamperogramme, on remarque qu'au cours du balayage aller, il n'y a pas une grande différence avec son homologue non bromé. Nous observons trois vagues anodiques localisées à $E_{pa1} = +312$, $E_{pa2} = +930$ et à $E_{pa3} = +1200$ mV. Quant aux pics observés au balayage retour, notamment en réduction, ils sont deux l'un à $E_{pc1} = +250$ l'autre à $E_{pc2} = -1300$ mV. Un déplacement vers les potentiels les moins cathodiques a été noté. Ainsi, par comparaison au ligand non bromé, on ne trouve aucune différence dans les valeurs des potentiels anodiques : $\Delta E_{pa2} = E_{pa2}(H_2L^2) - E_{pa2}(H_2L^1) = 30$ mV et $\Delta E_{pa3} = E_{pa3}(H_2L^2) - E_{pa3}(H_2L^1) = 0$ mV. Par contre, cette différence devient significative pour le pic de réduction qui apparaît à -1300 mV au lieu de -1580 mV dans le cas du ligand H_2L^1 soit une différence de 280 mV.

Le gain en potentiel de réduction du ligand doit, probablement, être imputable à l'effet de l'atome de brome qui, habituellement diminue la densité électronique sur le ligand à cause de son effet électroattracteur d'où une exaltation des propriétés réductrices du ligand en question. Ces résultats sont en parfaits accords pour des structures similaires.

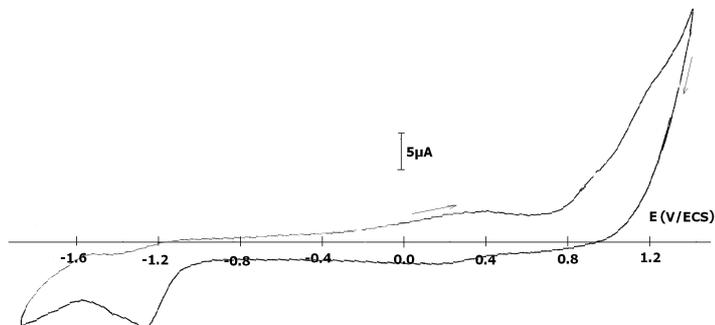
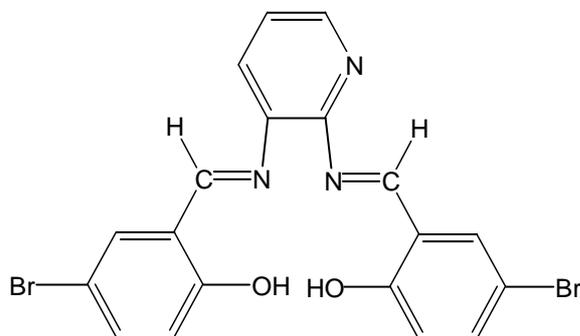


Figure 6. Voltammogramme de H_2L^2 (10^{-3} M) dans la DMF+ TBAP (10^{-1} M) sous N_2 à une vitesse de balayage de 100 mV/s

III.3.3. Ligand H_2L^3

La structure chimique du ligand H_2L^3 est la suivante :



Le ligand H_2L^3 se présente comme ligand H_2L^2 mais avec un pont pyridinique au lieu du phénolique. Dans ce cas, nous ne voyons pas une différence significative de son comportement électrochimiques dans le même milieu et dans les mêmes conditions par rapport aux ligands précédents. Au balayage retour, le même pic de réduction apparaît à -1200 mV. Comme on le constate, cette valeur est moins négative que dans la cas de H_2L^1 et H_2L^2 , ce qui signifie que la présence de l'azote dans le pont nous fait un gain en potentiel de 370 et 100 mV respectivement. La figure 7, ci-dessous, illustre le comportement électrochimique de H_2L^3 .

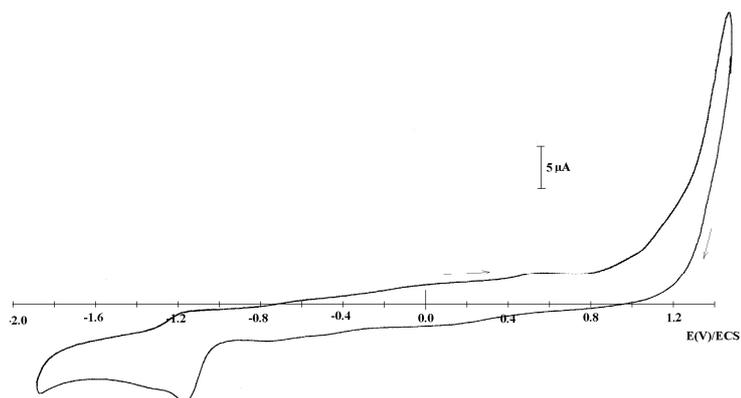


Figure 7. Voltammogramme de H_2L^3 (10^{-3} M) dans la DMF+ TBAP (10^{-1} M) sous N_2 à une vitesse de balayage de 100 mV/s

III.4. Comportement électrochimique des complexes métal-bases de Schiff

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux complexes tétradentates non symétriques contenant le fer et le cobalt comme centre métallique synthétisés à partir des deux ligands H_2L^1 et H_2L^2 , à savoir :

Série1 (FeL) : $Fe(III)CIL^1$ et $Fe(III)CIL^2$

Série2 (CoL) : $Co(II)L^1$ et $Co(II)L^2$

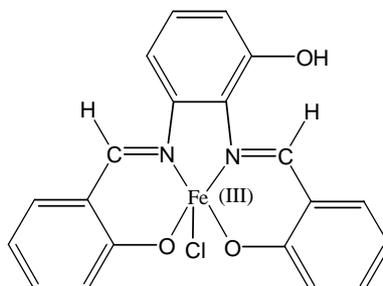
Il est à noter d'un coté que les complexes issus du ligand H_2L^3 n'ont pas fait l'objet d'une étude électrochimique dans ce travail, des essais ont été initiés et nous nous sommes aperçus que leur comportement électrochimique en présence de l'oxygène moléculaire défavorise l'électrocatalyse par le fait que les courants cathodiques ne sont plus exaltés. Nous avons même observé une diminution de ces derniers. L'étude de cette série de complexes fera l'objet d'une étude plus détaillée prochainement. De l'autre coté, nous nous sommes fixés cette étude uniquement aux complexes de fer et de cobalt, car, selon la littérature, ils sont moins étudiés par rapport à leurs homologues de manganèse, cuivre ou nickel et ils sont inexistantes sous la forme de complexes non symétriques. Il faut noter aussi que les complexes de zinc ne donnent aucun signal dans les gammes de potentiel usuellement étudiées. Un exemple à illustrer à la fin du chapitre 5.

Nous rappelons que toutes ces études ont été menées dans une solution de DMF contenant 10^{-1} M de tétrabutylammonium perchlorate (TBAP) et 10^{-3} M de complexe sous atmosphère d'azote.

III.4.1. Complexes fer-base de Schiff de la série 1

III.4.1.1. Fe(III)CIL¹

La structure de ce complexe se présente comme suit :



Au balayage aller du côté anodique, on note quatre vagues d'oxydation se produisant à $E_{pa1} = -500$, $E_{pa2} = -280$, $E_{pa3} = -120$ et $E_{pa4} = 1160$ mV. La première vague n'a pas été attribuée. La seconde est due à l'oxydation des espèces dimères μ -oxo. La troisième vague représente l'oxydation de Fe(II) en Fe(III), $[Fe(II) + e^- \rightarrow Fe(III)]$, la dernière est irréversible et pourrait être attribuée à l'oxydation de Fe(III) en Fe(IV) ou à l'oxydation des groupements phénoliques comme il a été reporté précédemment.

Au balayage retour, nous avons observé successivement trois vagues de réduction à $E_{pc1} = +160$, $E_{pc2} = -180$ et à $E_{pc3} = -1560$ mV. La première vague n'a pas été attribuée. La deuxième est la réduction des espèces Fe(III) en Fe(II). La troisième est irréversible et attribuable à la réduction du ligand. Le voltammogramme du complexe est représenté dans Figure 8 suivante

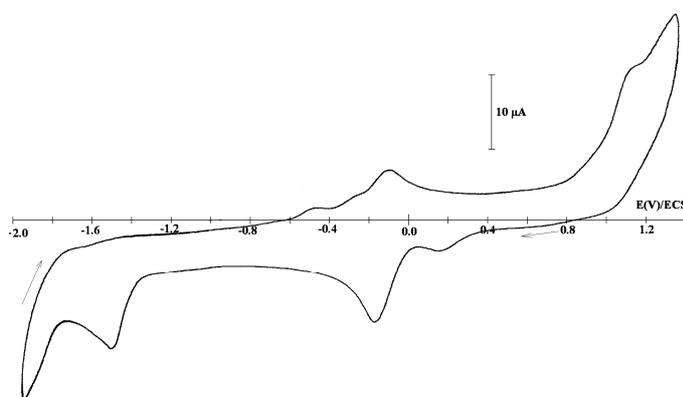
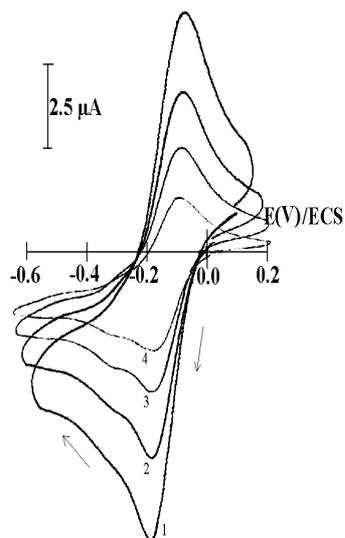


Figure 8 : Comportement électrochimique de Fe(III)CIL¹ (10^{-3} M) dans le DMF+ TBAP (10^{-1} M), sous atmosphère d'azote à une vitesse de balayage de 100 mV/s

Après avoir cerné le système rédox du centre métallique Fe(III), nous avons observé l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodiques et cathodiques en fonction des vitesses de balayage, ainsi que l'effet du Ferrocène sur le système rédox du centre métallique. La figure 9 suivante montre l'évolution des voltamogrammes entre -600 et 200 mV en fonction des vitesses de balayage de 100 à 10 mV/s sous atmosphère d'azote.

Figure 9. Voltamogrammes de Fe(III)CIL¹ (10⁻³ M) dans le DMF+ TBAP (10⁻¹M), sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de balayage : 100, 50, 25, 10 mV/s



a) Evolution des potentiels

Le centre métallique fournit un couple rédox dont le potentiel de demi vague avoisinant $E_{1/2} \approx -130$ mV/ECS. Ce potentiel est presque invariable en fonction de la vitesse de balayage (de 100 à 5 mV/s). On note aussi que la différence des potentiels de pic à pic $|\Delta E| = |E_{pc} - E_{pa}|$ va en diminuant au fur et à mesure que la vitesse de balayage diminue pour la vitesse de 100 mV/s : $\Delta E = 100$ mV et pour la vitesse de 5 mV/s ; $\Delta E = 80$ mV. Ce qui fait converger le système à un couple redox réversible. La figure 10 suivante montre l'évolution des potentiels caractéristiques du complexe en fonction de la vitesse de balayage.

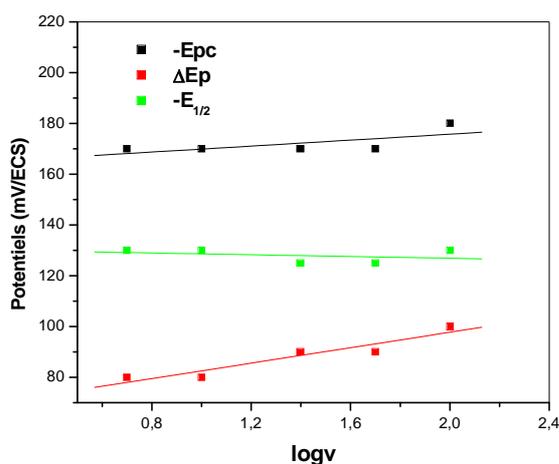


Figure 10 : Evolution des potentiels E_{pc} , $|\Delta E|$ et $E_{1/2}$ du complexe $Fe(III)CIL^1$ en fonction des vitesses de balayage.

b) Evolution des courants

Le courant de pic cathodique évolue de façon linéaire en fonction des vitesses de balayage en passant par l'origine ainsi que le rapport des courants anodiques et cathodiques I_{pa}/I_{pc} qui tend vers l'unité expriment également la convergence du système redox vers une réversibilité d'un système Nernstien, comme le montre la figure 11 ci-dessous.

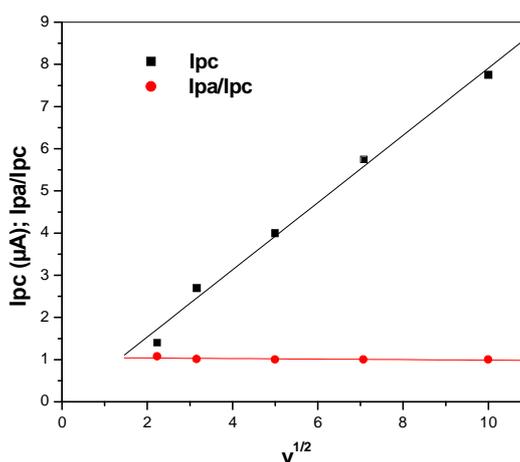


Figure 11 : Evolution des courants cathodiques I_{pc} et des rapports I_{pa}/I_{pc} Pour le complexe $Fe(III)CIL^1$ en fonction des vitesses de balayage.

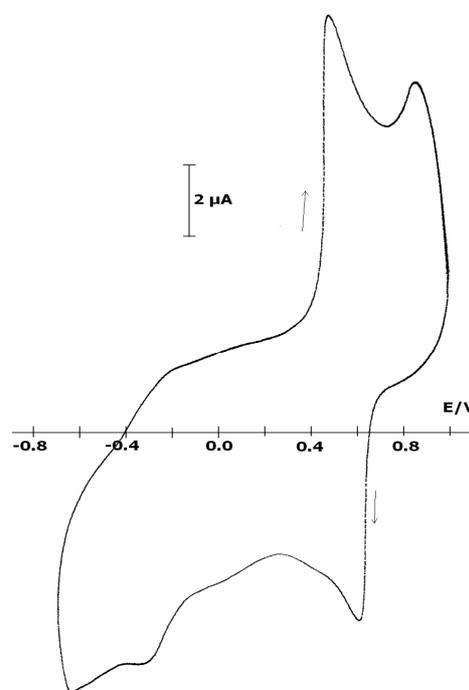
c) Effet de l'interaction entre le Ferrocène et le complexe

Dans ce cas, nous avons introduit une quantité catalytique de Ferrocène dans la cellule contenant le complexe Fe(III)CIL^1 10^{-3} M dans la DMF. Ainsi, l'enregistrement du voltampéromètre, figure 12 ci-dessous, montre un important couple redox du Ferrocène obéissant à l'équation suivant : $\text{Fc} \rightarrow \text{Fc}^+ + \text{e}^-$

Le potentiel de demi vague du Ferrocène dans la DMF + TBAP (10^{-1} M) est de +540mV/ECS. L'influence du Ferrocène sur le potentiel de demi vague du complexe Fe(III)CIL_1 semble être négligeable d'où la stabilité de cette valeur à -320mV/ECS, alors que des effets importants ont été observés au niveau des courants cathodiques où nous observons un rapport du courant cathodique en présence du Ferrocène et en son absence $I_{pc}(\text{Fc})/I_{pc}(\text{sans Fc}) = 1,5$. Ceci correspond à une amplification de 50% en I_{pc} en présence de ce médiateur redox.

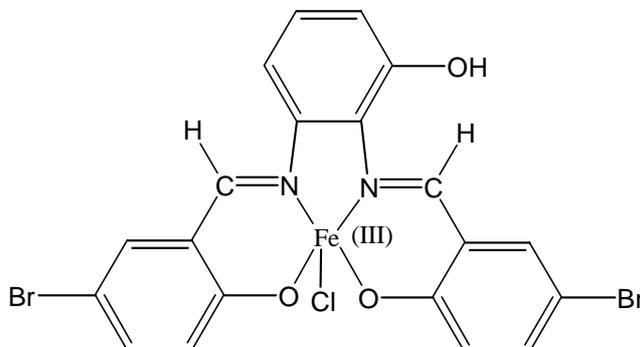
En conclusion, on peut retenir de ces effets que le Ferrocène, dans ce cas, peut jouer le rôle d'une référence fidèle par rapport à la mesure des potentiels et une amplification des courants de réduction, notamment, dans la détection du fer à l'état de trace dans de tels milieux.

Figure 12. Fe(III)CIL^1 (10^{-3} M) en présence du Ferrocène dans la DMF + TBAP (10^{-1} M) sous azote à une vitesse de balayage de 100 mV/s



III.4.1.2. Complexe Fe(III)ClL²

La structure ci-dessous représente le complexe tétradentate non symétrique Fe(III)ClL² :



En ce qui concerne l'enregistrement du voltamperogramme de ce composé, figure 12 ci-dessous, il fournit au balayage aller, trois pics d'oxydation se présentant comme suit : Epa1 = -1420, Epa2 = -140 et enfin Epa3 = +350 mV/ECS. En ce qui est de la première vague, elle est attribuée à l'oxydation de l'entité ligand, la seconde est due au passage de Fe(II) en Fe(III). Pour la troisième vague, et comme on l'a déjà cité plus haut, elle appartient à l'oxydation de Fe(III) en Fe(IV). Au balayage retour, on observe également trois pics cathodiques qui apparaissent à Epc1 = -1520, Epc2 = -200 et à Epc3 = +30 mV/ECS. Ces trois systèmes redox sont donc localisés aux potentiels de demi vague $(E_{1/2})_1 = -1470$, $(E_{1/2})_2 = -180$ et à $(E_{1/2})_3 = +190$ mV/ECS respectivement. Lorsque nous avons tenté de cerner le couple redox au voisinage de zéro volt. Nous avons constaté que le couple redox Fe(III)/Fe(II) situé à $E_{1/2} = -180$ mV/ECS est très voisin du couple Fe(IV)/Fe(III) localisé à $E_{1/2} = +190$ mV/ECS. Nous avons associé ce deuxième couple au système Fe(IV)/Fe(III), mais cela nécessite bien des recherches bibliographiques plus crédibles surtout que ce système redox présente un ΔE relativement très éloigné d'un système contrôlé par diffusion (système Nernstien).

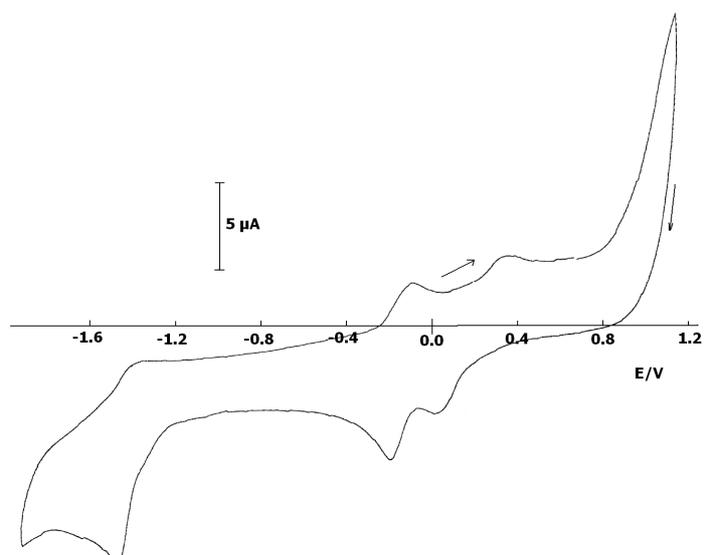
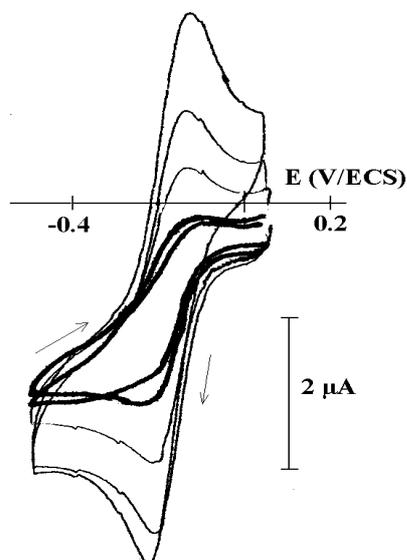


Figure 12 : Comportement électrochimique de Fe(III)CIL^2 (10^{-3} M) dans le DMF+ TBAP (10^{-1} M), sous atmosphère d'azote à une vitesse de balayage de 100 mV/s

Après avoir cerné le système rédox du centre métallique Fe(III) à $E_{1/2} = -180$ mV, donné dans la figure 13, nous avons observé l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodiques et cathodiques en fonction des vitesses de balayage ainsi que l'effet du Ferrocène sur le système rédox du centre métallique. On remarque que dans ce complexe, les dimères μ -oxo ne sont pas observés (figure 13). Cela constitue un avantage très précieux de l'utilisation de ce complexe dans la catalyse ou l'électrocatalyse des réactions d'oxydation [15-17]. Ce comportement est, peut être, expliqué par la présence d'atomes de brome dans le complexe. Ce résultat est en accord avec des structures similaires trouvées dans la littérature.

Figure 13 : Voltamogrammes de Fe(III)CIL^2 (10^{-3} M) dans le DMF+ TBAP (10^{-1} M), sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de balayage : 100, 50, 25, 10 et 5 mV/s



a) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics

Dans ce cas, les potentiels de réduction du centre métallique E_{pc} , pour ce complexe, sont déplacés cathodiquement en fonction des vitesses de balayage, alors que les potentiels de demi vague sont relativement stables en fonction de la diminution de la vitesse de balayage (100 à 5 mV/s) en donnant $E_{1/2} = -180$ mV/ECS. Quant aux différences de potentiels, on note également une stabilité du système redox en donnant une valeur moyenne de $|\Delta E| = 80$ mV qui est très proche du système Nernstien. Figure 14.

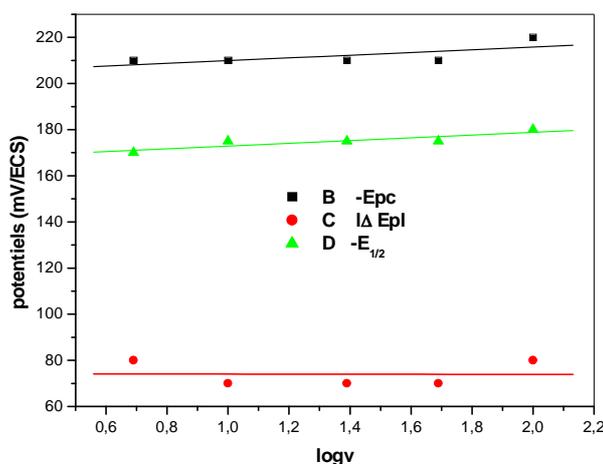


Figure 14. Evolution des potentiels E_{pc} , $|\Delta E_p|$ et $E_{1/2}$, du complexe $Fe(III)CIL^2$ en fonction des vitesses de balayages sous atmosphère d'azote.

b) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant

Concernant L'évolution du courant cathodique I_{pc} et des rapports des courants anodiques et cathodiques (figure 15) , on note cette leur augmentation en fonction des vitesses de balayage pour par exemple le I_{pa}/I_{pc} : [100mV/s, ($I_{pa}/I_{pc}=0,86$), 5mV/s ($I_{pa}/I_{pc}=0,53$)]. Ce comportement peut, probablement, être associé à une complication cinétique sachant que les valeurs des courants cathodiques I_{pc} subissent une chute moins rapide que celles du courant anodique I_{pa} au fur et à mesure que la vitesse de balayage décroît. Ce résultat satisfait la condition d'un système redox quasi-réversible. Dans ce cas, il serait judicieux de réaliser cette étude à des vitesses de balayages supérieures à 100 mV/s.

