

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ferhat Abbas Sétif-1
UFAS (Algérie)

THÈSE

Présentée à la Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du titre de
DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Génie Electrochimique

Par

M^r. Lotfi BAAMEUR

Thème

Préparation de nouveau matériaux d'électrode par des films de poly (thiophène ou pyrrol) bases contenant des catalyseurs de type complexes de manganèse ou ruthénium bases de Schiff et autre leur utilisation dans des réactions d'oxydation ou de réduction.

Soutenue le 27 février 2014 devant le Jury composé de :

Président	M A . Azizi	Professeur	I-Université F.Abbas,Setif
Examineurs	N.CHELLALI M	Professeur	Université de Bordj Bou Arreridj
	A.MOUSSER M	Professeur	Université de Constantine
	K. KAABOUB M	Professeur	I-Université F.Abbas,Setif
rapporteur-Co	G.BOUET M	Professeur	Université d'Angers (France)
Rapporteur	A.OURARI M	Professeur	I-F.Abbas,Setif Université

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée conjointement au sein du laboratoire d'Electrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR), Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université Ferhat Abbas et le Laboratoire SONAS, Faculté de Pharmacie, Université d'Angers sous la direction des Professeurs Ali Ourari et Gilles Bouet.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et reconnaissance à mon directeur de thèse, le Professeur Ali Ourari pour la richesse de son savoir scientifique et l'étendue de ses compétences, qui m'ont constitué une référence permanente tout au long de ce travail. Il a su m'initier avec patience et bienveillance aux fondements de la recherche scientifique. Sans son soutien, ses conseils éclairés et la confiance qu'il m'a accordée dès les premières étapes de ce parcours, je n'aurais jamais pu m'engager pleinement dans le monde de la recherche, ni mener à terme ce travail de doctorat.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur **G. Bouet**, co-directeur de cette thèse, pour la constance de sa disponibilité et la pertinence de ses orientations, qui ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail. Je lui suis également reconnaissant pour l'attention portée à mon travail et pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de cette recherche. J'adresse par ailleurs mes remerciements les plus sincères à l'ensemble du personnel administratif de son laboratoire, ainsi qu'à toutes les personnes qui ont apporté, de près ou de loin, leur concours à la réalisation de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur **A. Azizi**, président du jury, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider cette soutenance de doctorat.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Messieurs les Professeurs **N. Chellali** (Université de Bordj Bou Arreridj), **A. Mousser** (Université de Constantine) et **K. Kaaboub** (Université Ferhat Abbas Sétif-1), pour avoir bien voulu examiner ce travail, ainsi que pour l'intérêt qu'ils lui ont porté et la pertinence de leurs observations scientifiques.

À l'ensemble des membres du jury et à toutes les personnes ayant contribué à ce travail, je renouvelle l'expression de ma très haute considération, de mon profond respect et de ma sincère reconnaissance.