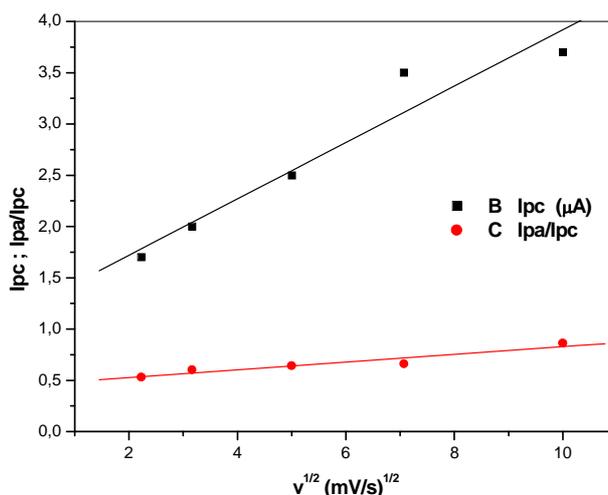


Figure 15. Evolution des courants I_{pc} et I_{pa}/I_{pc} pour le complexe $Fe(III)CIL^2$ en fonction des vitesses de balayages.

c) Effet du Ferrocène sur le complexe $Fe(III)CIL^2$

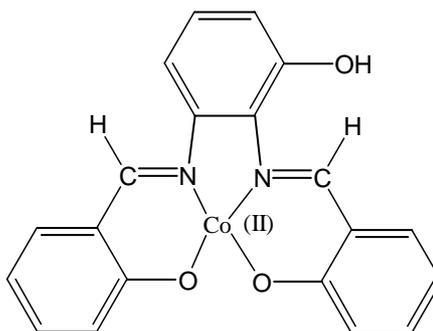
Le tracé voltampérométrique n'indique aucune variation du potentiel de demi-vague pour ces complexes. Par contre, au niveau du courant cathodique, une nette augmentation du pic cathodique est observée.

Le rapport entre les deux courants cathodiques en présence et en absence du Ferrocène est de l'ordre de $I_{pc}(Fc)/I_{pc}(\text{sans } Fc) = 1,30$ (30%). Ainsi se Ferrocène peut constituer une excellente référence pour ce complexe.

III.4.2. Complexes cobalt base de Schiff de la série2

III.4.2.1. Complexe $Co(II) L^1$

La structure du complexe de cobalt se présente comme le montre le schéma suivant :



Pour le complexe du cobalt base de Schiff Co(II)L^1 , nous avons enregistré le voltamperogramme de ce complexe entre -2000 et 1500 mV/ECS à 100 mV/s comme il est présenté dans la figure 20 suivante. Les pics, observés pendant le balayage anodique, sont au nombre de trois, situés à $E_{pa1} = -1110$, $E_{pa2} = -240$ et à $E_{pa3} = +1200$ mV/ECS. La première vague d'oxydation est attribuée à l'oxydation des espèces Co(II) en Co(III) . La seconde est irréversible et n'a pas été attribuée. La troisième exprime l'oxydation de l'entité phénol présent dans le ligand comme il a été rapporté pour le cas du complexe de fer.

Concernant le côté cathodique au balayage retour, on observe également trois vagues de réduction. Un premier pic apparaît de façon imprécise à $E_{pc1} = +800$ mV dû probablement à la réduction du groupe phénolique. Les deuxième et troisième pics apparaissant à $E_{pc2} = -1190$ mV et à $E_{pc3} = -1840$ mV/ECS et sont successivement ceux de la réduction de Co(III) en Co(II) et du ligand.

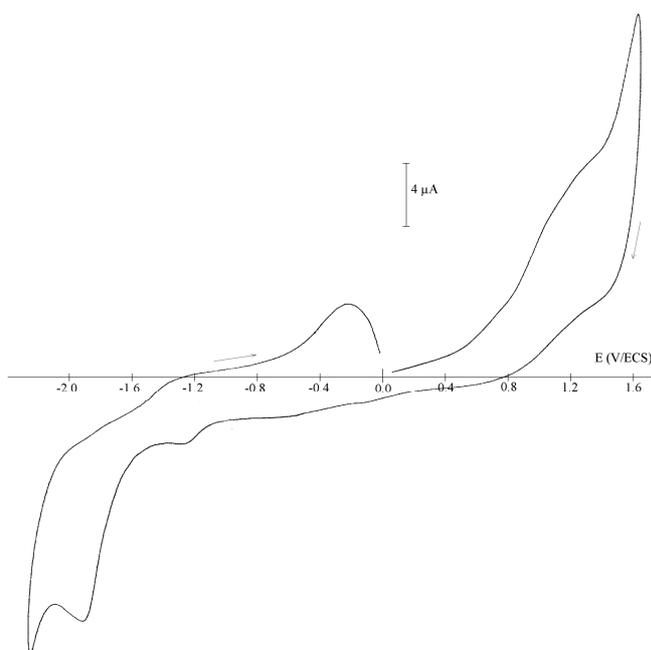
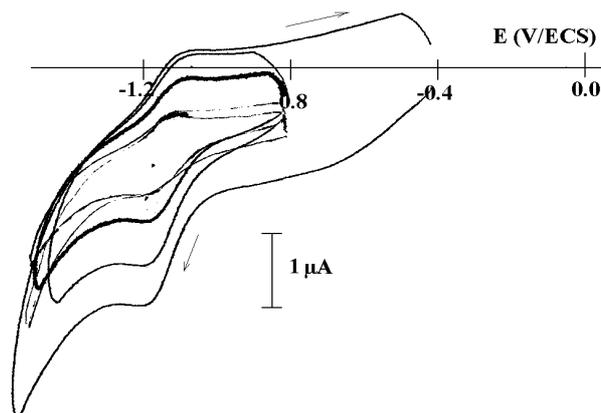


Figure 20 : Comportement de Co(II)L^1 (10^{-3} M) dans $\text{DMF} + \text{TBAP}$ (10^{-1} M) sous azote

La figure 21 suivante montre le système rédox du centre métallique Co(II) étudié à différentes vitesses de balayage sous atmosphère d'azote, pour observer l'évolution des potentiels des courants anodiques et cathodiques aux vitesses de balayage 100, 50, 25, 10 et 5 mV/s, ainsi que l'effet du Ferrocène sur le système rédox du centre métallique.

Figure 21 : Voltammogrammes de Co(II)L^1 (10^{-3} M) DMF+ TBAP (10^{-1} M) à différentes vitesses de balayage



a) Evolution des potentiels

Dans ce cas, on note que le potentiel de demi vague ($E_{1/2} = -1150$ mV) est pratiquement invariable vis-à-vis des vitesses de balayage étudiées. Quant aux différences de potentiels $\Delta E = |E_{pc} - E_{pa}|$, le couple redox converge vers un système quasi-réversible pour lequel $\Delta E = 90$ mV pour la valeur de la vitesse de balayage 100 mV/s comme le montre la figure 22 suivante.

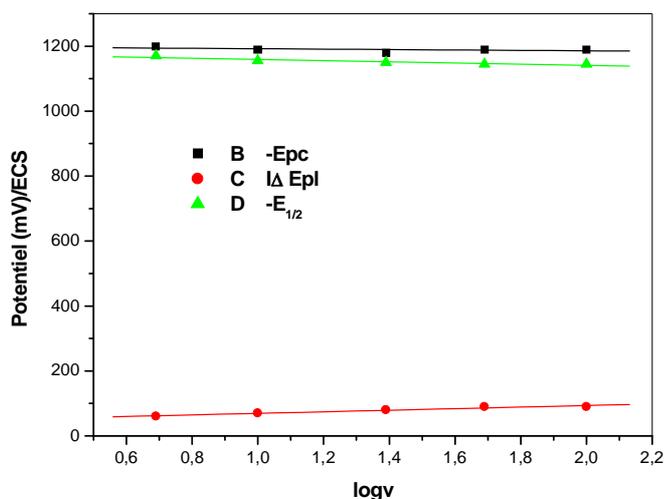


Figure 22 : Evolution des potentiels E_{pc} , $|\Delta E|$ et $E_{1/2}$ de Co(II)L^1 en fonction des vitesses de balayage sous atmosphère d'azote.

b) Evolution des courants

Les courants de pic cathodique évoluent linéairement en fonction des vitesses de balayage. Ces courants (soit I_{pa} ou I_{pc}) vont en diminuant de la vitesse de 100 mV/s à 5 mV/s tout en faisant remarquer que les valeurs I_{pc} sont toujours relativement plus élevés que celles de I_{pa} , la droite $I_{pc} = f(v^{1/2})$ ne passe pas par l'origine. En ce qui concerne le rapport des

courants I_{pa}/I_{pc} , il décroît en fonction de la vitesse de balayage. Cependant, l'allure de ces courbes (figure 23) laisse confirmer encore que ce système est quasi réversible. Il est encore intéressant de proposer cette étude pour des vitesses de balayage supérieures à 100mV/s.

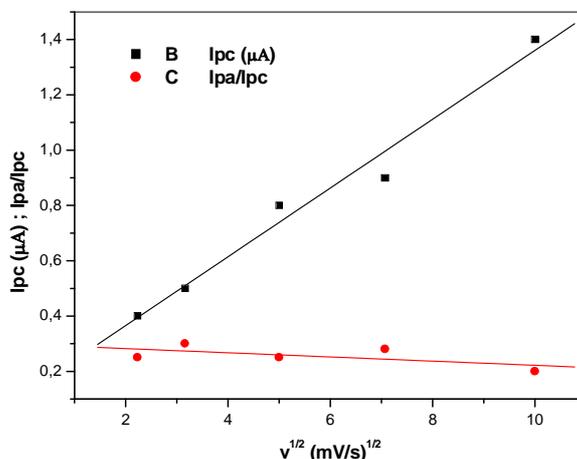
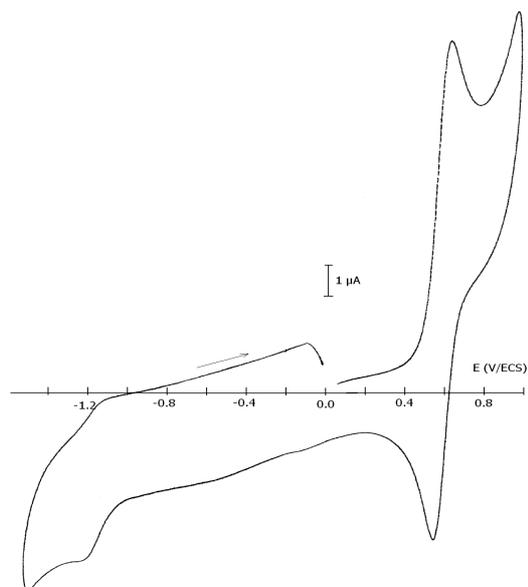


Figure 23: Evolution de I_{pc} et I_{pa}/I_{pc} pour Co(II)L^1 en fonction des vitesses de balayage.

c) Influence du Ferrocène sur Co(II)L^1

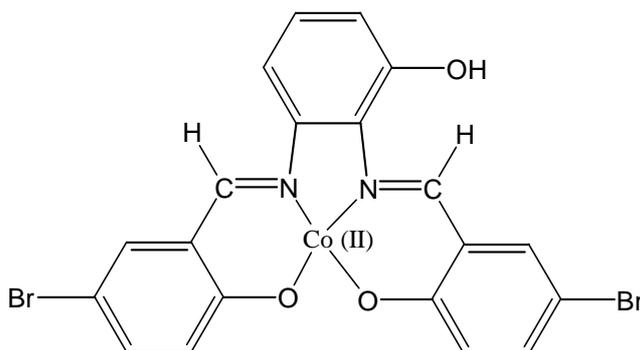
L'introduction d'une quantité du Ferrocène montre presque la non variabilité de la valeur du potentiel de demi vague, $E_{1/2} = -1150 \text{ mV/ECS}$, confirmant ainsi son utilisation comme référence pour ces complexes. Quant aux valeurs des courants I_{pa} et I_{pc} du système redox Co(III)/Co(II) , on observe un rapport $I_{pc}(\text{Fc})/I_{pc}(\text{sans Fc}) = 1,2$ qui est légèrement inférieur à celui du complexe précédemment étudié Fe(III)CIL1 ($\sim 1,5$). Pour ce qui est de l'amplification du pic de réduction I_{pc} en présence du Fc, on a enregistré 20% d'exaltation du pic, comme il est illustré par la figure 24 ci-dessous.

Figure 24: Co(II)L^1 (10^{-3} M) en présence du Ferrocène dans la DMF+ TBAP (10^{-1} M), sous atmosphère d'azote



III.4.2.2. Complexe Co(II)L^2

Nous représentons ci-dessous la molécule Co(II)L^2 :

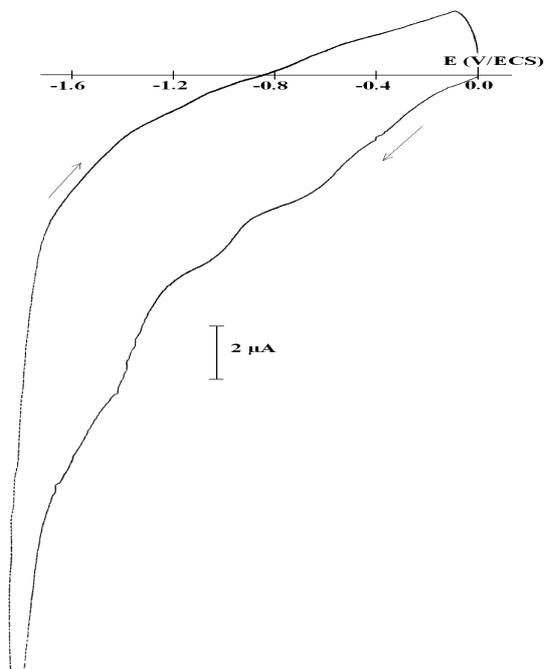


L'enregistrement du voltampérogramme du complexe Co(II)L^2 entre 0 et -2000 mV/ECS dans la diméthylformamide. La figure 25 montre essentiellement trois vagues d'oxydation au balayage aller à $E_{pa3} = -1400$, $E_{pa2} = -1100$ et à $E_{pa1} = -440$ mV/ECS. La première vague est mal définie et par conséquent n'a pas été attribuée. La seconde est probablement due à l'oxydation des espèces Co(I) en Co(II) . La troisième est celle de l'oxydation de Co(II) en Co(III) .

Pour ce qui est du balayage retour, trois vagues de réduction ont été observées aux potentiels $E_{pc1} = -720$, $E_{pc2} = -1120$ et $E_{pc3} = -1500$ mV/ECS. Ces vagues de réduction sont attribuées respectivement à la réduction du Co(III) en Co(II) puis en Co(I) et enfin la dernière correspond probablement à la vague de réduction des groupement du ligand

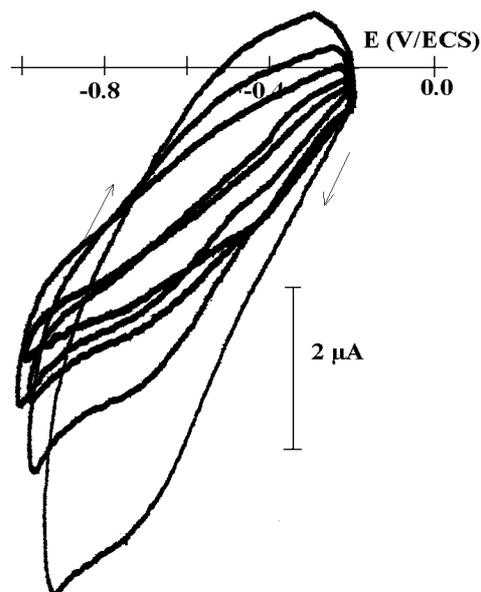
accompagnée d'un déplacement vers les potentiels les plus cathodiques, en passant de -1300 mV, dans le cas de H₂L, à -1500 mV/ECS.

Figure 25 : Comportement cathodique de Co(II)L² (10⁻³ M) dans la DMF+ TBAP (10⁻¹ M) à 100 mV/s sous atmosphère d'azote



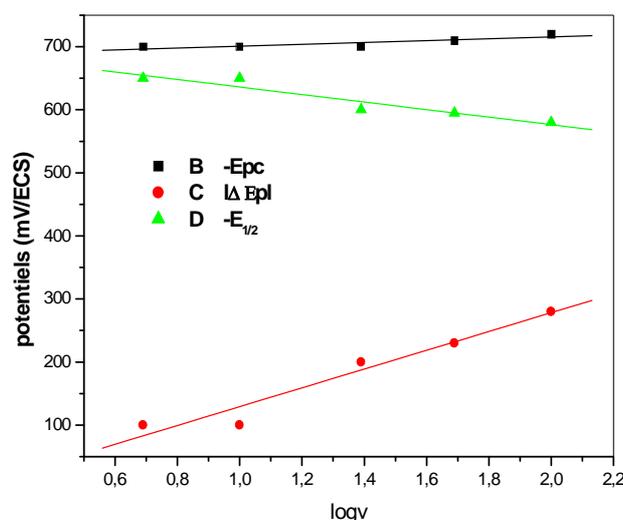
Dans ce présent complexe, nous nous intéressons au couple redox de Co(III)/Co(II), et après avoir cerné le système redox du centre métallique Co(II), les voltamogrammes sont donnés dans la figure 26. Nous nous sommes amenés à observer l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodique et cathodique en fonction des vitesses de balayage ainsi que l'effet du Ferrocène sur le système redox du centre métallique.

Figure 26: Voltampérogrammes de Co(II)L² (10⁻³ M) dans la DMF+ TBAP (10⁻¹ M) sous azote à différentes vitesses de balayage



a) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics

Dans le cas de ce complexe, on note une légère variation des potentiels de demi vague ($E_{1/2}$) vers des valeurs moins cathodiques, figure 27. Ces derniers fluctuent entre -580 mV et -650mV/ECS bien que cette fluctuation soit aussi associée à un système redox qui est mal défini. Concernant les valeurs des différences de potentiels anodique et cathodique, $|\Delta E| = |E_{pc} - E_{pa}|$, on voit qu'elles subissent une diminution en fonction de la vitesse de balayage de 100 mV/s ($|\Delta E| = 280$ mV/ECS) jusqu'à 5 mV/s ($|\Delta E| = 100$ mV/ECS). Ainsi, et à partir

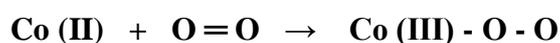


de ces données, on remarque que ce système redox tend vers un système quasi réversible.

Figure 27. Evolution des potentiels E_{pc} , $|\Delta E_p|$ et $E_{1/2}$, pour le complexe Co(II)L^2 en fonction des vitesses de balayages

b) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant

En ce qui concerne la variation des courants anodiques et cathodiques, I_{pa} et I_{pc} , du système redox Co(III)/Co(II) en fonction de la vitesse de balayage (100, 50, 25, 10, 5 mV/s), figure 28, on remarque plutôt une stabilité dans les valeurs de I_{pa} , alors que les valeurs de I_{pc} subissent une diminution au fur et à mesure que l'on tend vers des vitesses de balayage plus faibles. Ainsi, on note un déséquilibre à la vitesse 100mV/s où $I_{pa} = 0.20 \mu\text{A}$ et $I_{pc} = 0.80 \mu\text{A}$. Ceci nous paraît significatif d'une réaction d'oxygénation du centre métallique qui donne un superoxo, comme le montre la réaction suivante :



Sachant que les espèces cobalt superoxo subissent la désoxygénation sous l'effet du barbotage d'azote, on voit qu'un tel déséquilibre tend à se récupérer après que la solution ait subi suffisamment de barbotage. On observe donc l'expulsion de la totalité de l'oxygène associé à la récupération du système, d'où le rapport I_{pa}/I_{pc} est égal à l'unité à la vitesse 5mV/s. Ces caractéristiques électrochimiques sont en parfaite accord pour des structures similaires étudiées par Khandar et coll.

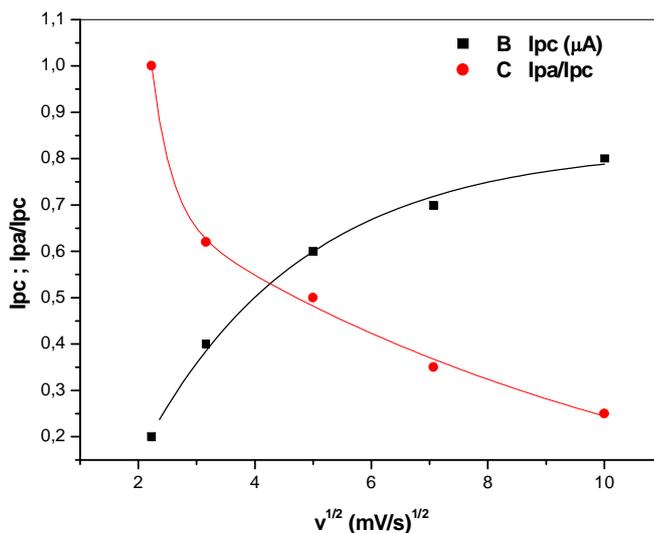
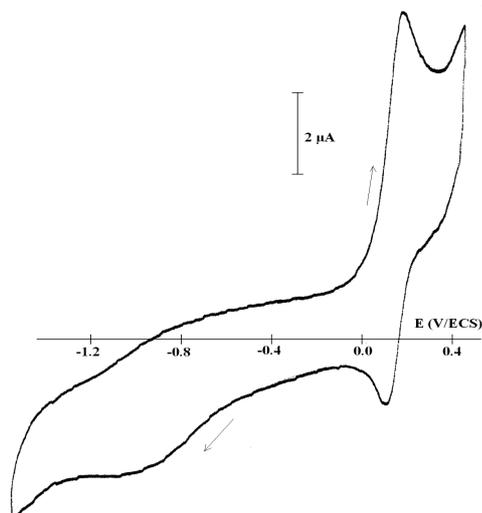


Figure 28: Evolution de I_{pc} et I_{pa}/I_{pc} pour $Co(II)L^2$ en fonction des vitesses de balayage

c) Effet du Ferrocène sur le complexe $Co(II)L^2$

Le complexe $Co(II)L^2$, mis en contact, dans une solution de DMF avec le ferrocène, figure 29, subit une exaltation du pic de réduction de 50%. Ceci va dans le sens d'une amplification de l'intensité du courant de réduction permettant ainsi d'envisager son utilisation comme détecteurs de traces d'un tel métal. A cet effet, il nous paraît important de signaler que le médiateur redox, le ferrocène, n'exerce pas de déplacement sur le potentiel de demi vague ($E_{1/2} = -580$ mV/ECS) de ce complexe permettant son emploi également comme référence électrochimique.

Figure 29: Ajout de ferrocène pour Co(II)L^2 (10^{-3} M), DMF+ TBAP (10^{-1} M), sous atmosphère d'azote



III.5. Conclusion 3

Cette étude, du comportement électrochimique des complexes de fer et de cobalt sous atmosphère inerte d'azote, a montré qu'il est intéressant de les étudier en présence de l'oxygène moléculaire pour une éventuelle utilisation tant que catalyseurs dans les réactions d'oxydation. Leurs potentiels de demi-vague sont relativement inférieurs à celui du couple de l'oxygène. Par contre, le complexe Co(II)L^1 est malheureusement inadapté quant à son utilisation comme catalyseur, comme le montre le tableau 4 ci-dessous qui résume les principales caractéristiques électrochimiques des complexes sous atmosphère d'azote aux vitesses de balayage 100 et 5 mV/s.

Tableau 4. Caractéristiques électrochimiques des complexes sous atmosphère d'azote

Complexe	v ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	- E_{pa} (mV)	- E_{pc} (mV)	- $E_{1/2}$ (mV)	ΔE_p (mV)	i_{pa}/i_{pc}
Fe(III)CIL^1	100	80	180	130	100	1.00
	5	90	170	130	80	1.00
Fe(III)CIL^2	100	140	220	180	80	0.86
	5	130	210	170	80	0.53
Co(II)L^1	100	1100	1190	1145	90	0.66
	5	1140	1200	1170	60	1.00
Co(II)L^2	100	440	720	580	280	0.62
	5	600	700	650	100	1.00

IV. REACTIVITE DES COMPLEXES BASES DE SCHIFF VIS-A-VIS DE L'OXYGENE MOLECULAIRE

IV.1. Introduction

L'étude des réactions du cytochrome P450 en utilisant des complexes de fer(III)-base de Schiff a pour but d'enrichir les connaissances scientifiques sur les processus biologiques se produisant dans les systèmes vivants

L'interaction des complexes de métaux de transition de bases de Schiff tétradentates asymétriques vis-à-vis de l'oxygène moléculaire est l'une des applications du modèle du cytochrome P450 se produisant dans les êtres vivants, notamment les diverses réactions d'oxydations des hydrocarbures (R-H) que l'on observe au niveau du foie. Il est à noter que ces réactions ont pour objet de rendre les substances toxiques hydrosolubles en les dotant d'une fonction hydroxyle polaire et en leur conférant une grande aptitude à se solubiliser dans l'eau facilitant ainsi leur élimination par voie rénale.

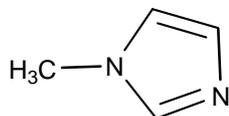
La simulation du processus biologique du type cytochrome P450 à l'échelle de laboratoire en utilisant des complexes de métaux de transition fixés sur des ligands porphyriniques [128], est étendue à une multitude de ligands parmi eux ceux des bases de Schiff et particulièrement les tétradentates qui possèdent une sphère chélatante relativement stabilisante pour de tels composés organométalliques.

L'étude de la réactivité de nos complexes vis-à-vis de l'oxygène moléculaire met en œuvre un nombre de réactions d'oxygénation conduisant à la formation d'espèces qui ne sont pas définitivement élucidées en dépit d'une recherche extrêmement active et faible dans ce domaine.

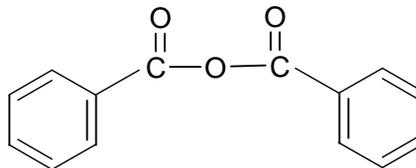
IV.2. Etude des propriétés électrocatalytiques

Cette étude est basée sur le comportement électrochimique, par voltammétrie cyclique, des complexes synthétisés, elle fait l'objet de l'étude du système catalytique sous atmosphère d'azote puis d'oxygène en présence de la base axiale, le 1-méthylimidazole (Me-im), et d'un agent activant tel que l'anhydride benzoïque dans la DMF et sur un disque de

carbone vitreux comme électrode de travail afin d'illustrer l'effet de ces derniers sur les propriétés catalytiques des complexes choisis.

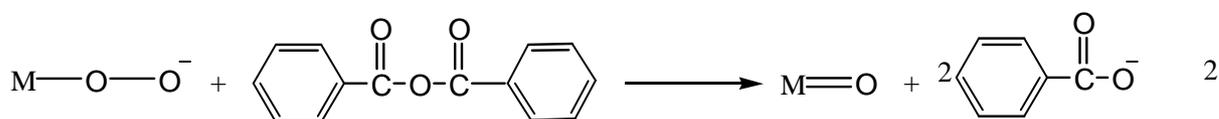
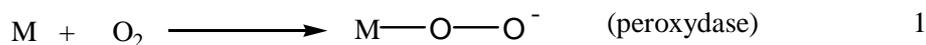


1-Méthylimidazole (Me-im)



Anhydride benzoïque

L'interaction des métaux de transition avec les molécules d'oxygène moléculaire conduit à la formation d'espèces oxydantes telles que les espèces peroxydases ou les espèces métal-oxo si la rupture de la liaison O-O est préalablement réalisée comme le montre les équations suivantes, réactions 1 et 2 :



$M=O$: métal-oxo

Ce comportement s'explique bien par la réaction entre le métal M(II) et l'oxygène moléculaire et la consommation d'un deuxième électron pour former l'intermédiaire superoxo comme le montre le cycle catalytique pour un complexe de fer présenté dans la figure 1 suivante :

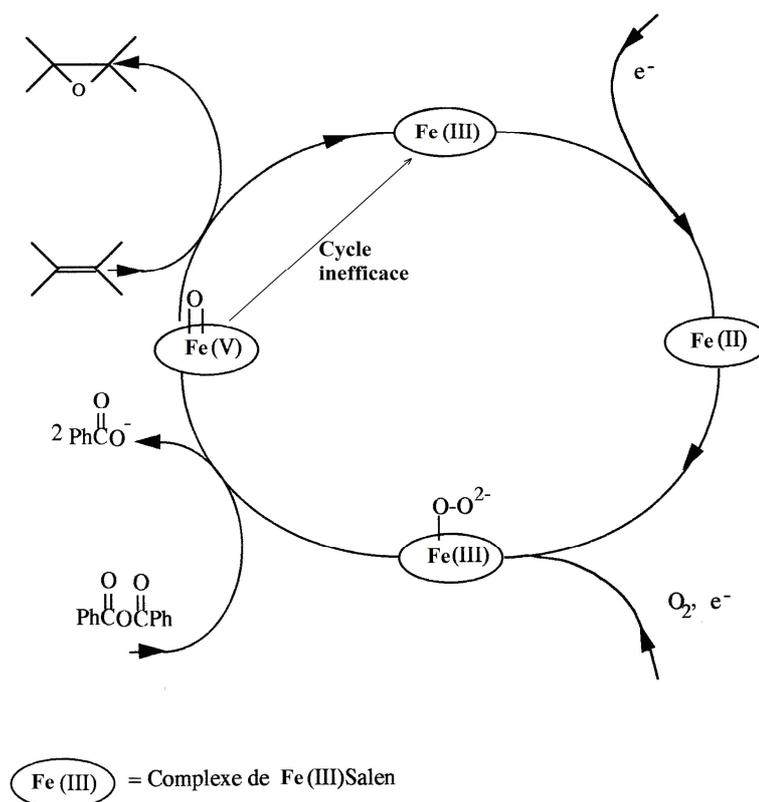
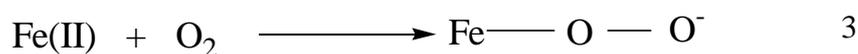


Figure 1. Schéma résumant l'activité catalytique d'un complexe de FeSalen en présence de l'anhydride benzoïque et de l'oxygène moléculaire.

Ainsi, nous voyons que la première étape de ce cycle catalytique consiste en la réduction du Fe(II) en Fe(III) dont la réactivité vis-à-vis de l'oxygène moléculaire est plus élevée. Ajouté à cela l'effet de la base axiale qui a comme rôle d'étirer le métal de son plan en vue d'accélérer son attaque par l'oxygène moléculaire, cette étape chimique conduit donc à la formation de l'espèce super oxo comme le montre la réaction-3 suivante :



A ce stade, il est important de noter que cette espèce se forme au même potentiel que les espèces Fe(II) se caractérisant par un phénomène de non réversibilité et que le rapport $I_{pc}(\text{O}_2)/I_{pc}(\text{N}_2)$ exprime l'ampleur de la concentration en espèces super oxo présents dans le milieu réactionnel.

IV.3. Etude des complexes dans les conditions de la catalyse homogène

La présente étude s'articulera essentiellement sur les complexes de fer et de cobalt avec les deux ligands à ponts phénolique L^1 et L^2 , en l'occurrence $Fe(III)CIL^1$ (qui sera noté **1**), $Fe(III)CIL^2$ (**2**), $Co(II)L^1$ (**3**) et $Co(II)L^2$ (**4**). La littérature a montré que la réactivité des complexes à bases de fer et de cobalt et moins étudiée par rapport à celle du manganèse, du nickel ou du cuivre. Nous nous sommes donc fixés à suivre l'évolution de la réactivité catalytique de ces quatre complexes, par voltamétrie cyclique, en présence et en absence de l'oxygène moléculaire.

Il est à noter que les complexes issus du ligand à pont pyridinique ML^3 sont actuellement en cours d'étude au laboratoire, nous avons déjà relevé quelques résultats concernant la catalyse par ces complexes que nous n'allons pas exposer dans ce travail.

IV.3.1. Sous atmosphère d'azote :

Les voltamétries cycliques ont été réalisées telles qu'elles ont déjà été décrites précédemment en utilisant des solutions de DMF contenant le complexe à étudier (10^{-3} M), le 1-méthylimidazole (Me-im; 10^{-2} M) et l'anhydride benzoïque (10^{-1} M). Les voltamogrammes ont été d'abord tracés sous atmosphère d'azote et puis sous oxygène moléculaire à différentes vitesses de balayage

IV.3.1.1 Complexes :

Les voltampérogrammes de **1**, **2**, **3** et **4** ont été enregistrés dans la gamme de -2200 à 500 mV. Le système rédox d'un métal donné, apparaissant avant celui du dioxygène, devrait être considéré comme un système catalytique s'il y a formation d'espèces oxygénées. La valeur de $E_{1/2}$ du complexe **3** (-1145 mV) est suffisamment loin du couple redox de l'oxygène moléculaire qui se produit au voisinage de -750 mV. Dans ce cas, sous oxygène moléculaire, les espèces superox sont les produits exclusifs tel qu'il a été rapporté par Sawyer et coll. [129]. Pour cette raison, seulement les complexes **1**, **2** et **4** (tableau 1: $E_{1/2} < -800$ mV) sont susceptibles d'être considérés comme catalyseurs dans les réactions catalysées par l'oxygène moléculaire comme le cytochrome P450 [130]. Le voltamogramme de **1** montre que le couple rédox $Fe(II)/Fe(III)$ est situé à $E_{1/2} = -130$ mV. Ce système est suivi, à des potentiel plus cathodiques, par un autre système d'oxydoréduction attribué aux dimères-oxo $[Fe(III) L^1Cl]_2O$

à $E_{1/2} = -320$ mV [131]. Ces espèces sont inactives comme catalyseurs vis-à-vis des réactions d'oxydation comme il a été décrit par I. Tabushi [132], F. Corazza [133] et C. Floriani [134] pour leurs structures.

Pour les complexes **2** et **4**, avec le p-bromo substitué dans le ligand H_2L^2 donnant un effet électroattracteur, les valeurs de $E_{1/2}$ sont déplacées vers des potentiels plus anodiques, cependant ces valeurs sont respectivement de -170 mV et -650 mV. Les valeurs de ΔE_p sont stables et apparaissent autour de 80 mV pour le complexe **2** à n'importe quelle vitesse de balayage, alors que celles du complexe **4** diminuent de 280 mV pour la vitesse 100mV/s à 100 mV pour 5mV/s (tableau 1). Pour ces deux complexes, les espèces super-oxo ou dimère-oxo ne sont pas observées, alors que ces espèces ont été mentionnées pour des composés analogues ne possédant pas d'halogènes dans leur structure [135].

IV.3.1.2. Complexes avec le 1-méthylimidazole (Me-im).

D'un point de vue mécanistique, il est communément admis que la première étape intervenant dans ces réactions est l'attaque du centre métallique au moyen d'une base axiale, conduisant à élever le nombre de sites coordinants tout en renforçant son aptitude à provoquer des réactions d'oxydation.

L'ajout de 10^{-2} M d'une base azotée telle que le 1-méthylimidazole (Me-im), agissant comme ligand axial coordonné au centre métallique, conduit à un système rédox bien défini sans déplacements importants des valeurs des potentiels de demi vague ($E_{1/2}$), montrant aussi une nette amélioration de l'intensité des courants des pics anodique et cathodique (I_{pa} et I_{pc}). L'azote de la base axiale lié au centre métallique accroît le nombre de coordination et produit une amélioration du caractère électrophilique du centre métallique, cependant, la réaction avec l'oxygène moléculaire devient plus aisée. Le premier transfert d'électrons sur le centre métallique pour le complexe **1** est donné par l'équation (4) suivante:



Ainsi, les espèces Fe(II) ou Co(II) peuvent développer une importante réactivité vis-à-vis de l'oxygène moléculaire comme dans le cytochrome P450 étudié par Sawyer et coll. en 1990 [136]. La figure 2 ci-après illustre l'exaltation des courants anodique et cathodique

après l'ajout du 1- méthylimidazole pour le complexe **2** (Fe(III)CIL²) et, par comparaison, avec un autre complexe de manganèse-base de Schiff symétrique, comme le montre la structure, qui donne également le même phénomène de l'exaltation de son Ipc en présence de Me-im étudiés dans les mêmes conditions.

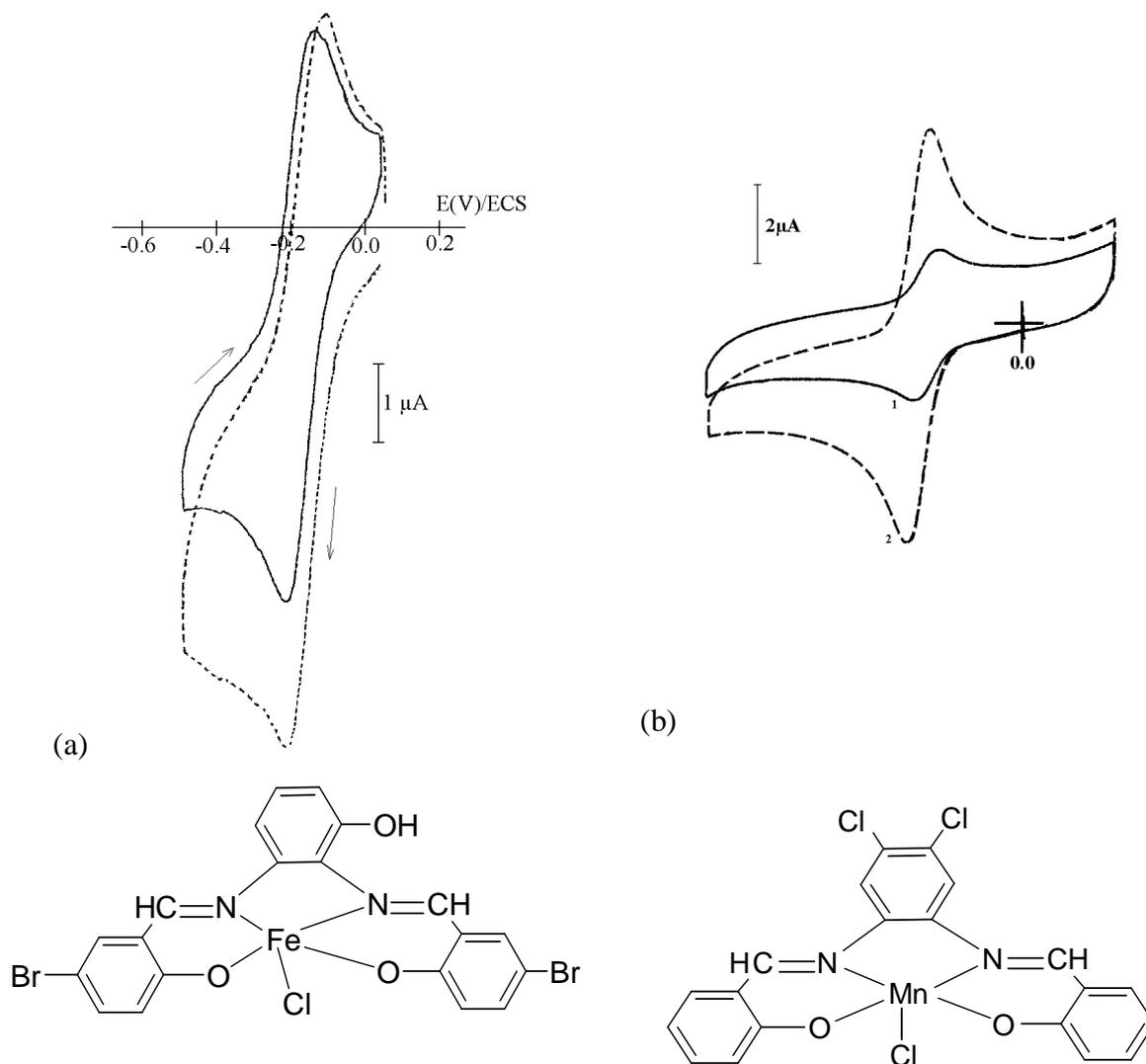


Figure 2. Effet de l'ajout du 1- méthylimidazole sur les voltammogrammes cycliques de (a) Fe(III)CIL² dans le DMF (TBAP) et (b) Mn(III)CIL dans l'acétonitrile (TBAP) sous azote à 100 mV/s . ——— sans le 1-méthylimidazol. - - - - avec 10 eqg du 1-méthylimidazole

La seconde étape concerne le premier transfert électronique provoquant le passage du centre métallique fer de la valence III à la valence II (réaction 4) qui est doué d'une réactivité

relativement plus élevée vis-à-vis de l'oxygène moléculaire. Ainsi, la fixation de ce dernier devient aisée compte tenu de l'adoption du complexe de fer d'une géométrie octaédrique faisant extraire le centre métallique de son plan. Notons que cette réactivité peut être également exaltée lorsque ces réactions sont réalisées dans des solvants coordinants induisant une augmentation du caractère électrophile sur le centre métallique.

IV.3.2. Interaction avec l'oxygène moléculaire

La réaction impliquant l'oxygène moléculaire est associée à un transfert électronique conduisant à la formation de l'espèce fer-superoxo $[\text{Fe(III)-O-O}^{-2}]$ dans le cas du complexe de fer. Cet intermédiaire réactionnel est capable d'induire des réactions d'oxydation impliquant cette espèce peroxydase elle-même ou des espèces métaloxo (fer-oxo), mais après la coupure de la liaison O-O, en utilisant un co-catalyseur tel que celui issu de l'anhydride benzoïque ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$) couramment utilisé dans ce type de réaction.

Compte tenu de l'affinité des espèces métalliques vis-à-vis de l'oxygène moléculaire, le rapport des courants $\text{Ipc}(\text{O}_2)/\text{Ipc}(\text{N}_2)$ se trouve alors exalté en exprimant à la fois la rapidité d'attaque du centre métallique Fe(II) par l'oxygène moléculaire et la concentration de l'espèce métal-superoxo formée dans le milieu réactionnel. Quant au processus d'oxydation utilisant l'espèce fer-oxo responsable des réactions d'oxydation du type « enzymes mono-oxygénase », l'atome d'oxygène est alors transférée à un substrat tel qu'une oléfine, un alcane ou autre.

Il est à noter que cette espèce est très sensible au milieu dans lequel elle est impliquée, ajouté à cela la nature du réducteur utilisé pour réduire le métal de sa valence III vers la valence II. A cet effet, il nous paraît que l'emploi de la technique électrochimique serait le plus approprié à la similitude des réactions dites de cytochrome P450 conduisant à des systèmes électrocatalytiques mimant parfaitement les réactions d'oxydation se produisant dans les organismes vivants. Cette réaction fournit comme produit réactionnel un époxyalcane dans le cas d'une oléfine comme substrat, d'un alcool et une cétone dans le cas d'un alcane comme substrat.

IV.3.2.1. Complexes sans le 1-méthylimidazole.

Dans ce cas, sous oxygène moléculaire et sans la présence de la base axiale (Me-im), nous observons un système rédox bien défini pour deux complexes sans déplacements importants des potentiels de pic anodique ou cathodique pour ce système, par contre une diminution du courant de pic cathodique I_{pc} à faibles vitesses de balayage a été relevée.

Ainsi, les rapports les plus importants en $I_{pc}(O_2)/I_{pc}(N_2)$ ont été obtenus à 100 mV/s: 2.13, et 9.62 pour les complexes **2** et **4**, respectivement. Ce comportement n'est pas observé pour le complexe de fer **1**, le plus grand rapport trouvé est 1.54 à une basse vitesse de balayage (5 mV/s). Ainsi, il semble que les complexes bromés **2** et **4** devraient présenter une très bonne activité électrocatalytique tel que rapporté par [97, 137]. Le meilleur turnover a été obtenue pour la réaction d'époxydation du cyclooctène en son oxyde en utilisant des complexes du manganèse provenant de 5,5-dichloro-[137] et 5,5-dibromo-Salen en tant que catalyseurs [97].

IV.3.2.2. En présence du 1-méthylimidazole

Il a été montré que l'addition de l'imidazole à ce type de complexes tel que celui de Fe(III)CIL² conduit à une exaltation des courant de pic anodique et cathodique, I_{pa} et I_{pc} , des couple rédox de ces complexes.

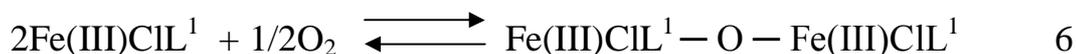
En présence de l'oxygène moléculaire, on n'observe toujours pas de déplacement des couples rédox, comparativement à ce qui est rapporté par Murray et coll. [130] pour des structures porphyriniques. Lors de l'ajout du Me-im, la vitesse de formation des espèces superoxo ou peroxy (forme peroxydase) est augmentée comme il est exprimé par les rapports de $I_{pc}(O_2)/I_{pc}(N_2)$ donnés dans le tableau 1. Ce résultat est certainement dû au fort caractère basique du 1-méthylimidazole. Toutefois, l'oxygène moléculaire est réduit en peroxyde d'hydrogène ou en eau suivant un transfert de deux ou quatre électrons aux électrodes chimiquement modifiées tel que décrit par Murray [68], Collman [138] et Chang [139]. Ce processus est représenté par l'équation (5):



Dans ces conditions expérimentales, les espèces superoxo sont formés en forte quantités pour tous les complexes. Ce phénomène est plus important pour le complexe **4** que pour les complexes **1** et **2**, ce qui se traduit par une augmentation des pics des courants cathodiques tel qu'il est exprimé par les rapports $I_{pc}(O_2)/I_{pc}(N_2) = 16.00$ pour (**4**) et seulement 2,25 (**2**) et 1.17 (**1**), alors que sans Me-im ces valeurs ne sont que 9,62 pour (**4**), 2.13 (**2**) et 0,61 (**1**), respectivement.

Ces résultats montrent que la formation d'une importante concentration en espèces métal superoxo est possible parce que le centre métallique devient facilement réactif vis à vis de l'oxygène moléculaire. On observe également une reproduction de la diminution des rapports $I_{pc}(O_2)/I_{pc}(N_2)$, indiquant en présence ou en l'absence du Me-im une grande réactivité de ces espèces (tableau 1). Ainsi, ces espèces oxygénées sont formées suivant un mécanisme EC [140] ou ECE [141] impliquant un transfert d'électrons associé à une réaction chimique réversible avec l'oxygène moléculaire.

Ces systèmes rédox peuvent être facilement récupérés à l'aide de barbotage par un flux d'azote dans la même solution pendant 20 à 30 minutes. Cependant, les pics d'oxydoréduction initiaux sont tout à fait récupérés quantitativement, ce phénomène a déjà été décrit dans des travaux antérieure [135,142]. Ce comportement électrochimique est différent pour le complexe **1** en raison de sa grande réactivité vis-à-vis de l'oxygène moléculaire [143-145] [équation (5)]; son couple rédox est toujours accompagné, à un potentiel plus cathodique, par un potentiel d'oxydoréduction correspondant au système dimère oxo $[Fe(III)CIL^1]_2O$. Le comportement du complexe **1** constitue un inconvénient pour les applications dans l'oxydation électrocatalytique. La formation de ce dimère oxo peut être expliquée par les équations suivantes (6 à 8) [145]:



En présence de l'oxygène moléculaire, le complexe **1** montre essentiellement, à 100 mV/s, le dimère oxo mais, à faible vitesse de balayage, comme le montre la figure 3 suivante, le Fe(II)CIL^1 se forme progressivement, conformément à l'équation 5 .