LISTE DES FIGURES

FIGURE I. 1 - EXEMPLE DE LIGANDS MONO DENTES.	7
FIGURE I. 2 - DENTICITE D'UN LIGAND (L)	8
FIGURE I. 3 - EXEMPLE DE LIGANDS POLY DENTES.....	8
FIGURE I. 4 - MODES DE COORDINATION DU LIGAND CYCLOPENTADIENYLE (C_5H_5) AVEC UN METAL (M)	9
FIGURE I. 5 - FORMATION D'UN COMPLEXE SELON L'APPROCHE DE LEWIS.....	9
FIGURE I. 6 - SCHEMA GENERAL DE SYNTHÈSE D'UNE BASE DE SCHIFF.	10
FIGURE I. 7 - EXEMPLES DE BASES DE SCHIFF BIOLOGIQUEMENT ACTIVES[3].	11
FIGURE I. 8 -MECANISME REACTIONNEL DE SYNTHÈSE D'UNE BASE DE SCHIFF EN MILIEU BASIQUE	12
FIGURE I. 9 -MECANISME REACTIONNEL DE SYNTHÈSE D'UNE BASE DE SCHIFF EN MILIEU ACIDE[8].....	12
FIGURE I. 10 - COMPLEXE DE PALLADIUM BASE DE SCHIFF MONO DENTEE[14]	15
FIGURE I. 11 -INFLUENCE DE LA CONFIGURATION GEOMETRIQUE SUR LA DENTICITE D'UN LIGAND.	15
FIGURE I. 12 -BASE DE SCHIFF DE TYPE (NX)	16
FIGURE I. 13 - COMPLEXES DE PALLADIUM A BASES DE SCHIFF DERIVES DES THIO-ALDEHYDES HETEROCYCLIQUES ($X = S, Se ; M = Pd$).	17
FIGURE I. 14 -BASES DE SCHIFF BIDENTEEES	17
FIGURE I. 15 -LIGANDS TRIDENTS DE TYPE NNS, NNN ET NNO[23]	18
FIGURE I. 16 -SYNTHÈSE D'UNE BASE DE SCHIFF TETRA DENTEE ASYMETRIQUE A PARTIR D'UN LIGAND TRIDENTE($X=O, S$ ET Se)[24. 19	19
FIGURE I. 17 - BASES DE SCHIFF TETRA DENTEEES ASYMETRIQUES.	20
FIGURE I. 18 -LIGAND DE TYPE NO SYMETRIQUES [25]	21
FIGURE I. 19 -CATALYSEUR DE JACOBSEN[26].....	21
FIGURE I. 20 - POSSIBLES CONFORMATIONS DU COMPLEXE $Mn(SALEN)$	22
FIGURE I. 21 - PREPARATION D'UNE BASE DE SCHIFF TETRA DENTEEES CHIRALES ($X = t-Bu$).	23
FIGURE I. 22 - EXEMPLES DE LIGANDS BASES DE SCHIFF PENTADENTES	24
FIGURE I. 23 -EXEMPLES DE BASES DE SCHIFF MULTI DENTEEES[29].....	24
FIGURE I. 24 - EQUILIBRE TAUTOMERIQUE ENOL-IMINE ET CETO-AMINE EN SOLUTION[30]	25
FIGURE I. 25 - EQUILIBRE TAUTOMERIQUE THIOL-THIONE DES THIOSEMICARBAZONES.	25
FIGURE I. 26 - ISOMERISATION DU LIGAND RESULTANT D'UNE ATTAQUE NUCLEOPHILE INTRAMOLECULAIRE[31]	26
FIGURE I. 27 -INFLUENCE DU PH SUR LA STABILITE DU LIGAND SALEN EN MILIEU HYDRO ORGANIQUE [32,33]	27
FIGURE I. 28 -DIFFERENTS CHEMINS REACTIONNELS DE SYNTHÈSE DES COMPLEXES BASE DE SCHIFF [34].M : METAL . (OR) _N : ALCOXYDE . (NMe ₂) ₄ : AMIDES	29
FIGURE I. 29 - EXEMPLE SUR LA SYNTHÈSE D'UN COMPLEXE A BASE DE SCHIFF PAR EFFET TEMPLATE. R = Me, Cl.	29
FIGURE I. 30 - EXEMPLE DE REACTION DE SYNTHÈSE DE COMPLEXE BASE DE SCHIFF PAR REARRANGEMENT HETEROCYCLIQUE[35].....	30
FIGURE I. 31 - SCHEMA GENERALE DE SYNTHÈSE PAR METHODE DIRECTE DES METALLO-SALEN.	31
FIGURE II. 1 - REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU MECANISME DE DETOXIFICATION DES XENOBIOTIQUES.	48
FIGURE II. 2 - SPECTRE D'ABSORPTION UV DU CYTOCHROME P450 A DIFFERENTS ETATS D'OXYDATION.....	49
FIGURE II. 3 - STRUCTURE DU CYTOCHROME P450.....	50
FIGURE II. 4 - BIOSYNTHESE DE L'HEME.	51
FIGURE II. 5 - REPRESENTATION TRIDIMENSIONNELLE DE L'HEME.	51