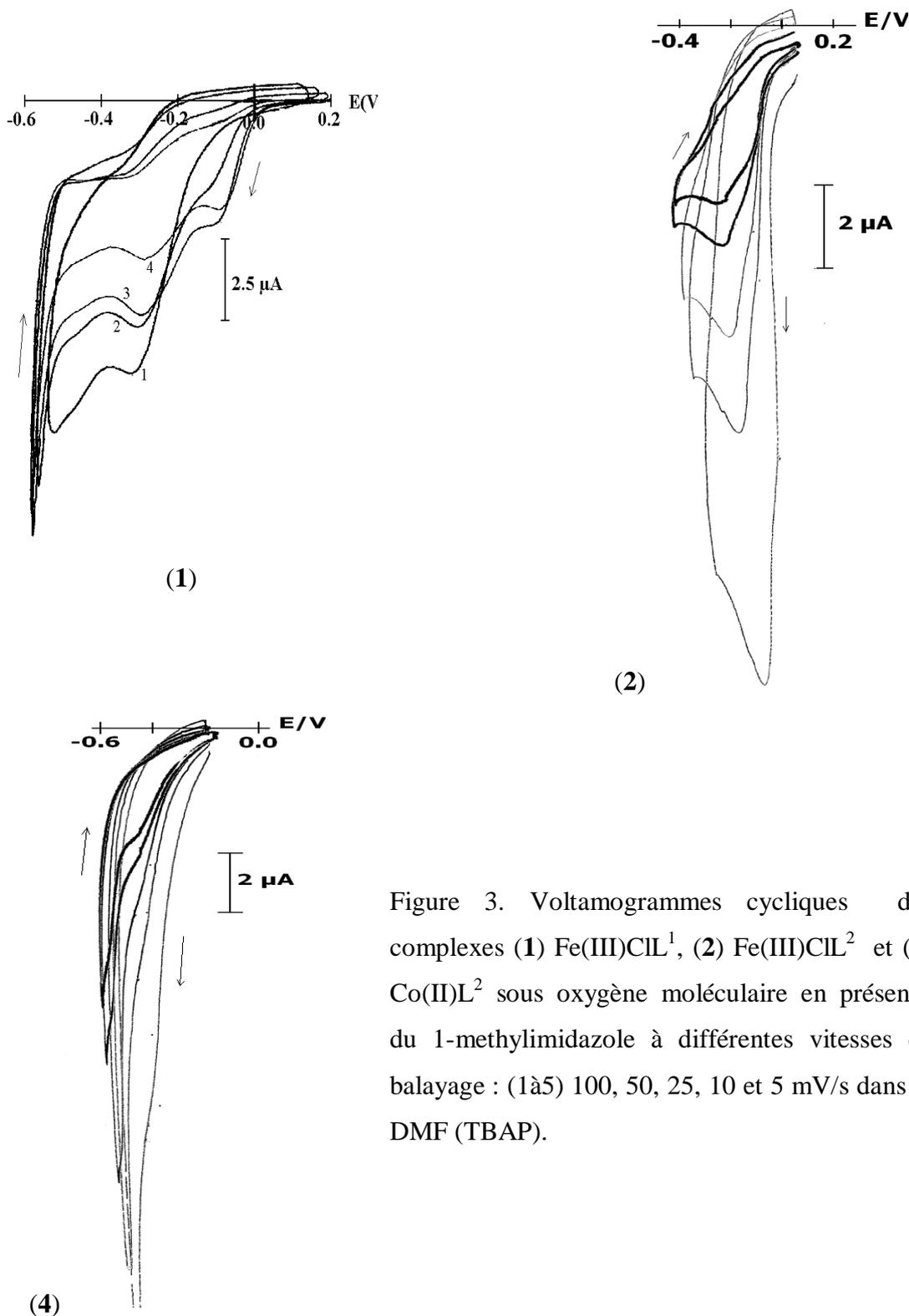


Figure 3. Voltammogrammes cycliques des complexes (1) Fe(III)CIL^1 , (2) Fe(III)CIL^2 et (4) Co(II)L^2 sous oxygène moléculaire en présence du 1-méthylimidazole à différentes vitesses de balayage : (1à5) 100, 50, 25, 10 et 5 mV/s dans la DMF (TBAP).

Ces courants indiquent la présence d'une réactivité importante entre l'oxygène moléculaire et les espèces Fe(II) présentes dans le milieu réactionnel et conduisant à la formation des espèces métal superoxo [Fe(III)-O-O⁻²].

IV.3.2.3. En présence du 1-méthylimidazole et de l'anhydride benzoïque

La réaction conduisant à la formation des espèces métal superoxo [Fe(III)-O-O⁻²] provoque l'accumulation de ces espèces dans le milieu réactionnel et induit naturellement une perte de la réversibilité du système rédox au profit de l'espèce Fe(II). De telles espèces sont aussitôt consommées par l'addition de l'anhydride benzoïque en formant les espèces métal-oxo [Fe(IV)=O] avec élimination d'un atome d'oxygène selon l'équation (9) suivante [68,97]:



Dans ce cas, lorsque l'anhydride benzoïque (10⁻¹ M) est ajouté à la solution de DMF contenant le complexe (10⁻³ M) et le Me-im (10⁻² M), nous observons dans les voltammogrammes une amélioration de manière significative des courants des pics cathodiques I_{pc}. Aussi, la nette diminution des courants anodiques montre une perte de la réversibilité du système d'oxydoréduction. Cela est dû à la consommation des espèces superoxo transformées en espèces oxo correspondant [équation (9)]. Lors de cette perte de réversibilité, l'électrophile intermédiaire (C₆H₅-CO)⁺ réagit plus vite avec les espèces superoxo [68, 97]. Ainsi, la réactivité des états réduits des espèces Fe(II) et Co(II) peut être évaluée à partir des valeurs des rapports I_{pc}(O₂)/I_{pc}(N₂). En outre, nous pouvons constater une importante amélioration du courant de pic cathodique I_{pc}(O₂) ce qui explique donc ce phénomène.

Les espèces métal-oxo sont formées aux mêmes potentiels que les espèces superoxo. En outre, les espèces métal-oxo sont réduites électrochimiquement aux mêmes potentiels de leur formation, ce qui permet de récupérer quantitativement la forme initiale du complexe comme il a été précédemment signalé [68, 97]. L'amélioration du courant de pic cathodique I_{pc}(O₂) exprime l'activité catalytique vis-à-vis de l'oxygène moléculaire et peut être considérée comme un courant électrocatalytique, donné par I_{pc}(O₂)/I_{pc}(N₂).

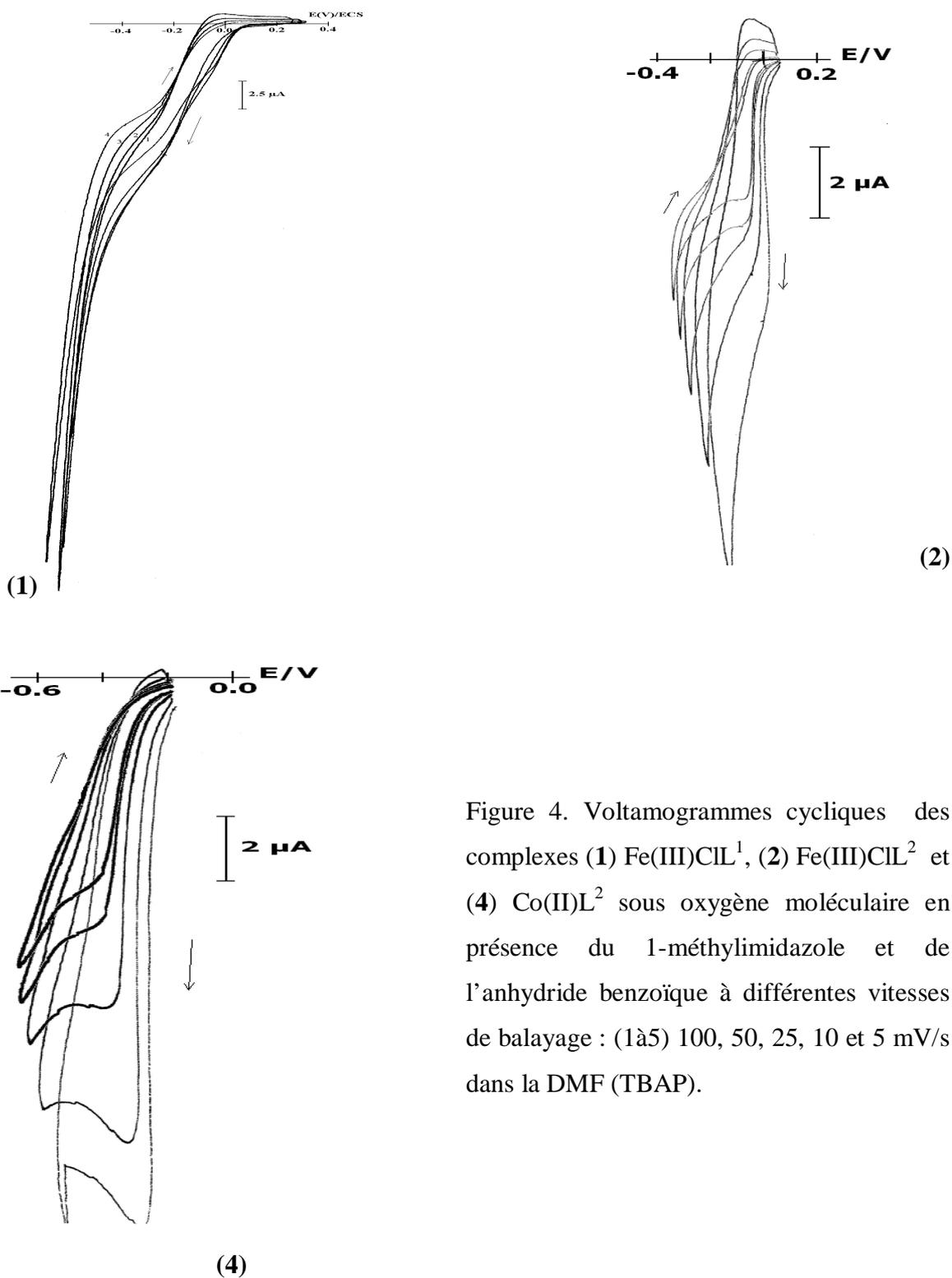


Figure 4. Voltammogrammes cycliques des complexes (1) Fe(III)CIL^1 , (2) Fe(III)CIL^2 et (4) Co(II)L^2 sous oxygène moléculaire en présence du 1-méthylimidazole et de l'anhydride benzoïque à différentes vitesses de balayage : (1à5) 100, 50, 25, 10 et 5 mV/s dans la DMF (TBAP).

Ce phénomène est également décrit par les courbes de I_{pc} en fonction des vitesses de balayage étudiées (figure 5), ayant une forme typique de complexe doué d'une grande activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxygène moléculaire et de produire des espèces métal-oxo. Ces espèces permettent d'époxydation d'oléfines ou l'oxydation d'hydrocarbures.

Systématiquement, les valeurs élevées de I_{pc} , surtout en présence du Me-im (10^{-2} M) et de l'anhydride benzoïque (10^{-1} M), indiquent la formation d'espèces métal-oxo obtenues à partir des espèces superoxo. Dans ces conditions expérimentale, les rapports courants de pic cathodiques, $I_{pc}(O_2)/I_{pc}(N_2)$ sont 11,36 pour **4**, 1,44 (**2**) et 1,61 (**1**) à 100 mV/s, tandis qu'à 5 mV/s, ils sont de 8,33, 3,63 et 3,75 respectivement. Les valeurs de courant cathodique enregistrées sous atmosphère d'oxygène rapportées à celles obtenues sous atmosphère d'azote $I_{pc}(O_2)/I_{pc}(N_2)$ expriment l'ampleur des courants catalytiques impliqués dans les réaction d'oxydation comme le montre le tableau 1.

Ce résultat montre que le complexe de cobalt (**4**) devrait être le meilleur catalyseur pour les réactions d'oxydation. De similaires résultats ont été rapportés pour les complexes des porphyrines polyhalogénés [146].

IV.4. Evolution des courbes de courants de pic cathodique

Les figures 5a, 5b et 5c suivantes résument bien l'évolution des courants de pic cathodique sous atmosphère d'azote, $I_{pc}(N_2)$, et sous atmosphère d'oxygène moléculaire, $I_{pc}(O_2)$ en fonction de la racine carrée des vitesses de balayage allant de 5 à 100 mV/s.

Nous remarquons de ces courbes que les courants de pic cathodique pour les complexes de métaux étudiés se rencontrent à faible vitesse de balayage, alors qu'à des vitesses élevées, en présence du Me-im ou de l'anhydride benzoïque, les valeurs de $I_{pc}(O_2)$ sont les plus grandes en particulier pour les complexes contenant du brome dans leur structure, les complexes **2** et **4**, par ailleurs, nous suggérons l'investigation des voltamogrammes à des vitesses de balayage encore plus élevées (200-500 mV/s).

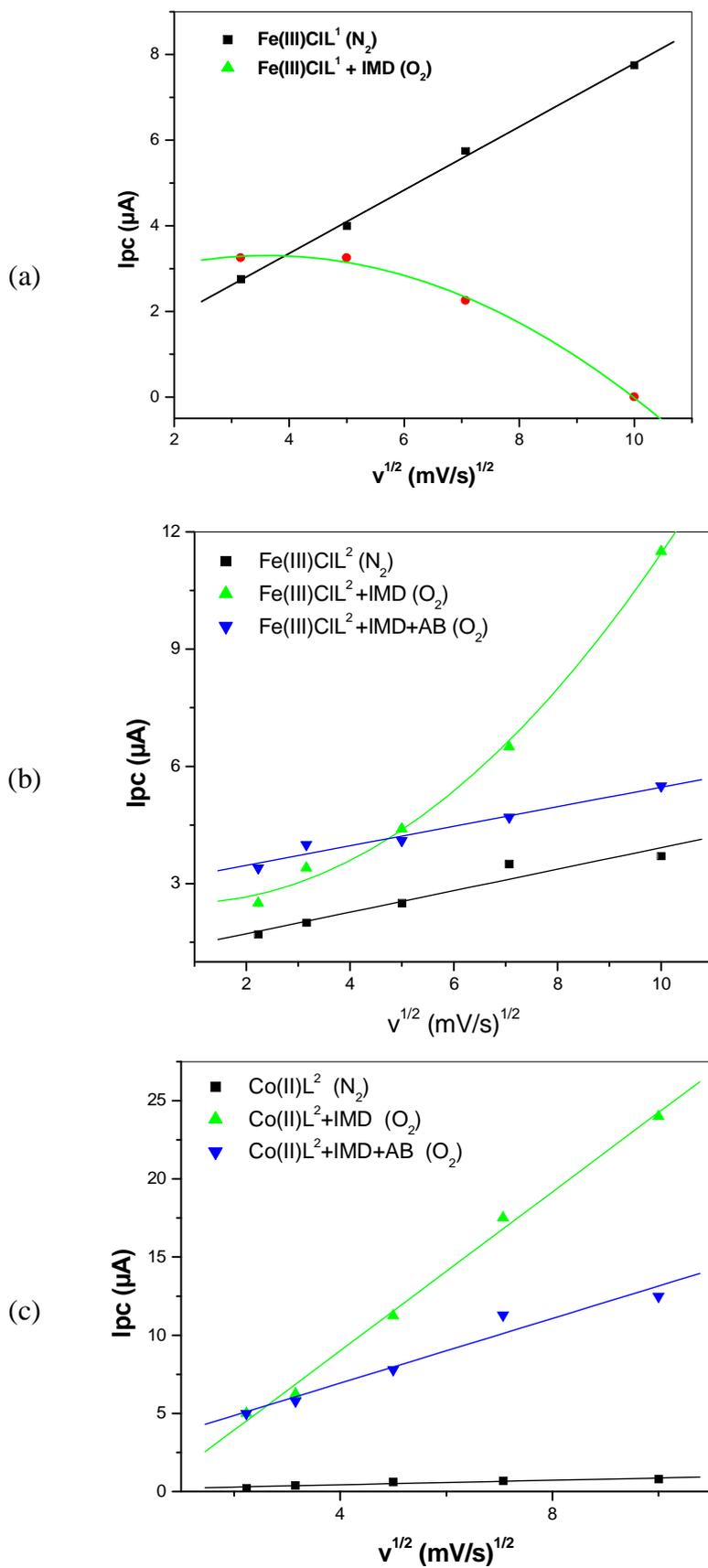


Figure 5. Evolution des courants de pic cathodique sous atmosphère d'azote, $I_{pc}(N_2)$, et sous oxygène moléculaire $I_{pc}(O_2)$,

Notons que cette réactivité vis-à-vis de la formation des espèces dimères-oxo constitue un inconvénient majeur à l'égard de l'activité catalytique d'oxydation de ces catalyseurs, sachant que de telles espèces sont bien connues par leur effet désactivant dans les réactions d'oxydation. En outre, il apparaît clairement que la cinétique de formation de ces espèces catalytiquement désactivantes avec ces complexes de fer, est plus élevée qu'avec les complexes de manganèse étudiés par Murray et coll.. Notons que les voltammogrammes enregistrés dans les mêmes conditions opératoires ne montrent aucune espèce de dimères-oxo dans le cas du complexe de manganèse contrairement à ce qui a été observé sur les voltammogrammes du complexe du fer. Retenons également que nous n'avons observé aucun déplacement du potentiel de réduction des vague rédox Fe(III)/Fe(II).

IV.4.1. Effet de la base axiale

Les résultats que nous avons obtenus, en présence du 1-méthylimidazole, favorisent la formation de l'espèce super métal-oxo en donnant des rapport nettement plus importants que ceux enregistrés dans les mêmes conditions en l'absence du 1-méthylimidazole, comme cela est illustré dans les figures précédentes.

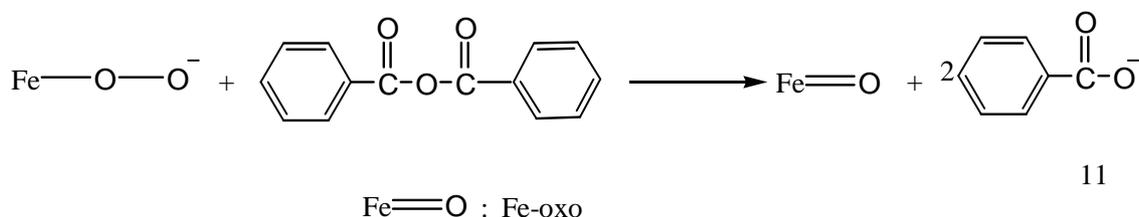
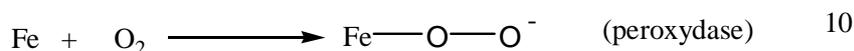
Ces résultats montrent que la différence dans la géométrie des espèces super métal-oxo porteuses du 1-méthylimidazole comme base axiale par rapport à celle formées sans cette base axiale impliquent une vitesse de transformation en espèces dimères-oxo nettement moins rapide.

Ainsi, on peut conclure que le 1-méthylimidazole joue un rôle déterminant en diminuant la formation de telles espèces contribuant activement à la désactivation des réactions d'oxydation. Cependant, il faut retenir que le 1-méthylimidazole est plus qu'indispensable dans le cas où ces complexes sont employés comme catalyseurs dans les réactions d'oxydation, sachant que cette base axiale joue le rôle d'agent activant dans la diminution de la formation des espèces dimères oxo.

IV.4.2. Effet de l'anhydride benzoïque en présence du 1-méthylimidazole

Selon le cycle catalytique, on remarque que l'anhydride benzoïque joue le rôle d'un activant des espèces superoxo en réalisant la coupure de la liaison -O-O- dans les espèces

super fer-oxo par exemple, en les transformant en espèces fer-oxo ($\text{Fe}=\text{O}$) comme cela est indiqué dans les équations 10 et 11 suivantes :



IV.5. Efficacité du catalyseur

L'efficacité de la réaction d'oxydation en utilisant les complexes de bases de Schiff en tant que catalyseurs est évaluée à partir d'un paramètre appelé « turnover » équivalent aux nombres de cycles catalytiques que le catalyseur peut provoquer avant de subir une destruction ou dégradation quelconque.

A cet effet, notons qu'au fur et à mesure que le nombre de cycles catalytiques est grand, le catalyseur est stable et peut alors atteindre des turnover hautement élevés.

IV.6. Stabilité du catalyseur

Dans le cycle catalytique donné par la figure 1, on note que l'étape conduisant à la formation de l'espèce métal-oxo est une étape cruciale capable de subir une réduction électrochimique au même potentiel de sa formation soit de retrouver sa forme initiale en faisant un cycle catalytique inefficace, ou de transférer son atome d'oxygène à une molécule d'un substrat pour générer un produit d'oxydation, conduisant ainsi à un cycle efficace.

De ce fait, au fur et à mesure que ces cycles catalytiques efficaces l'emportent sur ceux qui ne le sont pas, le rendement électrique serait plus élevé. Dans le cas inverse où l'aptitude de ces espèces métaloxo vis-à-vis de réaction d'électro-réduction l'emporte sur la réaction d'oxydation, il serait préférable d'utiliser ces matériaux dans l'élaboration de capteurs à oxygène.

Tableau 1. Caractéristiques électrochimiques des complexes 1, 2, 3 et 4 sous oxygène moléculaire aux vitesses de balayage 100 et 5 mV/s

Complexe	Vitesse de balayage (mV/s)	Sans le 1-methylimidazole			Avec le 1-methylimidazole			Avec le 1-methylimidazole et l'anhydride benzoïque		
		$-E_{pc}$ (mV)	ΔE_p (mV)	$i_{pc}(O_2)/i_{pc}(N_2)$	$-E_{pc}$ (mV)	ΔE_p (mV)	$i_{pc}(O_2)/i_{pc}(N_2)$	$-E_{pc}$ (mV)	ΔE_p (mV)	$i_{pc}(O_2)/i_{pc}(N_2)$
Fe(III)CIL¹	100	140	140	0.61 ^a	320	270	1.17 ^a	240	140	1.61
	5	100	100	1.54 ^a	300	250	1.90 ^a	240	140	3.75
Fe(III)CIL²	100	200	100	2.13	250	110	2.25	100	60	1.44
	5	200	120	1.17	170	90	1.54	90	70	3.63
Co(II)L^{1b}	100	1190	90							
	5	1200	60							
Co(II)L²	100	560	180	9.62	660	180	16.00	560	140	11.36
	5	500	100	7.50	600	100	8.33	540	130	8.33

^a Avec le courant I_{pc} total des espèces métal superoxo et des espèces dimères μ -oxo.

^b Le complexe n'a pas été étudié.

IV.7. Conclusion 4

Quatre nouveaux complexes ont été synthétisés et caractérisés. L'étude électrocatalytique de ces complexes de fer et de cobalt conduit à des courants catalytiques inhabituels avec des rapports des intensités de courant cathodique supérieures à 11,36. Les valeurs $I_{pc}(O_2)/I_{pc}(N_2)$ du complexe dibromé **4** sont stables et indépendants des vitesses de balayage, cette bonne stabilité du catalyseur est en accord avec les résultats donnés par la littérature. Par conséquent, ces complexes peuvent être utilisés comme catalyseurs pour l'époxydation d'oléfines ou de l'oxydation d'hydrocarbures en utilisant l'oxygène moléculaire. En outre, ces résultats peuvent également être appliqués à l'élaboration de nouveaux dispositifs électrochimiques comme capteurs d'oxygène avec une grande sensibilité. Il est aussi important de noter l'amélioration des valeurs de I_{pc} du catalyseur en présence du ferrocène, cela pourrait être utile pour des analyses qualitative ou quantitative de ces métaux (Fe, Co).

V. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPLEXE $Zn(II)L^3$

V.1. METHODE DE CARACTERISATION DES COMPLEXES A L'ETAT CRISTALLIN :

La diffraction des rayons X est une technique expérimentale de choix pour caractériser la structure tridimensionnelle d'un composé à l'état cristallin. Bien entendu, la diffraction des rayons X sur un échantillon monocristallin reste la technique la plus efficace quant à la détermination de sa structure cristallographique, car l'information structurale ne peut être obtenue complètement à partir de la diffraction sur poudre. Il faut tout de même noter qu'il n'est toujours pas facile d'obtenir le monocristal désiré pour une étude fondamentale.

La diffraction des rayons X sur monocristal permet la localisation des positions atomiques constituant l'édifice moléculaire cristallin, elle permet également, d'une part, de décrire la géométrie d'une conformation stable (de basse énergie) du système en terme de longueur de liaison, d'angle de valence et d'angle de torsion, d'autre part, l'examen des forces intermoléculaires (interactions électrostatiques, ponts hydrogène, interactions de van der Waals...) assurant la cohésion cristalline, fournit des indications sur les liaisons faibles susceptibles d'être mises en jeu lors de l'interaction du ligand avec le récepteur.

Ainsi, dans le cadre de ce travail, nous avons employé une anticathode de molybdène émettant un rayonnement X de 0.71073 \AA .

V.2. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPLEXE $Zn(II)L^3$

V.2.1. Introduction

Les complexes synthétisés ont été soumis à de nombreux essais avec différents solvants et anti-solvants et différentes techniques de cristallisation afin de faire croître des monocristaux, malheureusement cette croissance de cristaux ne fut observé que pour un seul complexe. L'obtention d'un monocristal pour le complexe du zinc au pont pyridine, $Zn(II)L^3$, nous a permis de déterminer sa structure moléculaire par DRX à l'aide d'un diffractomètre. Nous avons pu ainsi connaître, sans ambiguïté pour ce composé, la géométrie de sa structure moléculaire et nous avons déduit la structure du ligand après la complexation, ainsi que la

nature des atomes coordonneurs (les oxygènes des deux fonctions hydroxyles, les azotes des deux fonctions imines ajouté à cela la coordination de l'azote du solvant pyridine).

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons la résolution structurale pour le complexe Zn(II)L³ ayant donné des monocristaux. Les résultats obtenus nous permettent d'appuyer les propositions structurales des autres complexes étudiés par les techniques spectroscopiques.

V.2.2. Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées ont été collectées à 173 K sur un diffractomètre Nonius à géométrie Kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, (Nonius Kappa-CCD diffractometer). Le diffractomètre est également muni d'un système cryoscopique à azote liquide et d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage $\omega/2\theta$ utilisant la radiation K_{α} de Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) à 173 K dans un domaine angulaire en θ allant de 1.64° à 27.43° . L'analyse cristallographique a été faite sur un monocristal de dimensions $0.20 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}^3$. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau 1. Une correction semi empirique a été appliquée à l'absorption en utilisant le logiciel de routine MULscanABS – PLATON [147].

Tableau 1. Conditions d'enregistrement des intensités diffractées

Radiation	Mo-K α
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	ω scan
Limites des h k l	$-10 \leq h \leq 10$ $-16 \leq k \leq 16$ $-13 \leq l \leq 13$
Limites d'enregistrement en θ ; ($^{\circ}$)	1.64 – 27.43

V.2.3. Résolution et affinement de la structure

La structure a été déterminée après traitement de l'ensemble des données de diffraction du complexe, par les méthodes directes au moyen du programme SHELXS-97 [148], et après une série d'affinement par la méthode des moindres carrés grâce au programme SHELXL-97 [149]. Tous les atomes autres que les hydrogènes ont été affinés anisotropiquement, alors les atomes d'hydrogène ont été placés sur des positions géométriques et sans affinement.

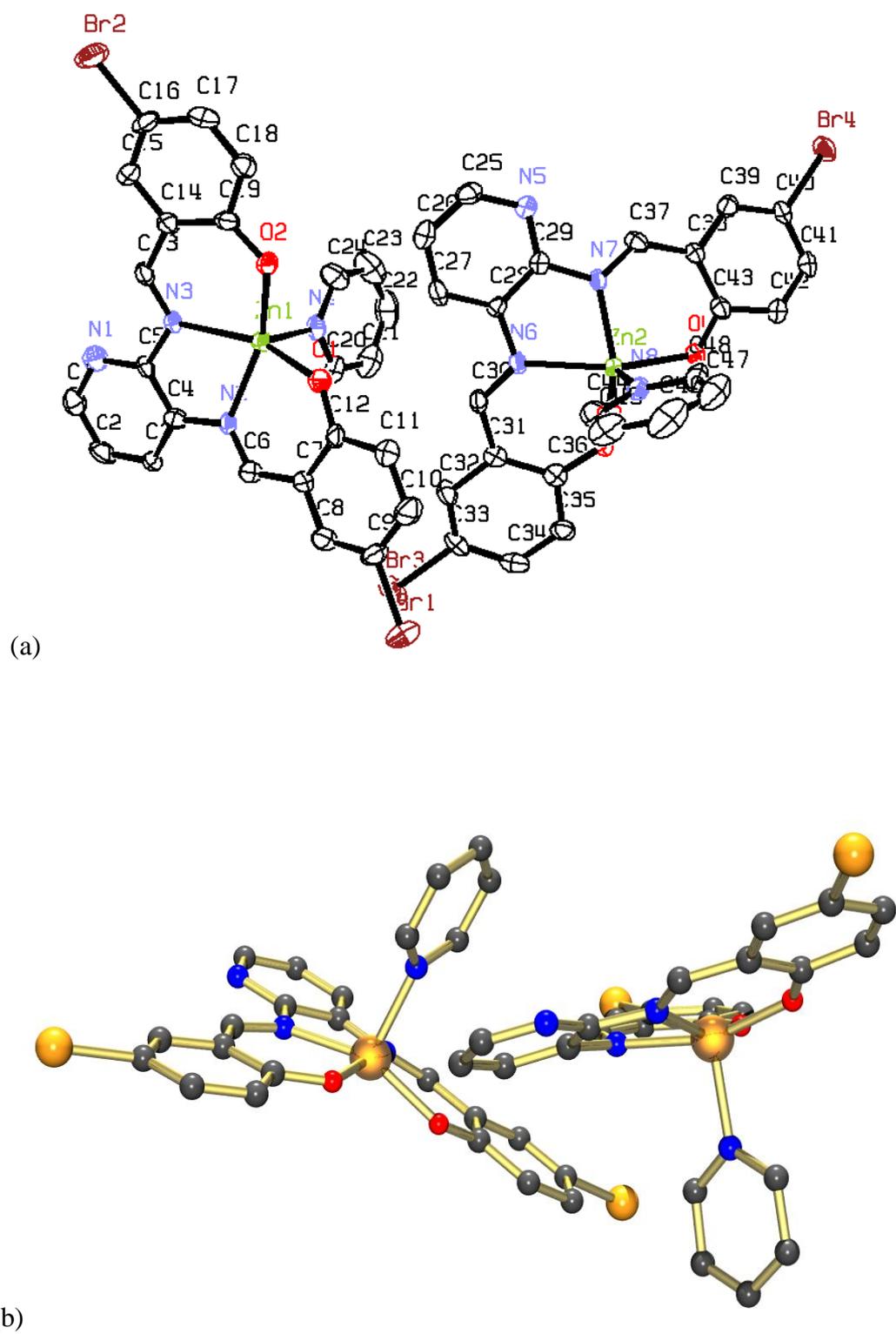
Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique anisotropes, distances interatomiques et angles de liaisons du complexe $Zn(II)L^3$ sont consignés respectivement en annexe de ce chapitre.

V.3. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DU COMPLEXE $Zn(II)L^3$

V.3.1. Description structurale

Le complexe $Zn(II)L^3$ a été cristallisé par diffusion lente de la pyridine dans le méthanol (Pyr/MeOH) à température ambiante dans une solution de pyridine saturée en complexe. La durée de cristallisation était d'une semaine. Le complexe $Zn(II)L^3$ cristallise dans un système triclinique ayant le groupe d'espace P-1. Les paramètres de maille sont les suivants avec quatre motifs par maille : $a = 8.0103(3) \text{ \AA}$, $b = 12.8340(5) \text{ \AA}$, $c = 22.3682(11) \text{ \AA}$, $\alpha = 91.715(2)^\circ$, $\beta = 93.918(2)^\circ$, $\gamma = 103.708(2)^\circ$, $V = 2226.30(16) \text{ \AA}^3$ et $Z = 4$ (Z : nombre de motifs par maille). Cette structure est mononucléaire, elle se présente sous forme de deux monomères indépendants par unité asymétrique, les différences géométriques des deux monomères sont très voisines. La structure du complexe $Zn(II)L^3$ révèle qu'elle cristallise avec une molécule du solvant de cristallisation, la pyridine.

La figure 1 suivante montre deux représentations en modes (a) ORTEP (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot) et (b) ORTEP POV-Ray (Persistence of Vision Raytracer) du dimère formé de deux molécules $Zn(II)L^3$ par unité asymétrique avec le numérotation des atomes, les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour plus de clarté. Les principaux paramètres cristallins de la structure sont portés dans le tableau 2.

Figure 1. Représentation de la molécule Zn(II)L³

(a) ORTEP

(b) ORTEP POV-Ray

Tableau 2. Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour le complexe

Formule moléculaire	C ₂₄ H ₁₆ Br ₂ N ₄ O ₂ Zn
Masse moléculaire	617.60
Température (K)	173(2)
Radiation λ	Mo-K α (0.71073 Å)
Système de cristallisation	Triclinic
Groupe d'espace	P-1
a / Å	8.0103(3)
b / Å	12.8340(5)
c / Å	22.3682(11)
α /°	91.715(2)
β /°	93.918(2)
γ /°	103.708(2)
V /Å ³	2226.30(16)
Z	4
Densité calculée (g cm ⁻³)	1.841
Dimension du cristal (mm)	0.20 x 0.15 x 0.10
Description du cristal	Plateau
Couleur du cristal	Jaune
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	4.723
Correction de l'absorption T_{\min} and T_{\max}	0.45355 and 0.55121
$F(0\ 0\ 0)$	1216
Reflections collectées/unique	23533/10101 [$R_{\text{int}} = 0.0816$]
Limites des indices (h, k, l)	-10, 10; -16, 16; -28, 24
Limites d'enregistrement en θ (°)	1.64 – 27.43
Nombre de réflexions enregistrées avec $I > 2\sigma(I)$	6725
Nombre de variables	595
G. O. F.	1.121
Premier pic de densité électronique résiduelle, (e Å ⁻³)	1.006 and -1.365
R	0.1309,
wR	0.1331

V.3.2. Polyèdre de coordination

Les tableau 3 résume les longueurs des liaisons interatomiques et les angles entourant le centre métallique. La structure du complexe Zn(II)L³ révèle que le zinc est pentacoordiné, les coordinations de l'atome de zinc sont effectuées entre les deux oxygènes et les deux azotes de la base de Schiff (N₂O₂) qui constitue le plan équatorial du polyèdre, ajouté à cela l'atome d'azote d'une molécule de pyridine en position axiale du métal, ce qui offre au zinc une géométrie pyramidale à base carrée formant ainsi deux chélates à six membres (figure 2).

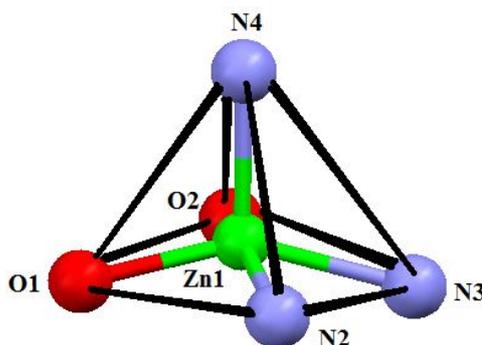


Figure 2. Polyèdre de coordination du centre métallique

Les angles entourant l'atome de zinc sont rangés entre 98.2(2)° et 105.2(2)° pour l'atome Zn1, ceci indique une géométrie pyramidale tordue. Le reste des angles de la molécule sont voisins de 120°, montrant ainsi une hybridation sp² des carbones correspondants

Dans le polyèdre de coordination, l'atome Zn1 est distant de 0.385 Å (Zn2: 0.373 Å) en dessus du plan de coordination N₂O₂ et la molécule de pyridine occupe une position axiale à 2.478 Å (Zn2: 2.449 Å) du même plan. Également, la distance inter atomique Zn1–Zn2 dans les deux monomères indépendants est de 7.755 Å.

Les longueurs des liaisons mettant en jeu l'atome de zinc sont comparables aux valeurs observées dans d'autres complexes de zinc-bases de Schiff [150,151]. On a observé aussi que les distances entre le zinc et les trois atomes d'azote qui l'entourent sont très voisines, par exemple pour la molécule renfermant Zn1, elles sont respectivement de 2.094(5) Å, 2.125(5) Å et 2.091(5) Å pour Zn1–N4(pyridine), Zn1–N2(ligand) et Zn1–N3(ligand), ces remarques sont également observées pour des composés similaires [152,153].

Tableau 3. Distances interatomiques et angles de liaisons des polyèdres 1 et 2

Longueur des liaisons			
N2- Zn1	2.125(5)	N6- Zn2	2.127(5)
N3- Zn1	2.091(5)	N7- Zn2	2.090(5)
N4- Zn1	2.094(5)	N8- Zn2	2.085(5)
O1- Zn1	1.967(4)	O3- Zn2	1.971(4)
O2- Zn1	1.986(4)	O4- Zn2	1.983(4)
Angles			
O1- Zn1- O2	96.10(17)	O3- Zn2- O4	97.21(17)
O1- Zn1- N3	151.39(18)	O3- Zn2- N7	153.42(19)
O2- Zn1- N3	89.59(18)	O4- Zn2- N7	89.11(18)
O1- Zn1- N4	101.53(19)	O3- Zn2- N8	97.31(19)
O2- Zn1- N4	98.94(19)	O4- Zn2- N8	100.9(2)
N3 -Zn1- N4	105.2(2)	N7- Zn2- N8	106.85(19)
O1- Zn1- N2	87.97(18)	O3- Zn2- N6	88.50(18)
O2- Zn1- N2	161.17(19)	O4- Zn2- N6	159.65(18)
N4- Zn1- N2	98.2(2)	N8- Zn2- N6	97.7(2)
N3- Zn1- N2	78.46(19)	N7- Zn2- N6	77.59(19)

V.3.3. Géométrie du complexe

Les deux molécules constituant l'unité asymétrique se présentent sous forme d'une selle à cheval un peu plus écartée (figure 3), l'angle impliquant le centre métallique et les deux bromes aux extrémités est de 157.64° et 149.58° pour Br1—Zn1—Br2 et Br3—Zn2—Br4 respectivement ; les deux bromes sont distants de 14.736 Å et 14.620 Å pour Br1—Br2 et Br3—Br4, le plan principal de la molécule, qui constitue la base de la structure, passe par Br1—Zn1—Br2, (Br3—Zn2—Br4).

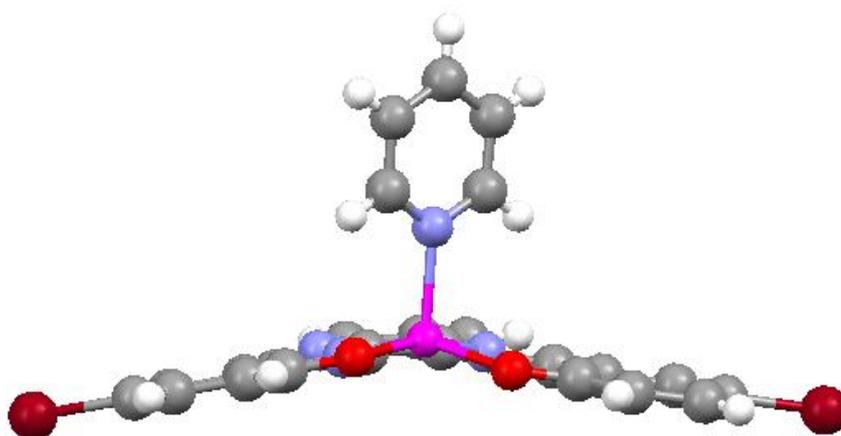


Figure 3. Plan principal de la molécule du complexe Zn(II)L

V.3.4. Réseau cristallin du complexe

Les deux molécules adjacentes dans l'unité asymétrique sont liées entre elles par des interactions ponts hydrogène C—H ...O à deux endroits, H27...O1 et H26...O2, pour former un dimère, les deux hydrogènes H26 (β) et H27 (γ) du pont pyridinique d'un monomère avec les deux oxygènes phénoliques O2 et O1 respectivement de l'autre monomère, comme le montre la figure 4 suivante. Les distances et les angles des atomes mettant en jeu ces interactions sont résumés dans le tableau 4.

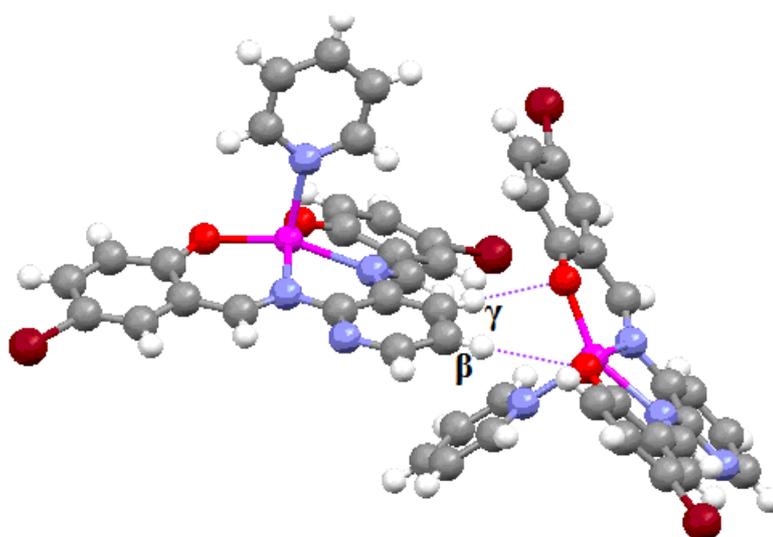


Figure 4. Interactions ponts d'hydrogène en positions β et γ entre les deux monomères

Tableau 4. Paramètres des liaisons hydrogène intermoléculaires

D–H...A	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)	<(D–H...A) (°)
C(27)–H(27) ...O(1)	2.401	3.336	168.01
C(26)–H(26) ...O(2)	2.674	3.450	139.46

La maille cristalline comprend deux paires de monomères, cet arrangement de quatre molécules par maille a été observé pour le complexe de fer base de Schiff dibromé étudié par A. Elmali et coll [154]. La figure 5a montre une vue en perspective du réseau cristallin.

Une vue le long des trois axes du réseau cristallin montre que l'empilement des molécules dimères adopte une forme en zigzag pour le plan bc (100), cette empilement est parallèle pour le plan ac (010), il est croisé pour le plan ab (001), (figure 5b: a, b et c). Nous remarquons que, pour tous ces plans, la disposition des molécules adjacentes sont en position alternées par rapport à la molécule du solvant, la pyridine, certainement pour minimiser les effets stériques.

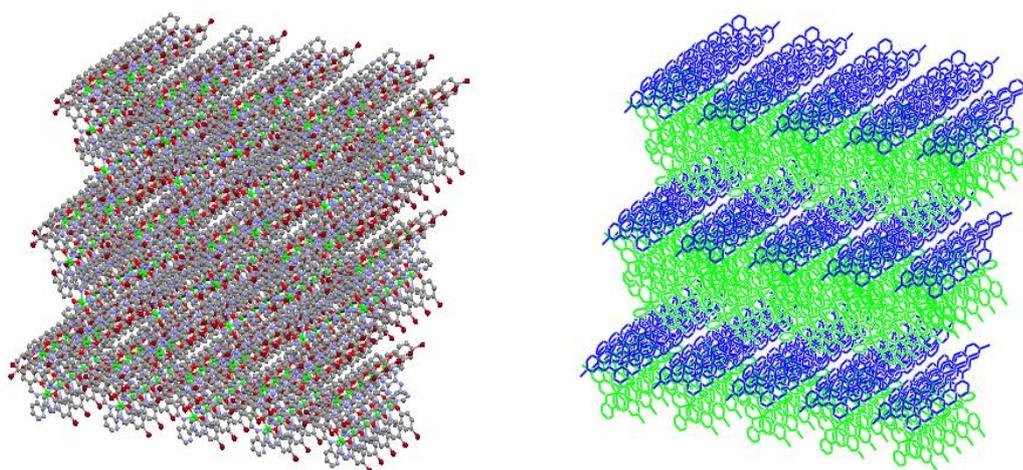


Figure 5a. Vue en perspective du réseau cristallin du complexe étudié

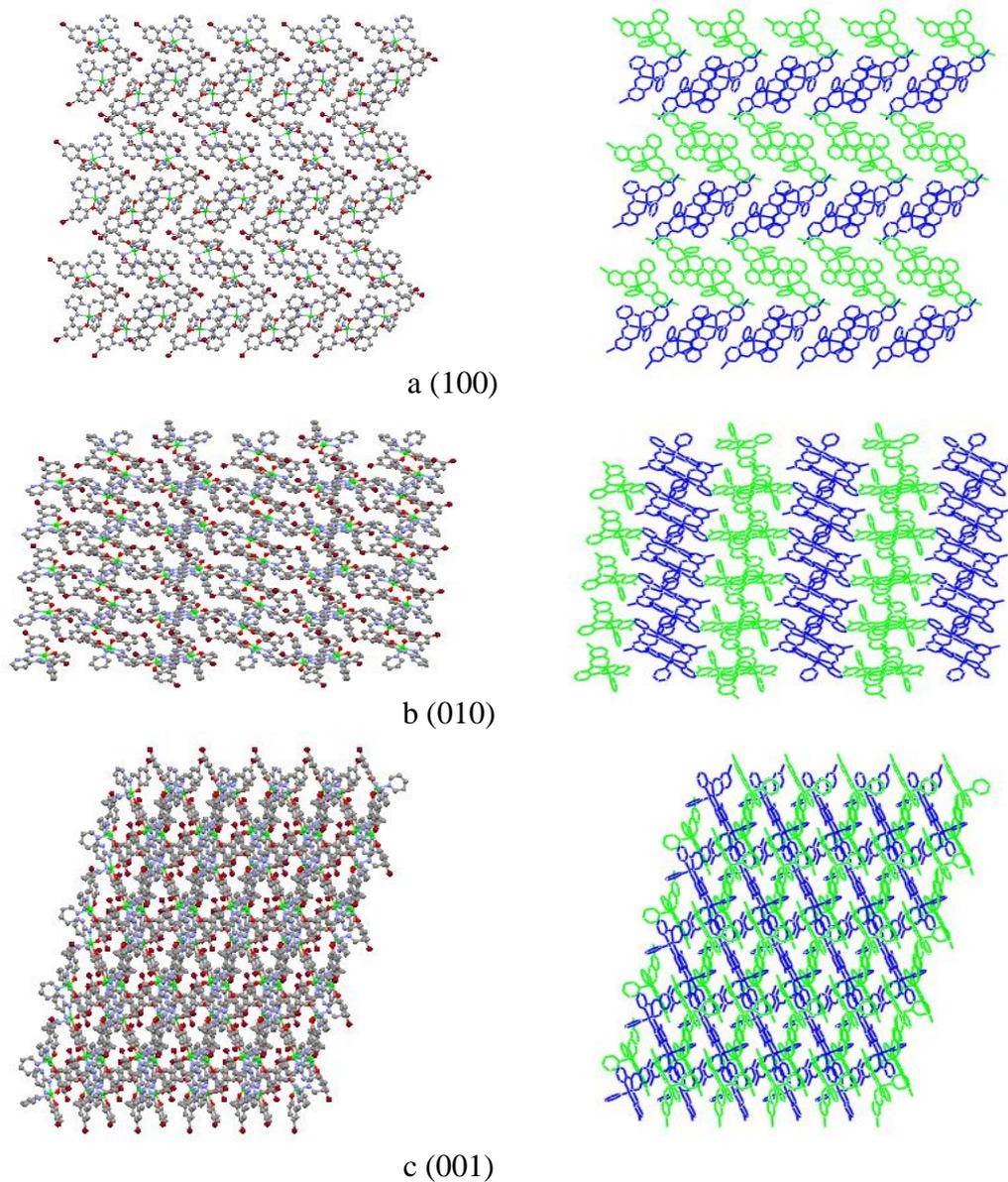


Figure 6b. Vue sur différents plan du réseau cristallin du complexe :

a) Plan bc (100), b) Plan ac (010), c) Plan ab (001).