FIGURE II. 6 - REACTIONS DE MONO-OXYGENATION CATALYSEE PAR CYTOCHROMES P450s[12]	52
FIGURE II. 7 - VARIABILITE DES FORMES ET ROLES DES CYTOCHROMES P450s	53
FIGURE II. 8 - PRINCIPAUX DOMAINES DE RECHERCHE SUR LES CYTOCHROMES P450s.	53
FIGURE II. 9 - COORDINENCE DU FER DANS LE CYTOCHROME P450 A BAS ET HAUT SPINS.....	54
FIGURE II. 10 - CYCLE CATALYTIQUE DU CYTOCHROME P450.....	55
FIGURE II. 11 - STRUCTURES DES FLAVOPROTEINES IMPLIQUEES DANS LA CHAINE DE TRANSFERT ELECTRONIQUE : FMN ET FAD.	58
FIGURE II. 12 - CHAINE DE TRANSFERT ELECTRONIQUE IMPLIQUEE DANS L'ACTIVATION DU CYTOCHROME 450[16].	58
FIGURE II. 13 - DIAGRAMME DE TRANSFERT ELECTRONIQUE IMPLIQUANT DES CYTOCHROMES P450 ISOLEE A PARTIR DE LA MITOCHONDRIE.	59
FIGURE II. 14 - DIFFERENTS TYPES DE CLUSTERS FeS PROSTHETIQUES[17].	59
FIGURE II. 15 - REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU TRANSFERT ELECTRONIQUE IMPLIQUANT DES CYTOCHROMES P450 ISOLEE A PARTIR DU RETICULUM ENDOPLASMIQUE.	60
FIGURE II. 16 - STRUCTURE GENERALE DU PORPHYRE.	61
FIGURE II. 17 - STRUCTURE D'UNE PORPHYRINE MONOMETALLIQUE.	61
FIGURE II. 18 - SCHEMA DE SYNTHESE D'UNE MESO-DU PORPHYRE SUIVANT LA METHODE DE DU PORPHYRE.	62
FIGURE II. 19 - SCHEMA DE SYNTHESE D'UNE MESO-DU PORPHYRE SUIVANT LA METHODE D'ADLER ET LONGO[20]	62
FIGURE II. 20 - SCHEMA DE SYNTHESE D'UNE PORPHYRINE SUIVANT LA METHODE DE LINDSEY[21].	63
FIGURE II. 21 - DIFFERENTS MODES DE DEFORMATIONS HORS DU PLAN DES PORPHYRINES[22].	64
FIGURE II. 22 - METALLATION D'UNE PORPHYRINE(P)[23]	64
FIGURE II. 23 - STRUCTURE PORPHYRINIQUE A ANSE DE PANIER (PICNIC-BASKET)	65
FIGURE II. 24 - STRUCTURE DU COMPLEXE FER-OXO DE LA TETRAMESITYLPORPHYRINE.....	68
FIGURE II. 25 - EXEMPLE DE SUPPORT MINERAL.	71
FIGURE II. 26 - IMMOBILISATION DU COMPLEXE Mn(SALEN) AU SEIN D'UNE MONTMORILLONITE PAR ECHANGE IONIQUE[64].	72
FIGURE II. 27 - REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UNE ESPECE CATALYTIQUE (M) FIXEE SUR UN SUPPORT ORGANIQUE PAR FORMATION D'UNE LIAISON COVALENTE.	73
FIGURE II. 28 - SCHEMA DE PRINCIPE DE L'ELECTRO CATALYSE HETEROGENE.	75
FIGURE II. 29 - SCHEMA DE PRINCIPE DE L'ELECTRO CATALYSE HOMOGENE.	76
FIGURE III. 1 - STRUCTURE DES DEUX ISOMERES GEOMETRIQUES DU STILBENE.....	88
FIGURE III. 2 - PHOTO ISOMERISATION DU STILBENE[3].	88
FIGURE III. 3 - QUELQUES EXEMPLES DE STRUCTURES CHIMIQUES DERIVEES DU STILBENE[5].	89
FIGURE III. 4 - MECANISME RADICALAIRE PRESUME DE FORMATION DES OXYDES DE STILBENE.	90
FIGURE III. 5 - STRUCTURE DE L'ESPECE OXYDANTE [Mn(V)=O][7].	91
FIGURE III. 6 - CYCLE CATALYTIQUE ELUCIDANT LES DIFFERENTES ETAPES IMPLIQUEES DANS LA REACTION D'EPOXY DATION D'UNE OLEFINE EN PRESENCE D'UN COMPLEXE Mn(III)-SALEN[13].	93
FIGURE III. 7 - COURBES DE VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE OBTENUES DANS 5 mL D'ACETONITRILE CONTENANT Et4NCLO4 (0,1 M) , 0,77 mM DU COMPLEXE Mn-SALEN ET 6 mM DU 1-MeI.	94
FIGURE III. 8 - COURBES DE VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE OBTENUES DANS 5 mL D'ACETONITRILE CONTENANT Et4NCLO4 (0,1 M), 1,1 mM DU COMPLEXE Mn-SALEN, 6 mM DU 1-MeI ET 0,1 M ANHYDRIDE BENZOÏQUE.....	95