V.4. ETUDE COMPARATIVE DU COMPLEXE $Zn(II)L^3$

Deux complexes base de Schiff ont été relevés dans la littérature, l'un symétrique l'autre asymétrique ; ils font l'objet d'une grande similitude, du point de vue propriétés cristallographiques, avec notre structure $Zn(II)L^3$.

Brièvement, nous allons décrire ces deux composés, les comparer avec le notre pour pouvoir relever ces propriétés similaires.

V.4.1. Complexe symétrique dibromé

En 2000 Elmali et coll. [154] ont synthétisé une structure symétrique dibromée avec un pont phénolique, le fer comme centre métallique. L'analyse par diffraction RX sur le monocristal obtenu par évaporation lente du solvant DMSO à température ambiante a montré que la structure se cristallise sous forme de deux monomères indépendants et une molécule de DMSO non coordonnée par unité asymétrique, l'un des monomères est pentacoordiné [FeCl(C₂₀H₁₂Br₂N₂O₂)] ce qui lui offre une géométrie pyramide à plan carré, l'autre est hexacoordiné avec une molécule d'eau en position axiale du centre métallique [FeCl(C₂₀H₁₂Br₂N₂O₂)H₂O] la géométrie est octaédrale.

La figure 7 montre que la structure cristallise dans le système triclinique avec un groupe d'espace P-1. Il y'a deux motif par unité asymétrique.

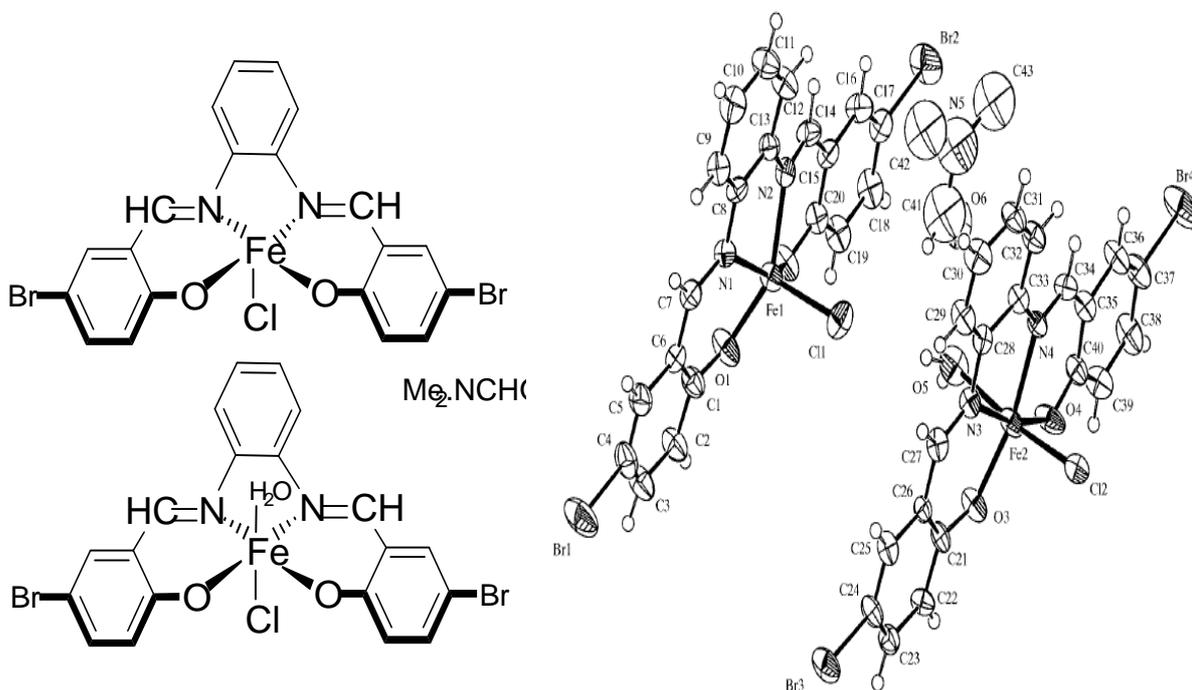


Figure 7. Structure de la molécule symétrique Fe-base de Schiff synthétisée par Elmali [154].

V.4.2. Complexe asymétrique

En 2004 K.H. Chang et coll. [152] ont synthétisé et cristallisé un complexe de Zinc-base de Schiff asymétrique avec un pont pyridinique ($C_{35}H_{45}N_3O_2Zn$). L'analyse RX du monocristal, obtenu par évaporation lente d'une solution de THF/pyridine, montre que la structure est mononucléaire, le Zinc est pentacoordiné avec une molécule du solvant, la pyridine ($C_{35}H_{45}N_3O_2Zn \cdot C_5H_5N$), figure 7.

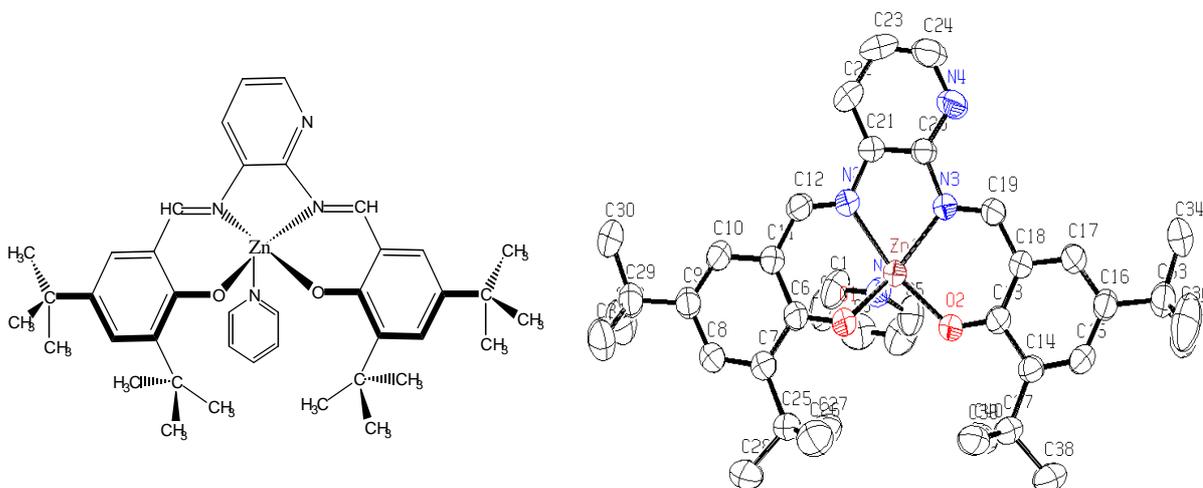


Figure 7. Structure de la molécule asymétrique Z-base de Schiff synthétisée par Chang [152].

Les deux oxygènes et les deux azotes de la base de Schiff constituent le plan de coordination (N_2O_2) et la molécule de pyridine se trouve en position axiale par rapport au plan de coordination. Nous avons remarqué qu'il y a une grande ressemblance au niveau de la structure entre notre molécule et celle de Chang, la notre est substituée par du brome en position 5 des deux phényles, la sienne par le tertiobutyle en position 3 et 5 des mêmes phényles ; cependant, des différences importantes au niveau des propriétés cristallographiques, telles que les paramètres de maille, le système de cristallisation, le groupe d'espace ainsi que le réseau cristallin, sont à relever comme le mentionnent les tableaux 5, 6 et 7 suivants.

Tableau 5. Tableau comparatif de la molécule de Chang avec $Zn(II)L^3$

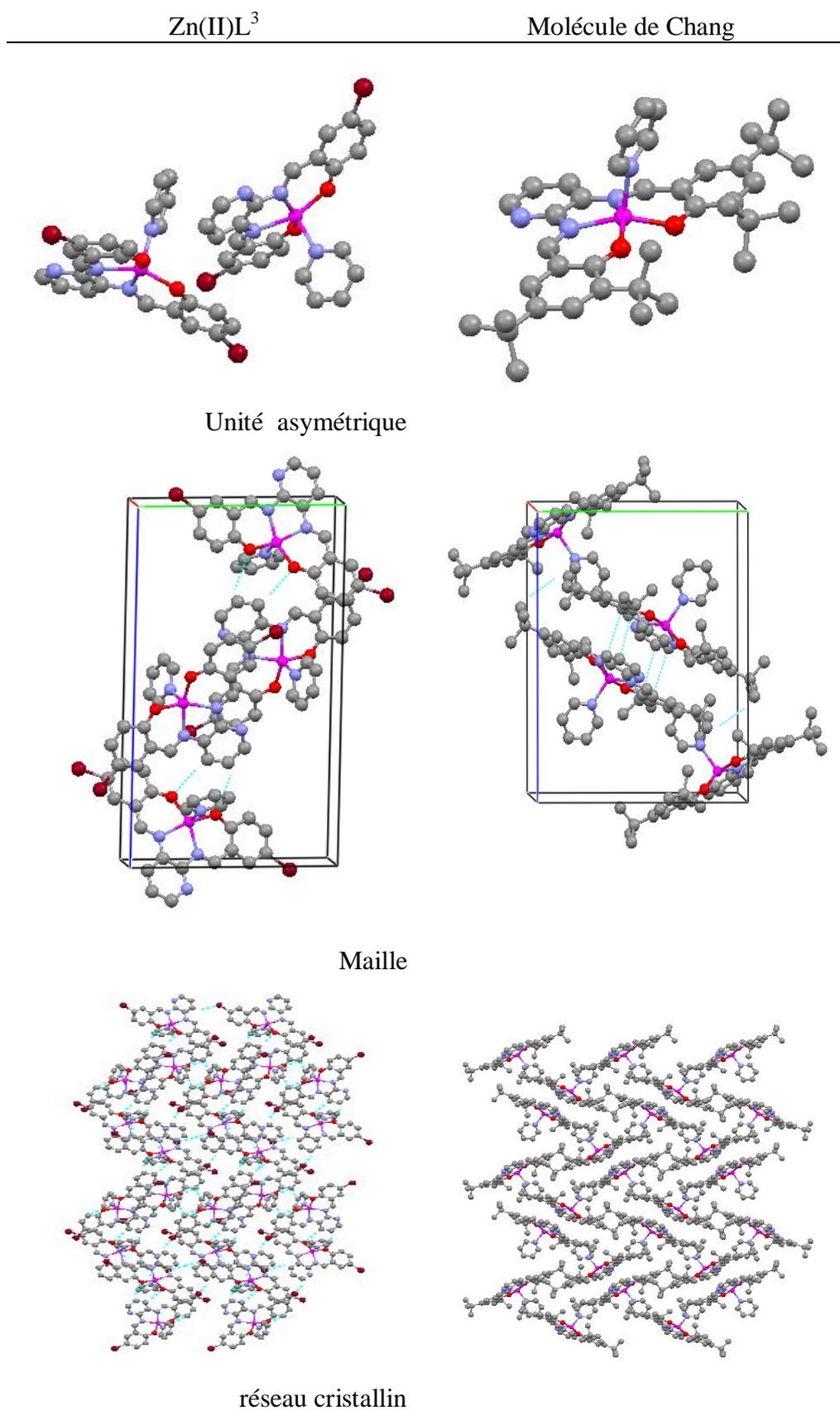


Tableau 6. Comparaison des paramètres cristallographiques entre les deux molécules

Propriétés Cristallographiques	Zn(II)L ³	Molécule de Chang
Système de cristallisation	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P-1	P2 ₁ /c
a/ Å	8.0103(3)	12.9630(2)
b/ Å	12.8340(5)	15.4880(3)
c/ Å	22.3682(11)	18.8460(3)
α /°	91.715(2)	90.00
β /°	93.918(2)	92.831(1)
γ /°	103.708(2)	90.00
V/Å ³	2226.30(16)	3779.11(11)
Z	4	4
Densité calculée (g cm ⁻³)	1.841	1.203
Description du cristal	Plateau	Masse
Couleur du cristal	Jaune	Orange
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	4.723	0.687

Tableau 7a. Distances interatomiques des pyramides des deux complexes

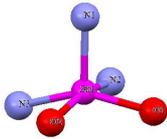
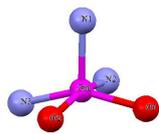
pyramide de la Molécule de Zn(II)L ³		pyramide de la Molécule de Chang	
Longueur des liaisons			
N2- Zn1	2.125(5)	N2- Zn1	2.118(2)
N3- Zn1	2.091(5)	N3- Zn1	2.068(2)
N4- Zn1	2.094(5)	N1- Zn1	2.127(2)
O1- Zn1	1.967(4)	O1- Zn1	1.960(2)
O2- Zn1	1.986(4)	O2- Zn1	1.971(2)

Tableau 8b. Angles entourants le Zn pour des pyramides des deux complexes

Angles (°)			
O1- Zn1- O2	96.10(17)	O1- Zn1- O2	96.63(7)
O1- Zn1- N3	151.39(18)	O1- Zn1- N3	148.73(8)
O2- Zn1- N3	89.59(18)	O2- Zn1- N3	88.74(7)
O1- Zn1- N4	101.53(19)	O1- Zn1- N1	98.64(8)
O2- Zn1- N4	98.94(19)	O2- Zn1- N1	96.43(8)
N3 -Zn1- N4	105.2(2)	N3 -Zn1- N1	111.38(8)
O1- Zn1- N2	87.97(18)	O1- Zn1- N2	87.09(7)
O2- Zn1- N2	161.17(19)	O2- Zn1- N2	160.36(8)
N4- Zn1- N2	98.2(2)	N1- Zn1- N2	102.08(8)
N3- Zn1- N2	78.46(19)	N3- Zn1- N2	78.50(7)

V.5. COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DU COMPLEXE $Zn(II)L^3$:

Dans cette partie nous avons voulu observer le comportement électrochimique du complexe en présence d'un acide fort, l'acide perchlorique ($HClO_4$), et d'un électrophile fort l'iodure de méthane (CH_3I) pour quaterniser l'atome d'azote du pont pyridinique dans l'objectif d'ioniser le complexe et de pouvoir observer le couple redox du zinc. Nous avons donc procédé au tracé des voltamogrammes du complexe avant et après l'ajout graduel de ces substances dans la DMF (TBAP $10^{-1}M$) à 100 mV/s pour une mmole de complexe, sous barbotage d'azote et en présence des mêmes électrodes que dans le chapitre précédent, carbone vitreux comme électrode de travail, fil de platine, comme contre électrode et l'ECS.

V.5.1. Complexe $Zn(II)L^3$

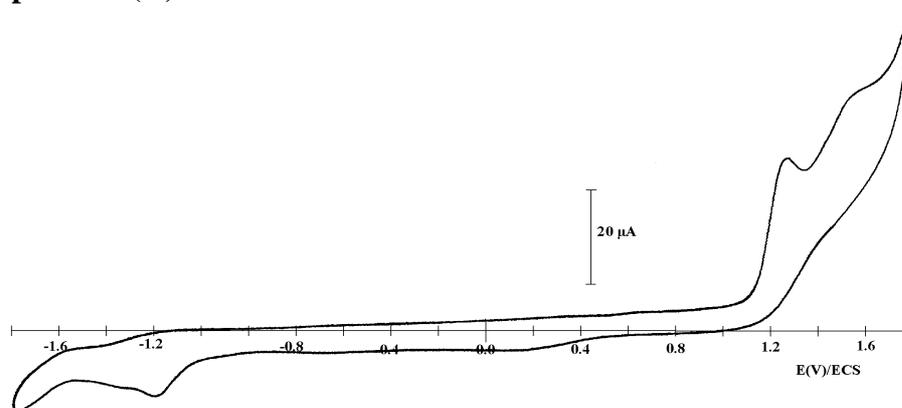


Figure 8. Comportement électrochimique du complexe $Zn(II)L^3$ dans la DMF

Le voltamogramme cyclique de ce complexe de zinc dans la figure 8, tracé entre -1800 et $+1800$ mV, ne présente aucun couple rédox relatif au métal zinc, ceci est aussi confirmé par la littérature qui stipule que le système rédox du zinc est pratiquement impossible à atteindre dans de telles conditions, ce qui s'explique par la saturation de la sous couche d de Zn, par conséquent la difficulté de l'oxyder ou de le réduire dans ce domaine. Les pics apparaissant sur le voltamogramme aux cotés anodique et cathodique représentent ceux du ligand.

V.5.2. En présence de $HClO_4$

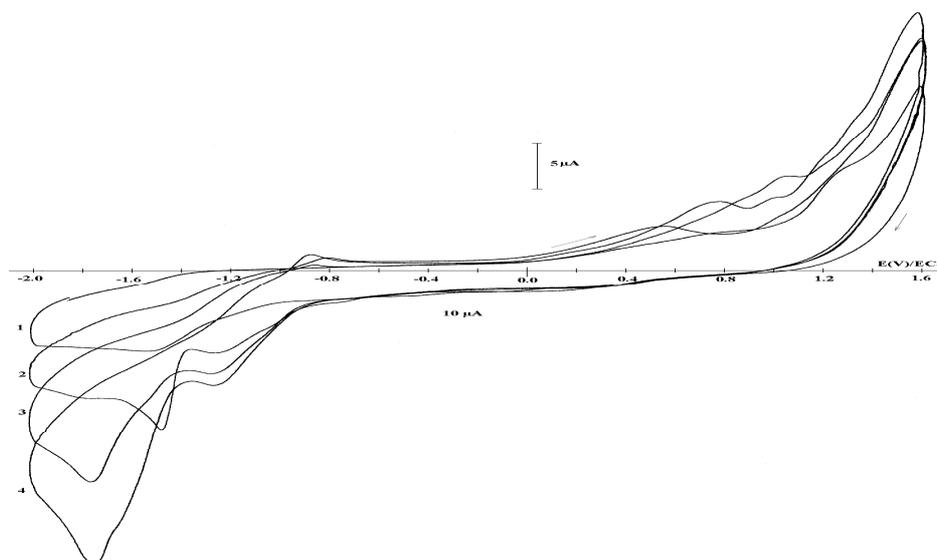


Figure 9. $Zn(II)L^3$ en présence de $HClO_4$ (μl) : 1- $1\mu l$, 2- $2\mu l$, 3- $3\mu l$ et 4- $4\mu l$

Dans le but d'ioniser le complexe et celui de quaterniser l'atome d'azote du pont pyridinique pour observer un éventuel couple redox du zinc, nous avons procédé à l'ajout de quantité d'acide perchlorique ($HClO_4$) allant de 1 à 4 μl tout en traçant, au fur et mesure, le voltamogramme correspondant, la superposition de ces courbes comme l'illustre la figure 9, montre effectivement la destruction du complexe de zinc et un dégagement d'hydrogène est observé à l'électrode de travail pour des volumes supérieurs à $2\mu l$.

V.5. 3. En présence de CH_3I :

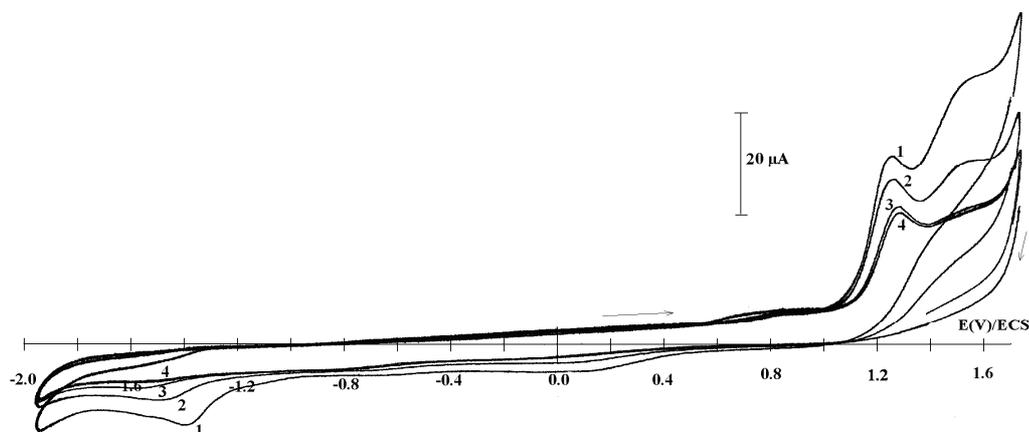


Figure 10. $Zn(II)L^3$ en présence de CH_3I (μl)

1- 0.5 μl 2- 1.5 μl 3- 3 μl 4- 4 μl

Toujours dans le même but que précédemment, mais en opérant avec un électrophile fort le CH_3^+ provenant de l'iodure du méthane, l'ajout de quantité allant de 0,5 à 4 μl montre qu'au côté cathodique du voltamogramme, figure 10, il y'a déplacement du pic cathodique vers des valeurs plus négatives avec décroissance de l'intensité du courant I_{pc} et, du côté anodique, on observe la décroissance de I_{pa} qui se situe à +1.3 V/ECS. Ceci peut aller dans le sens de la quaternisation de l'atome d'azote qui se consomme au fur et mesure que l'on ajoute de l'iodure du méthane. Par contre aucun couple rédox n'est apparu.

V.6. Conclusion 5

Une nouvelle structure de type mononucléaire zinc-base de Schiff ($Zn(II)L^3$) a été synthétisée, caractérisée et cristallisée dans une solution de pyridine/méthanol. L'étude du monocristal par diffraction R-X a montré que la structure est conforme à celle proposée.

Pour son originalité, la structure a été répertoriée à la Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) sous le numéro 684010, des d'informations cristallographiques supplémentaires concernant cette structure peuvent être obtenues à partir du site suivant: http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, par e-mail à: data_request@ccdc.cam.ac.uk.

Tableau 1. Coordonées atomiques

	x	y	z
C1	0.3717(9)	0.2217(6)	1.1007(3)
H1	0.3536	0.2355	1.1414
C2	0.2921(9)	0.1230(5)	1.0729(3)
H2	0.2199	0.0704	1.0947
C3	0.3156(8)	0.1005(5)	1.0153(3)
H3	0.2598	0.0327	0.9965
C4	0.4212(8)	0.1767(5)	0.9843(3)
C5	0.4972(7)	0.2762(5)	1.0134(3)
C6	0.4323(8)	0.0674(5)	0.8983(3)
H6	0.3791	0.0082	0.9204
C7	0.4750(8)	0.0439(5)	0.8395(3)
C8	0.4237(8)	-0.0630(5)	0.8174(3)
H8	0.3602	-0.1155	0.8416
C9	0.4618(9)	-0.0940(5)	0.7625(3)
C10	0.5595(9)	-0.0196(5)	0.7258(3)
H10	0.5879	-0.0416	0.6877
C11	0.6129(9)	0.0858(5)	0.7468(3)
H11	0.6798	0.1360	0.7222
C12	0.5735(8)	0.1230(5)	0.8027(3)
C13	0.6923(8)	0.4418(5)	1.0029(3)
H13	0.6917	0.4514	1.0451
C14	0.7983(8)	0.5277(5)	0.9724(3)
C15	0.8868(8)	0.6183(5)	1.0088(3)
H15	0.8725	0.6197	1.0506
C16	0.9920(8)	0.7036(5)	0.9851(3)
C17	1.0159(8)	0.7011(5)	0.9237(3)
H17	1.0902	0.7605	0.9073
C18	0.9328(8)	0.6135(5)	0.8869(3)
H18	0.9512	0.6134	0.8454
C19	0.8198(8)	0.5233(5)	0.9100(3)
C20	0.2021(9)	0.2740(6)	0.8424(3)
H20	0.1994	0.2021	0.8522
C21	0.0520(10)	0.2983(7)	0.8182(4)
H21	-0.0526	0.2444	0.8122
C22	0.0588(11)	0.4029(8)	0.8029(4)
H22	-0.0409	0.4220	0.7857
C23	0.2104(11)	0.4776(7)	0.8129(4)
H23	0.2172	0.5499	0.8031
C24	0.3529(9)	0.4489(5)	0.8372(3)
H24	0.4580	0.5022	0.8435
C25	0.6250(8)	0.5697(5)	0.6851(3)
H25	0.6894	0.6413	0.6942
C26	0.6382(8)	0.4926(5)	0.7253(3)
H26	0.7118	0.5113	0.7610
C27	0.5448(8)	0.3882(5)	0.7138(3)
H27	0.5534	0.3341	0.7411
C28	0.4381(7)	0.3642(4)	0.6612(3)
C29	0.4347(7)	0.4457(5)	0.6216(3)
C30	0.2727(8)	0.1943(5)	0.6837(3)
H30	0.3141	0.2131	0.7244
C31	0.1508(7)	0.0925(5)	0.6706(3)

C32	0.1116(8)	0.0270(5)	0.7201(3)
H32	0.1662	0.0518	0.7587
C33	-0.0021(8)	-0.0703(5)	0.7138(3)
C34	-0.0827(8)	-0.1089(5)	0.6573(3)
H34	-0.1611	-0.1774	0.6530
C35	-0.0489(8)	-0.0481(5)	0.6080(3)
H35	-0.1050	-0.0753	0.5699
C36	0.0683(7)	0.0549(5)	0.6126(3)
C37	0.3004(8)	0.4901(5)	0.5322(3)
H37	0.3517	0.5627	0.5447
C38	0.1969(8)	0.4715(5)	0.4769(3)
C39	0.1828(8)	0.5639(5)	0.4461(3)
H39	0.2427	0.6329	0.4624
C40	0.0842(8)	0.5553(5)	0.3930(3)
C41	-0.0074(8)	0.4555(5)	0.3686(3)
H41	-0.0786	0.4504	0.3324
C42	0.0060(8)	0.3641(5)	0.3974(3)
H42	-0.0560	0.2962	0.3801
C43	0.1088(7)	0.3677(5)	0.4518(3)
C44	0.5378(8)	0.1454(5)	0.5534(3)
H44	0.5082	0.1341	0.5935
C45	0.6762(9)	0.1102(6)	0.5346(4)
H45	0.7416	0.0767	0.5616
C46	0.7181(10)	0.1238(7)	0.4774(5)
H46	0.8134	0.1001	0.4638
C47	0.6222(10)	0.1719(7)	0.4392(4)
H47	0.6480	0.1801	0.3985
C48	0.4866(9)	0.2085(5)	0.4605(3)
H48	0.4226	0.2441	0.4343
N1	0.4747(7)	0.2988(4)	1.0711(3)
N2	0.4589(6)	0.1612(4)	0.9243(2)
N3	0.5984(6)	0.3532(4)	0.9782(2)
N4	0.3502(7)	0.3487(4)	0.8523(2)
N5	0.5244(7)	0.5479(4)	0.6332(2)
N6	0.3296(6)	0.2620(4)	0.6433(2)
N7	0.3310(6)	0.4159(4)	0.5674(2)
N8	0.4429(6)	0.1950(4)	0.5174(2)
O1	0.6279(5)	0.2243(3)	0.81878(19)
O2	0.7447(6)	0.4439(3)	0.87217(19)
O3	0.0909(5)	0.1087(3)	0.56438(19)
O4	0.1174(6)	0.2775(3)	0.47538(19)
Zn1	0.57529(9)	0.30859(5)	0.88682(3)
Zn2	0.24131(9)	0.25018(5)	0.55091(3)
Br1	0.39124(12)	-0.24017(6)	0.73383(4)
Br2	1.10603(10)	0.82503(6)	1.03488(4)
Br3	-0.05504(10)	-0.15598(6)	0.78110(4)
Br4	0.06977(9)	0.68165(5)	0.35257(3)

Tableau 2. Facteurs d'agitation thermique anisotrope

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	0.045(4)	0.048(4)	0.021(4)	0.005(3)	0.010(3)	0.017(4)
C2	0.042(4)	0.034(4)	0.037(5)	0.018(3)	0.006(4)	0.001(3)
C3	0.044(4)	0.024(3)	0.019(4)	0.007(3)	-0.001(3)	-0.006(3)
C4	0.030(4)	0.023(3)	0.028(4)	0.002(3)	0.001(3)	0.010(3)
C5	0.024(3)	0.028(3)	0.015(3)	0.008(3)	0.005(3)	0.005(3)
C6	0.030(4)	0.026(3)	0.028(4)	0.002(3)	-0.002(3)	0.005(3)
C7	0.029(3)	0.024(3)	0.023(4)	0.003(3)	-0.003(3)	0.006(3)
C8	0.037(4)	0.027(3)	0.035(5)	0.004(3)	-0.002(3)	0.008(3)
C9	0.041(4)	0.024(3)	0.035(5)	-0.009(3)	-0.003(3)	0.006(3)
C10	0.044(4)	0.039(4)	0.034(5)	-0.009(3)	0.004(4)	0.015(3)
C11	0.040(4)	0.037(4)	0.026(4)	-0.001(3)	0.002(3)	0.009(3)
C12	0.030(3)	0.030(3)	0.018(4)	0.000(3)	-0.007(3)	0.010(3)
C13	0.034(4)	0.029(3)	0.015(3)	0.005(3)	0.003(3)	0.011(3)
C14	0.029(3)	0.024(3)	0.023(4)	0.003(3)	0.004(3)	0.006(3)
C15	0.027(3)	0.028(3)	0.026(4)	-0.004(3)	-0.003(3)	0.004(3)
C16	0.027(3)	0.026(3)	0.038(5)	-0.008(3)	-0.007(3)	-0.002(3)
C17	0.032(4)	0.025(3)	0.046(5)	0.010(3)	0.010(3)	0.003(3)
C18	0.030(4)	0.034(4)	0.027(4)	0.005(3)	0.004(3)	0.003(3)
C19	0.026(3)	0.019(3)	0.034(4)	0.005(3)	0.000(3)	0.003(3)
C20	0.038(4)	0.045(4)	0.023(4)	-0.007(3)	-0.005(3)	0.010(3)
C21	0.037(4)	0.069(6)	0.038(5)	-0.010(4)	-0.003(4)	0.006(4)
C22	0.050(5)	0.093(7)	0.030(5)	0.003(5)	0.003(4)	0.043(5)
C23	0.063(6)	0.064(6)	0.050(6)	0.021(5)	0.020(5)	0.035(5)
C24	0.039(4)	0.040(4)	0.040(5)	0.011(3)	0.013(4)	0.016(3)
C25	0.027(3)	0.028(3)	0.033(4)	-0.004(3)	0.005(3)	0.000(3)
C26	0.030(4)	0.045(4)	0.024(4)	-0.005(3)	-0.005(3)	0.012(3)
C27	0.041(4)	0.036(4)	0.016(4)	0.006(3)	0.004(3)	0.019(3)
C28	0.020(3)	0.021(3)	0.018(3)	-0.002(2)	-0.002(3)	0.004(2)
C29	0.022(3)	0.028(3)	0.018(4)	0.000(3)	0.001(3)	0.008(3)
C30	0.032(4)	0.031(3)	0.014(3)	0.002(3)	0.002(3)	0.010(3)
C31	0.022(3)	0.026(3)	0.028(4)	0.003(3)	0.004(3)	0.007(3)
C32	0.028(3)	0.039(4)	0.020(4)	0.009(3)	0.004(3)	0.003(3)
C33	0.032(4)	0.033(4)	0.032(4)	0.017(3)	0.009(3)	0.010(3)
C34	0.032(4)	0.023(3)	0.048(5)	0.006(3)	0.002(3)	0.006(3)
C35	0.031(4)	0.024(3)	0.033(4)	0.002(3)	0.001(3)	0.009(3)
C36	0.021(3)	0.028(3)	0.028(4)	0.001(3)	0.007(3)	0.011(3)
C37	0.025(3)	0.025(3)	0.029(4)	0.008(3)	0.000(3)	0.007(3)
C38	0.028(3)	0.024(3)	0.019(4)	0.005(3)	0.001(3)	0.007(3)
C39	0.028(3)	0.029(3)	0.022(4)	-0.002(3)	0.002(3)	0.005(3)
C40	0.028(3)	0.029(3)	0.017(4)	0.007(3)	0.004(3)	0.010(3)
C41	0.025(3)	0.041(4)	0.017(4)	0.004(3)	0.000(3)	0.011(3)
C42	0.038(4)	0.034(4)	0.019(4)	0.000(3)	0.000(3)	0.007(3)
C43	0.023(3)	0.030(3)	0.021(4)	0.006(3)	0.000(3)	0.005(3)
C44	0.035(4)	0.036(4)	0.037(5)	0.004(3)	0.002(3)	0.012(3)
C45	0.035(4)	0.047(5)	0.061(6)	-0.014(4)	-0.007(4)	0.018(4)
C46	0.034(5)	0.074(6)	0.066(7)	-0.030(5)	0.008(5)	0.008(4)
C47	0.043(5)	0.068(6)	0.045(6)	-0.019(4)	0.019(4)	-0.012(4)
C48	0.038(4)	0.044(4)	0.024(4)	-0.006(3)	0.001(3)	-0.003(3)

N1	0.044(4)	0.038(3)	0.027(4)	0.003(3)	0.007(3)	0.007(3)
N2	0.030(3)	0.028(3)	0.013(3)	0.002(2)	-0.001(2)	0.003(2)
N3	0.028(3)	0.026(3)	0.014(3)	0.003(2)	0.002(2)	0.005(2)
N4	0.034(3)	0.038(3)	0.015(3)	0.002(2)	0.005(2)	0.010(3)
N5	0.033(3)	0.028(3)	0.022(3)	-0.001(2)	0.000(2)	0.005(2)
N6	0.028(3)	0.027(3)	0.014(3)	0.003(2)	0.001(2)	0.008(2)
N7	0.024(3)	0.026(3)	0.014(3)	0.003(2)	0.000(2)	0.005(2)
N8	0.031(3)	0.028(3)	0.021(3)	-0.002(2)	0.003(2)	0.000(2)
O1	0.035(2)	0.028(2)	0.022(3)	0.0015(19)	0.006(2)	0.007(2)
O2	0.042(3)	0.028(2)	0.016(3)	-0.0001(19)	0.005(2)	0.001(2)
O3	0.037(3)	0.026(2)	0.018(3)	0.0045(19)	0.002(2)	0.0003(19)
O4	0.042(3)	0.024(2)	0.021(3)	0.0035(19)	-0.009(2)	0.007(2)
Zn1	0.0288(4)	0.0251(4)	0.0177(4)	0.0014(3)	0.0009(3)	0.0023(3)
Zn2	0.0297(4)	0.0234(4)	0.0171(4)	0.0022(3)	-0.0004(3)	0.0058(3)
Br1	0.0822(6)	0.0339(4)	0.0517(6)	-0.0156(4)	-0.0030(5)	0.0117(4)
Br2	0.0471(5)	0.0313(4)	0.0587(6)	-0.0097(4)	-0.0104(4)	-0.0021(3)
Br3	0.0519(5)	0.0525(5)	0.0394(5)	0.0237(4)	0.0073(4)	-0.0028(4)
Br4	0.0433(4)	0.0353(4)	0.0275(4)	0.0109(3)	-0.0003(3)	0.0146(3)

Tableau 3. Longueurs des liaisons (Å)

C1—N1	1.352(8)	C18—C19	1.425(8)	C37—N7	1.309(7)
C1—C2	1.382(10)	C19—O2	1.305(7)	C37—C38	1.422(9)
C2—C3	1.347(10)	C20—N4	1.338(8)	C38—C39	1.414(8)
C3—C4	1.371(8)	C20—C21	1.392(10)	C38—C43	1.429(8)
C4—C5	1.398(8)	C21—C22	1.385(11)	C39—C40	1.366(9)
C4—N2	1.415(8)	C22—C23	1.357(12)	C40—C41	1.391(9)
C5—N1	1.346(8)	C23—C24	1.363(10)	C40—Br4	1.904(6)
C5—N3	1.417(7)	C24—N4	1.335(8)	C41—C42	1.377(8)
C6—N2	1.285(8)	C25—N5	1.349(8)	C42—C43	1.415(9)
C6—C7	1.423(9)	C25—C26	1.375(9)	C43—O4	1.301(7)
C7—C8	1.400(9)	C26—C27	1.378(9)	C44—N8	1.344(8)
C7—C12	1.446(8)	C27—C28	1.387(9)	C44—C45	1.379(10)
C8—C9	1.356(9)	C28—C29	1.395(8)	C45—C46	1.350(12)
C9—C10	1.406(9)	C28—N6	1.420(7)	C46—C47	1.367(12)
C9—Br1	1.904(6)	C29—N5	1.346(7)	C47—C48	1.389(10)
C10—C11	1.376(9)	C29—N7	1.412(8)	C48—N8	1.348(8)
C11—C12	1.408(9)	C30—N6	1.302(7)	N2—Zn1	2.125(5)
C12—O1	1.301(7)	C30—C31	1.442(8)	N3—Zn1	2.091(5)
C13—N3	1.289(8)	C31—C32	1.419(8)	N4—Zn1	2.094(5)
C13—C14	1.443(8)	C31—C36	1.430(9)	N6—Zn2	2.127(5)
C14—C15	1.412(9)	C32—C33	1.357(9)	N7—Zn2	2.090(5)
C14—C19	1.418(9)	C33—C34	1.400(10)	N8—Zn2	2.085(5)
C15—C16	1.359(9)	C33—Br3	1.903(6)	O1—Zn1	1.967(4)
C16—C17	1.400(10)	C34—C35	1.376(9)	O2—Zn1	1.986(4)
C16—Br2	1.893(6)	C35—C36	1.425(8)	O3—Zn2	1.971(4)
C17—C18	1.378(9)	C36—O3	1.298(7)	O4—Zn2	1.983(4)

Tableau 4. Angles (°)

N1—C1—C2	121.3(7)	C16—C17—H17	119.6
N1—C1—H1	119.3	C17—C18—C19	121.2(6)
C2—C1—H1	119.3	C17—C18—H18	119.4
C3—C2—C1	120.9(6)	C19—C18—H18	119.4
C3—C2—H2	119.5	O2—C19—C14	125.6(5)
C1—C2—H2	119.5	O2—C19—C18	117.5(6)
C2—C3—C4	119.1(6)	C14—C19—C18	116.9(6)
C2—C3—H3	120.5	N4—C20—C21	122.0(7)
C4—C3—H3	120.5	N4—C20—H20	119.0
C3—C4—C5	118.5(6)	C21—C20—H20	119.0
C3—C4—N2	124.1(6)	C22—C21—C20	118.4(7)
C5—C4—N2	117.3(5)	C22—C21—H21	120.8
N1—C5—C4	122.5(5)	C20—C21—H21	120.8
N1—C5—N3	121.6(5)	C23—C22—C21	118.9(7)
C4—C5—N3	115.9(5)	C23—C22—H22	120.6
N2—C6—C7	126.2(6)	C21—C22—H22	120.6
N2—C6—H6	116.9	C22—C23—C24	120.0(8)
C7—C6—H6	116.9	C22—C23—H23	120.0
C8—C7—C6	117.6(5)	C24—C23—H23	120.0
C8—C7—C12	118.6(6)	N4—C24—C23	122.5(7)
C6—C7—C12	123.8(6)	N4—C24—H24	118.7
C9—C8—C7	122.1(6)	C23—C24—H24	118.7
C9—C8—H8	119.0	N5—C25—C26	122.7(6)
C7—C8—H8	119.0	N5—C25—H25	118.6
C8—C9—C10	120.9(6)	C26—C25—H25	118.6
C8—C9—Br1	121.1(5)	C25—C26—C27	120.1(6)
C10—C9—Br1	118.0(5)	C25—C26—H26	119.9
C11—C10—C9	118.1(7)	C27—C26—H26	119.9
C11—C10—H10	120.9	C26—C27—C28	118.2(6)
C9—C10—H10	120.9	C26—C27—H27	120.9
C10—C11—C12	123.4(6)	C28—C27—H27	120.9
C10—C11—H11	118.3	C27—C28—C29	118.6(6)
C12—C11—H11	118.3	C27—C28—N6	125.6(5)
O1—C12—C11	119.4(6)	C29—C28—N6	115.8(5)
O1—C12—C7	123.8(6)	N5—C29—C28	123.1(6)
C11—C12—C7	116.9(6)	N5—C29—N7	120.5(5)
N3—C13—C14	126.2(6)	C28—C29—N7	116.4(5)
N3—C13—H13	116.9	N6—C30—C31	124.0(6)
C14—C13—H13	116.9	N6—C30—H30	118.0
C15—C14—C19	120.3(5)	C31—C30—H30	118.0
C15—C14—C13	115.9(6)	C32—C31—C36	119.1(6)
C19—C14—C13	123.7(6)	C32—C31—C30	115.8(6)
C16—C15—C14	121.2(6)	C36—C31—C30	125.1(5)
C16—C15—H15	119.4	C33—C32—C31	121.6(6)
C14—C15—H15	119.4	C33—C32—H32	119.2
C15—C16—C17	119.6(6)	C31—C32—H32	119.2
C15—C16—Br2	120.3(5)	C32—C33—C34	120.1(6)
C17—C16—Br2	120.1(5)	C32—C33—Br3	120.9(5)
C18—C17—C16	120.7(6)	C34—C33—Br3	119.0(5)
C18—C17—H17	119.6	C35—C34—C33	120.3(6)

C35—C34—H34	119.8	C5—N1—C1	117.6(6)
C33—C34—H34	119.8	C6—N2—C4	122.3(5)
C34—C35—C36	121.5(7)	C6—N2—Zn1	125.8(4)
C34—C35—H35	119.3	C4—N2—Zn1	111.8(4)
C36—C35—H35	119.3	C13—N3—C5	120.4(5)
O3—C36—C35	118.0(6)	C13—N3—Zn1	125.7(4)
O3—C36—C31	124.6(6)	C5—N3—Zn1	113.8(4)
C35—C36—C31	117.4(6)	C24—N4—C20	118.3(6)
N7—C37—C38	125.6(6)	C24—N4—Zn1	120.7(5)
N7—C37—H37	117.2	C20—N4—Zn1	121.0(4)
C38—C37—H37	117.2	C29—N5—C25	117.2(5)
C39—C38—C37	115.9(6)	C30—N6—C28	119.8(5)
C39—C38—C43	119.5(6)	C30—N6—Zn2	126.5(4)
C37—C38—C43	124.6(5)	C28—N6—Zn2	112.7(4)
C40—C39—C38	120.8(6)	C37—N7—C29	119.8(5)
C40—C39—H39	119.6	C37—N7—Zn2	125.9(4)
C38—C39—H39	119.6	C29—N7—Zn2	114.2(4)
C39—C40—C41	120.8(6)	C44—N8—C48	117.2(6)
C39—C40—Br4	119.5(5)	C44—N8—Zn2	120.0(4)
C41—C40—Br4	119.7(5)	C48—N8—Zn2	122.8(5)
C42—C41—C40	119.5(6)	C12—O1—Zn1	131.2(4)
C42—C41—H41	120.2	C19—O2—Zn1	129.1(4)
C40—C41—H41	120.2	C36—O3—Zn2	131.0(4)
C41—C42—C43	122.3(6)	C43—O4—Zn2	130.2(4)
C41—C42—H42	118.9	O1—Zn1—O2	96.10(17)
C43—C42—H42	118.9	O1—Zn1—N3	151.39(18)
O4—C43—C42	118.4(6)	O2—Zn1—N3	89.59(18)
O4—C43—C38	124.5(6)	O1—Zn1—N4	101.53(19)
C42—C43—C38	117.1(5)	O2—Zn1—N4	98.94(19)
N8—C44—C45	122.8(7)	N3—Zn1—N4	105.2(2)
N8—C44—H44	118.6	O1—Zn1—N2	87.97(18)
C45—C44—H44	118.6	O2—Zn1—N2	161.17(19)
C46—C45—C44	119.4(8)	N3—Zn1—N2	78.46(19)
C46—C45—H45	120.3	N4—Zn1—N2	98.2(2)
C44—C45—H45	120.3	O3—Zn2—O4	97.21(17)
C45—C46—C47	119.4(8)	O3—Zn2—N8	97.31(19)
C45—C46—H46	120.3	O4—Zn2—N8	100.9(2)
C47—C46—H46	120.3	O3—Zn2—N7	153.42(19)
C46—C47—C48	119.2(8)	O4—Zn2—N7	89.11(18)
C46—C47—H47	120.4	N8—Zn2—N7	106.85(19)
C48—C47—H47	120.4	O3—Zn2—N6	88.50(18)
N8—C48—C47	122.0(7)	O4—Zn2—N6	159.65(18)
N8—C48—H48	119.0	N8—Zn2—N6	97.7(2)
C47—C48—H48	119.0	N7—Zn2—N6	77.59(19)

CONCLUSION GENERALE

Au cours du présent travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux ligands et complexes de type bases de Schiff non symétriques. Ces derniers sont obtenus essentiellement à partir de ponts phénolique ou pyridinique et de dérivés salicylaldehydiques ayant fournis des rendements acceptables. De tels composés sont aisément préparés dans des conditions douces impliquant des temps de réaction relativement courts. Ces composés sont identifiés et caractérisés au moyen des méthodes physico-chimiques habituelles comme l'ultraviolet, l'infrarouge, la microanalyse, la résonance magnétique nucléaire (1D et 2D) et la spectrométrie de masse. Lors de la mise en œuvre de ces techniques d'analyse, nous avons pu mettre en évidence les structures des ligands et complexes synthétisés, tout en appréciant leur pureté.

Les composés organométalliques préparés ont été étudiés par voltampérométrie cyclique sous atmosphère d'azote en vue de déterminer leurs différentes propriétés électrochimiques. Notons que certains de ces propriétés ont servi à envisager les applications susceptibles d'être exploitées ultérieurement comme catalyseurs. Ainsi, à titre d'exemple, des complexes comme ceux du magnésium ont les propriétés favorables d'être simulés dans les réactions modèles du cytochrome P450, par conséquent, le gain en potentiel enregistré avec certains de nos catalyseurs par rapport à celui de la réduction de l'oxygène moléculaire (-750 mV/ECS) est l'un des éléments justifiant une telle application.

Pour ce qui est de l'application de ces complexes dans le domaine de la catalyse, notre choix a été porté sur les réactions d'époxydation ayant une visée industrielle notamment celle conduisant à la synthèse des résines époxy (colles). Dans ce cas, une série de nos complexes ont été étudiés par voltampérométrie cyclique en présence de l'oxygène moléculaire en utilisant le carbone vitreux comme électrode de travail. Ainsi, des conditions électrocatalytiques douces ont été mises en œuvre montrant la formation d'espèces oxygénées responsables de la réaction d'oxydation. L'efficacité de ces catalyseurs a pu être estimée par les résultats préalables de voltampérométrie cyclique.

Au cours de ce travail, nous avons pu réaliser des cristallisations de certains de nos composés. En dépit de la difficulté de cette technique, elle nous a conduit à l'obtention de monocristaux. Leur étude cristallographique a permis d'élucider leurs configurations spatiales lesquelles nous sont d'un apport précieux pour la discussion des mécanismes réactionnels impliqués dans les réactions d'oxydation mises en œuvre en utilisant ces catalyseurs.

Comme perspectives à ce travail, on peut proposer ce qui suit :

- comparaison des efficacités catalytiques des complexes mononucléaires aux polynucléaires.
- synthèse d'une autre classe de complexes par le greffage covalent de résidus moléculaires électropolymérisables tels que l'aniline, le pyrrole et le thiophènes par la réaction d'éthérisation dans le cas du pont phénol, ou par réaction de quaternisation d'azote pyridinique dans le cas du pont pyridine.
- Elaboration d'électrodes modifiées et leurs applications au :
 - électrodes hétérogènes en oxydation ou en réduction
 - exploitation de ces électrodes modifiées dans le domaine analytique et dans la détection comme capteurs et biocapteurs électrochimiques.
- Préparation de macromolécules

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P.R. Ortiz de Montellano ; *Cytochrome P-450 Structure, Mechanism and Biochemistry*, Plenum Press New York and London, (1986)
- [2] J.H. Dawson, M. Sono, *Chem. Rev.*, **87**, 1255 (1987)
- [3] S. Ferguson-Miller, G.T. Babcock; *Chem. Rev.*; **96**, 2889 (1996)
- [4] J.E. Morgan, M.I. Verkhovsky, G. Palmer, M. Wilkström; *Biochemistry*, **40**, 6882 (2001).
- [5] J.P. Collman, L. Fu, P.C. Herrmann, X. Zhang; *Science*, **275**, 949 (1997)
- [6] J.T. Groves, T.E. Nemo, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5786 (1983).
- [7]) J.T. Groves W.J. Kruper Jr., R.C. Haushalter, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6375 (1980)
- [8] H.J. Ledon , P. Durbut, F. Varescon, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3601 (1981).
- [9] J.T. Groves, W.J. Kruper Jr. , *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7613 (1979).
- [10] T.L. Siddall, N. Miyaura, J.C. Huffman, J.K. Kochi, *J. Chem. Soc.*, 1185 (1983).
- [11] J.D. Koola, J.K. Kochi , *Inorg. Chem.*, **26**, 908 (1987)
- [12] J.F. Kinneary, T.R. Wagler, C.J. Burrows, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 877 (1988)
- [13] J.T. Groves, T.E. Nemo, R.S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1032 (1979)
- [14] I. Tabushi, N. Koga, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6456 (1979)
- [15] P.S. Traylor, D. Dophin, T.G. Traylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 279 (1984)
- [16] K. Srinivasan, P. Michaud, J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2309 (1986)
- [17] E.G. Samsel, K. Srinivasan, J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7606 (1985).
- [18] B.M. Trevedi, P.K. Bhattacharya, *J. Mol. Cat.*, **75**, 109 (1992).
- [19] D.D. Agrawal, R.P. Bhatnagar, R. Jain, S. Srivastava, *J. Mol. Cat.*, **59**, 385 (1990).
- [20] W. Zhang, J. Loebach, S.R. Wilson, E. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** , 2801 (1990)
- [21] J.T. Groves, R.S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5791 (1983).
- [22] S. O'malley, T. Kodadek, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 9116 (1989).
- [23] R. Trie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki , *Tetrahedron Asymetry*, **2**, 481 (1991)
- [24] K. Srinivasan, S. Perrier, J.K. Kochi, *J. Mol. Cat.*, **36**, 297 (1986).
- [25] M.S. Kharash, P. Pauson, W. Nudeberg, *J. Org. Chem.*, **18**, 322 (1953)
- [26] G. Sosnovsky, D.J. Rawiison , D. Swern; *Organic peroxides*, Wiley, New York, (1971).

- [27] M. Chanon, *Buil. Soc. Chim. Fr.*, 197, (1982).
- [28] D.C. Nouhebel, J.C. Walton, *Free Radical Chemistry*, Univ. Press, London, 401 (1974).
- [29] B. Meunier, B. Deporter, M. Ricci, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 4459 (1985).
- [30] H. Yoon, C. Burrows, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4087 (1988)
- [31] E. Jacobsen, W. Zhang, M.L. Guler, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6703 (1991)
- [32] N.H. Lee, E. Jacobsen, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 6533 (1991).
- [33] J.T. Groves, R.C. Haushalter, M. Nakamura, T. Nemo, B.J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2884 (1981)
- [34] H. Sugimoto, H.C. Tung, D.T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2465 (1988).
- [35] I. Tabushi, N. Koga, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 3681 (1979)
- [36] P. Battioni, J.P. Reaud, J.F. Bartoli, M. Reina-Artiles, M. Fort, D. Mansuy, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8462 (1988)
- [37] H. Nishihara, K. Pressprich, R.W. Murray, J.P. Collman, *Inorg. Chem.*, **29**, 1000 (1990).
- [38] C. Bowers, P.K. Dutta, *J. Cat.*, **122**, 271 (1990).
- [39] P.S. Dixit, K. Srinivasan, *Inorg. Chem.*, **27**, 4507 (1988).
- [40] L. Barloy, P. Battioni, D. Mansuy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1365 (1990).
- [41] P. Battioni, J.P. Lallier, L. Barloy, D. Mansuy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1149 (1989).
- [42] L. Barloy, J. P. Lallier, P. Battioni, D. Mansuy, Y. Piffard, M. Touroux, J. B. Valim, W. Jones ; *New J. Chem* ; **16**, 71 (1992)
- [43] B. Bahramian, V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad; *Catalysis Communications*, **7**, Issue 5, 289 (2006)
- [44] Y. Saito, M. Nifume, S. Odo, Y. Tanaica, H. Tanaka, *React. Polym.*, **4**, 243 (1986).
- [45] Y. Saito, M. Nifume, M. Kawagughi, J. Odo, Y. Tanaka, M. Chikuma, H. Tanaka, *Chem. Pharm. Bull.*, **34**, 1885 (1986).
- [46] Y. Saito, M. Nifume, S. Takashima, J. Odo, Y. Tanaka, M. Chikuma, H. Tanaka, *Anal. Sci.*, **3**, 171. (1987).
- [47] G. Labat, B. Meunier, *C. R. Acad. Sci., Paris*, **311**, 625 (1990).
- [48] D.R. Leanord, J.R. Lindsay Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**, 1917 (1990).
- [49] D.R. Leanord, J.R. Lindsay Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, 25 (1991).
- [50] S. Campestrini, B. Meunier, *Inorg. Chem.*, **31**, 1999 (1992).
- [51] T. Kojima, Y. Urata, H. Yonekura, *J. Polym. Sci. Part C*, **28**, 129 (1990).

- [52] K.M. Kadish, C. Araullo-McAdams, B.C. Han, M.M. Franzen, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8364 (1990).
- [53] R. Keliman, J.C. McPheeters, D.J. Gerbi, R.F. Williams, *Polym. Prepr.*, **22**, 383 (1981).
- [54] T.G. Traylor, Y.S. Byun, P.S. Traylor, P. Battioni, D. Mansuy, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7821 (1991).
- [55] A.W. Van der Made, J.W.H. Smets, R.J.M. Nolte, W. Drenth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1204 (1983).
- [56] P.A. Ganeshpure, S. Satish, S. Sivaram, *J. Mol. Cat.*, **50**, (1989).
- [57] G.F. D'Alelio, R.K. Schoening, *J. Makromol. Sci. Chem.*, **108**, 2309 (1986).
- [58] B. De Binod, B. Lohray Braj, K. Dhal Pradeep, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 2371 (1993).
- [59] H. Sakurai, Y. Mon, Shibuya, *Inorg. Chem. acta*, **162**, 23 (1989).
- [60] M.P. Fauvet, A. Gaudemer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 874 (1981).
- [61] I. Tabushi, A. Yazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7371 (1981)
- [62] D. Mansuy, M. Fontecave, J.F. Bantou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 253 (1983)
- [63] P. Battioni, J.F. Bartoli, P. Leduc, M. Fontecave, D. Mansuy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 791 (1987).
- [64] S.E. Creager, S.A. Raybuck, R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4225 (1986)
- [65] D.H.R. Bartôn, M.J. Gastiger, W.B. Motherwel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 41 (1983).
- [66] P. Leduc, P. Battioni, J.F. Bartoli, D. Mansuy, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 205 (1988).
- [67] G. Balavoine, D.H.R. Baston, G. Boivin, A. Gref, I. Hellery, N. Ozbalik, J.A. Pestana, H. Rivière, *New J. Chem.*, **14**, 175 (1990).
- [68] C.P. Horwitz, S.E. Creager, R.W. Murray; *Inorg. Chem.*, **29**, 1006 (1990).
- [69] N. Herron, C.A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2837 (1987).
- [70] S. Fukuzumi, S. Moshizuki, T. Tanaka, *Isr. J. Chem.*, **28**, 29 (1987).
- [71] P. Moisy, F. Bedioui, Y. Robin, J. Devynck, *J. Electroanal. Chem.*, **250**, 191 (1988).
- [72] S. Gutierrez-Granados, F. Bedioui, J. Devynck, C. Bied-Charreton, *New J. Chem.*, **15**, 939 (1991)
- [73] F. Bedioui, A. Merino, J. Devynck, *J. Electroanal. Chem.*, **239**, 433 (1988)
- [74] G. Cauquis, S. Cosnier, A. Deronzier, B. Galland, D. Limosin, J.-C. Moutet, J. Bizot, D. Deprez, J.P. Pulicani, *J. Electroanal. Chem.*, **352**, 181 (1993).
- [75] W.M. Coleman, R.R. Goehring, L.T. Taylor, J.G. Mason, R.K. Boggess, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2311 (1979).

- [76] J. Losada, I. del Peso, L. Beyer, J. Hartung, V. Fernandez, M. Möbius; *J. Electroanal. Chem.*, **398**, 89 (1993).
- [77] A. Ourari, *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier de Grenoble I (1995)
- [78] S.H. Lau, V. Caps, K.W. Yeung, K.Y. Wong, S.C. Tsang; *Microporous and Mesoporous Materials*, **32**, 279 (1999).
- [79] D.M. Boghaei, S. Mohebi; *J. Mol. Catal.* **179**, 41 (2002).
- [80] H. Mimoun, M. Miganard; *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3711 (1986).
- [81] J.A. Davis, P.L. Watson, J.F. Liebman, A. Greenberg; *Selective Hydrocarbon Oxidation, Principal and Progress*; New York (1990).
- [82] A. Pui, I. Berdan, I. Morgenstern-Badarau, A. Gref, M. Perrée-Fauvet ; *Inorg. Chimica Acta*. **320**, 167 (2001).
- [83] A. W. Kleij, M. L. Litz, A. L. Spek, P. W. N. M. Van Leeuwen, J. N. H. Reek; *Chem. Commun.*, 3661 (2005)
- [84] M. L. Merlau, M. P. Mejia, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Angew. Chem., Int. Ed.* **40**; 4239 (2001)
- [85] D. H. Leung, D. Fiedler, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Angew. Chem., Int. Ed.* **43**; 963 (2004)
- [86] M. Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Kusukawa, M. Fujita, *Angew. Chem., Int. Ed.* **41**; 1347 (2002)
- [87] M. Ziegler, J. L. Brumaghim, K. N. Raymond, *Angew. Chem., Int. Ed.* **39** , 4119 (2000)
- [88] A. Lutzen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 1000 (2005)
- [89] D. Fiedler, D. H. Leung, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.*, **38**, 351 (2005).
- [90] I. O. Fritsky, R. Ott, R. Kramer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **39**, 3255 (2000)
- [91] I. O. Fritsky, R. Ott, H. Pritzkow, R. Kramer, *Chem.-Eur. J.*; **7**, 1221 (2001)
- [92] D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.*; **32**, 975 (1999)
- [93] S. Leininger, B. Olenyuk, P. Stang, *J. Chem. Rev.*; **100**, 853 (2000)
- [94] G. F. Swiegers, T. Malefetse, *J. Chem. Rev.*; **100**, 3483 (2000)
- [95] B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **40**, 2022 (2001)
- [96] F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillo, *Acc. Chem. Res.*; **34**, 759 (2001)
- [97] M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, *Chem. Commun.* 509 (2001)

- [98] M. L. Merlau, M. del Pilar Mejia, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Angew.Chem., Int. Ed.***113**; 4369 (2001)
- [99] S. J. Lee, A. Hu, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*; **124**, 12948 (2002)
- [100] M. Nakash, Z. Clyde-Watson, N. Feeder, J. E. Davies, S. J. Teat, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem.Soc.* **122** , 5286 (2000)
- [101] N. C. Gianneschi, P. A. Bertin, S. T. Nguyen, C. A. Mirkin, L. N. Zakharov and A. L. Rheingold; *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 10508 (2003)
- [102] S. Richeter J. Rebek, Jr.; *J. Am. Chem. Soc.* ; **126**; 16280 (2004)
- [103] H.S. Schiff, *Ann. Chim. (Paris)*, **131**, 118 (1864).
- [104] V.P. Pfeiffer, E. Buchholz, O. Bauer, *J. Prakt. Chem.*, **129**, 163 (1931).
- [105] V.P. Pfeiffer, B. Ltibbe, T. Tsumaki, *Ann.*, **503**, 84 (1933).
- [106] T. Tsumaki, *Buil. Chem. Soc. Jpn.*, **13**, 252 (1938).
- [107] H. Diehl, C.C. Hach, in “*Inorganic Synthesis*”, Mc Graw-Hill, vol. **3**, 196 (1950).
- [108] M. Gullotti, A. Pasini, P. Fantucci, R. Ugo, R.D. Gillard, *Gazz. Chim. RaI.*, **102**, 855 (1972).
- [109] A.E. Marteil, R.L. Belford, M. Calvin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 170 (1958).
- [110] J.A. Miranda, C.J. Wade, R.D. Little ; *J. Org. Chem*, **70**, 8017(2005).
- [111] L.P. Singh, J.M. Bhatnagar ; *Talanta*, **1** (2004)
- [112] J.M. Fernandez, M. Patino-Maya, R.A. Toscano, L. Velasco, M. Otero-Lopez, M. Aguilar-Martinez ; *Polyhedron*, **16**, N° 24, 4371(1997)
- [113] K.S. Murray, A.M. Van der Bergen, B.O. West, *Aust. J. Chem.*, **31**, 203 (1978).
- [114] W.M. Coleman, R.K. Boggess, J.W. Hughes, L.T. Taylor, *Inorg. Chem.*, **20**, N° 3,700 (1981)
- [115] C.P. Horwitz, Y.C. Ciringh, C. Liu, S. Park; *Inorg. Chem.*; **32**, 5951(1993).
- [116] C.P. Horwitz, P.J. Winslow, J.T. Wardon, C.A. Lisek; *Inorg. Chem.*; **52**, 82(1993).
- [117] P. Guo, K-Y. Wong; *Electrochemistry Communication*; **1**, 559 (1999).
- [118] W.M. Coleman, R.K. Boggess, J.W. Hughes, L.T. Taylor, *Inorg. Chem.*, **20**, 700 (1981).
- [119] L.J. Boucher, M.O. Farreil, *J. Inorg. Nuci. Chem.*, **35**, 3731 (1973)
- [120] K. Srinivasan, P. Michaud, J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2309 (1986).
- [121] T. Matsushita, H. Kono, T. Shono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* ; **54** (1981) 2309
- [122] W. Zhang, E. Jacobsen, *J. Org. Chem.*, **56**, 2296 (1991).
- [123] K. Mitra, S. Biswas, C. R. Lucas, B. Adhikary; *Inorganica Chimica Acta*, 359, 1997(2006)

- [124] B. Samanta, J. Chakraborty, S. Shit, S. R. Batten, P. Jensen, J. D. Masuda, S. Mitra *Inorganica Chimica Acta*, **360**, 2471 (2007),
- [125] G; C. Salomão, M. H.N. Olsen, V. Drago, C. Fernandes, L. C. Filho, O.A.C. Antunes *Catalysis Communications*, **8**, 69, (2007),
- [126] (a) R. M. Silverstein, F. X. Webster, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6th Ed., John Wiley and Sons, New-York p.34,35 (1999)
- [127] R. Dries, G. Nardin, L. randaccio, P. Siega, G. Tazher, V. Vrdojak, *Inorg. Chim. Acta*, **348**, 239 (2003)
- [128] G. POGNON, *Thèse de Doctorat* ,Université Louis Pasteur ,Strasbourg, (2007)
- [129] D.T. Sawyer, M.G. Gibia, M.M. Morrison, E.T. Seo. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 627 (1978).
- [130] S.E. Creager, R.W. Murray. *Inorg. Chem.*, **26**, 2612(1987)
- [131] J.P. Costes, J.B. Tommasino, B. Carre, F. Soulet, P.L. Fabre. *Polyhedron*, **14**, 771 (1995)
- [132] I. Tabushi, M. Kodera, M. Yokoyama. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4466 (1985)
- [133] F. Corazza, C. Floriani, M. Zehender ; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 709 (1987)
- [134] (a) C. Floriani, F. Calderazzo. *J. Chem. Soc; (A)*, 946 (1969)
 (b) R.H. Bailes, M. Calvin. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1886 (1947)
- [135] (a) C. Floriani, F. Calderazzo. *J. Chem. Soc. (A)*, 946 (1969)
 (b) A. Pui, I. Berdan, I. Morgenstern-Badarau, A. Gref, M. Pierre´e-Fauvet. *Inorg. Chim. Acta*, **320**, 167 (2001)
- [136] P. K. S. Tsang, D.T. Sawyer. *Inorg. Chem.*, **29**, 2848 (1990)
- [137] J. C. Moutet, A. Ourari. *Electrochim. Acta*, **42**, 2525 (1997)
- [138] (a) J. P. Collman, M. Marroco, P. Denisevich, C. Koval, F. C. Anson. *J. Electroanal. Chem.*, **101**, 11 (1979); (b) J. P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marroco, F.C. Anson. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6027 (1980); (c) R.R. Durand, Jr, C.S. Benscosme, J.P. Collman, F.C. Anson. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2710 (1983)
- [139] (a) H. Y. Liu, I. Abdalmuhd, C. K. Chang, F. C. Anson. *J. Phys. Chem.*, **89**, 665 (1985) (b) H. Y. Liu, M. J. Weaver, C. B. Wang, C. K. Chang. *J. Electroanal. Chem.*, **145**, 439 (1983). (c) C. K. Chang, H.Y. Liu, I. Abdalmuhd. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2275 (1984)
- [140] C.X. Cai, K.H. Xue, X.Y. Xu, Q.H. Luo. *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 793 (1997)
- [141] M.M. Taqui Khan, X.H. Mehta, A. Prakash Rao, K.N. Bhatt. *J. Mol. Catal.*, **75**, 245 (1992).

- [142] (a) J.H. Cameron, S.C. Turner. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3285 (1992)
(b) T. Tsumaki. *Bull. Chem.Soc. Jpn*, **13**, 252 (1938)
- [143] K. M. Kadish, L. Frémond, F. Burdet, J-M. Barbe, C. P. Gros, R. Guillard ; *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100, Issue 4, 858 (2006)
- [144] D. Ranchet, J.B. Tommasino, O. Vittori, P.L. Fabre. *J. Sol. Chem.*, **27**, 979 (1998)
- [145] J.P. Costes, J.B. Tommasino, B. Carre, F. Soulet, P.L. Fabre. *Polyhedron*, **14** 771 (1995)
- [146] S. Othman, V. Mansuy-Mouries, C. Bensoussan, P. Battioni, D. Mansuy *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC*, **3**, Issue 9, 751 (2000).
- [147] A. L. Spek, *J.Appl.Cryst.* **36**, 7 (2003).
- [148] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, *Program for Crystal Structure Solution* (Release 97-2), University of Göttingen, Germany (1997).
- [149] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for Crystal Refinement* (Release 97-2), University of Göttingen, Germany (1997).
- [150] J. Gradinaru, A. Forni, V. Druta, F. Tessore, S. Zecchin, S. Quici, N. Garbalau, *Inorg. Chem.*, **46**, 884 (2007).
- [151] A. W. Kleij, M. Kuil, M. Lutz, D. M. Tooke, A. L. Spek, P.C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Inorg. Chim. Acta*, **359**, 1807 (2006).
- [152] K. H. Chang, C. C. Huang, Y. H. Liu, Y. H. Hu, P. T. Chou Y. C. Lin, *Dalton Trans.*, 1731 (2004).
- [153] A.L. Singer? D.A. Atwood, *Inorg. Chim. Acta.* **277**, 157 (1998).
- [154] A. Elmali, E. Kavlakoglu, Y. Elerman? I. Svoboda, *Acta. Cryst.*, **C56**, 1097 (2000).

ABSTRACT

Transition metal complexes of unsymmetrical tetradentate Schiff bases were synthesized and characterized using routine analysis methods such as IR, UV-Vis, H-NMR (D1 and D2), MS, elemental analysis and electrochemical technique. These complexes were obtained by condensing diamine components as 2,3-diaminophenol or 2,3-diaminopyridine with salicylaldehyde derivatives, then three ligands were prepared H_2L^1 and H_2L^2 with the phenol bridge and H_2L^3 with the pyridine one. Each one of these ligands was chelated with some metals like Mn(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). Thus, three series of new unsymmetrical tetradentate complexes were prepared and studied by cyclic voltamperometry in order to confirm the presence of the metal with recording their electrochemical characteristics which are exploited in the oxidation or epoxidation reactions electrocatalyzed by the same complexes in presence of molecular oxygen. This work is a sort of simulation of the reactions occurring in the living beings such as those of cytochrome P-450. Finally, it also must be noted that new single crystals were made and a crystallographic study was then carried out on one of them.

Key words: Schiff bases, metal transition complexes, molecular oxygen activation, cytochrome P-450 model, cyclic voltammetry, biomimetic oxidation.

RESUME

Des complexes de métaux de transition de bases de Schiff tétradentates non symétriques ont été synthétisés et caractérisés par les méthodes d'analyse usuelles telles que l'IR, l'UV-Vis, la RMN-H (1D et 2D), la SM, l'analyse élémentaire et la technique électrochimique. Ces complexes ont été obtenus par condensation de composés diamminés telles que le 2,3-diaminophenol ou la 2,3-diaminopyridine avec les dérivés du salicylaldehyde. Ainsi trois ligands ont été préparés H_2L^1 et H_2L^2 avec un pont phénolique et H_2L^3 avec le pont pyridinique. Chacun des ligands a été complexé par une série de métaux comme Mn(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). Cependant, trois séries de nouveaux complexes tétradentates non symétriques ont été synthétisés et étudiés par voltampérométrie cyclique pour confirmer la présence du métal par enregistrement de leurs caractéristiques électrochimiques lesquelles sont exploitées dans les réactions d'oxydation ou d'époxydation électrocatalysées par ces complexes en présence de l'oxygène moléculaire. Ce travail est une sorte de simulation des réactions se produisant dans les corps vivants comme celles du cytochrome P-450. Enfin, il est à noter que de nouveaux monocristaux ont été préparés et étudiés par cristallographie.

Mots clés: Bases de Schiff, complexes de métaux de transition, activation par l'oxygène moléculaire, modèle du cytochrome P-450, voltamétrie cyclique, oxydation biomimétique

ملخص

معدّات المعادن الإنتقالية ذات قواعد SCHIFF غير المتماثلة تم تحضيرها ووصفها بطرق التحليل المعتمدة مثل SM, RMN, UV-VIS, IR التحليل الأولي والتنقية الكهروكيميائية. حصل على هذه المعقدات عن طريق تكثيف المركبات الأمينية مثل 2,3-diaminophenol و 2,3-diaminopyridine مع مشتقات Salicylaldehyde. وبهذه الطريقة حضرنا ثلاث قواعد SCHIFF H_2L^1 , H_2L^2 , H_2L^3 انطلاقاً من هذه القواعد توصلنا إلى مجموعة من المعقدات بالمعادن التالية: Cu (II), Zn (II); Ni (II), Co (II), Fe (III), Mn (III). ودرست عن طريق الفولتمترية الحثية: لتبين خواصهم الكهروكيميائية وإثبات وجود المعدن في الجزيء وذلك لإستعمال المعدن كوسيط في تفاعلات الأكسدة واليوكسدة تحت الأكسجين الجزيئي. هذا العمل هو نوع من محاكاة التفاعلات التي تحدث في الأجسام الحية مثل السيتوكروم P-450. وأخيراً تجدر الإشارة إلى أن بلورات منفردة قد أعدت ودرست عن طريق علم البلورات.

كلمات مفتاحية: قواعد SCHIFF، معدّات المعادن الإنتقالية، التنشيط بالأكسجين الجزيئي، السيتوكروم P-450، الفولتمترية الحثية، الأكسدة البيولوجية.