FIGURE III. 9 - COURBES DE VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUES RELATIVES A L'ELECTROPOLYMERISATION DU COMPLEXE $Mn(SALEN)$ SUR CARBONE VIREUX (A) . COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU COMPLEXE $Mn(SALEN)$ DANS LES CONDITIONS D'ELECTROLYSE SOUS ATMOSPHERE INERTE (Ar) ET SOUS ATMOSPHERE D'OXYGENE (O_2).	97
FIGURE IV. 1 - SCHEMA DE PRINCIPE D'UN SPECTROMETRE RMN.....	101
FIGURE IV. 2 - SCHEMA DE PRINCIPE DE MESURE D'UN SPECTROMETRE DE MASSE.	101
FIGURE IV. 3 - SCHEMA PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN SPECTROMETRE UV-VISIBLE.....	102
FIGURE IV. 4 - ORDRE RELATIF DES NIVEAUX ELECTRONIQUES DANS UNE MOLECULE.....	102
FIGURE IV. 5 - SCHEMA DE FONCTIONNEMENT D'UN SPECTROMETRE A DOUBLE FAISCEAU.....	104
FIGURE IV. 6 - SCHEMA GENERAL DES EXPERIENCES DE DIFFRACTION SUR MONOCRISTAL.....	104
FIGURE IV. 7 - VOLTAMMOGRAMME DE LA REDUCTION REVERSIBLE D'UNE SOLUTION DE 1 mM DE Fc^+ EN Fc , A UNE VITESSE DE BALAYAGE DE 100 mV/s.....	106
FIGURE IV. 8 - ALLURES DES VOLTAMMOGRAMMES POSSIBLES EN PRESENCE D'UN SYSTEME ELECTROCHIMIQUE REVERSIBLE, QUASI REVERSIBLE ET IRREVERSIBLE.....	106
FIGURE IV. 9 - STRUCTURE GENERALE DES CATALYSEURS.....	108
FIGURE IV. 10 - SCHEMA GENERAL DE SYNTHESE DES LIGANDS BASES DE SCHIFF TETRADENTEES. Z : GROUPE PONTANT.....	109
FIGURE IV. 11 - SCHEMA GENERAL DE SYNTHESE DES COMPLEXES BASES DE SCHIFF TETRADENTEES.	109
FIGURE IV. 12 - VOLTAMMOGRAMME CYCLIQUE DU COMPLEXE OBTENU DANS LE DIMETHYLE SULFOXIDE (DMSO) A VITESSE DE BALAYAGE 5mV/s.....	111
FIGURE IV. 13 - SYNTHESE DES COMPLEXES DE MANGANESE(III)-BASES DE SCHIFF SELON LA METHODE DE BOUCHER.....	112
FIGURE IV. 14 - SYNTHESE DES COMPLEXES DE MANGANESE(III)-BASES DE SCHIFF SELON LA METHODE DE KÖCHI.	113
FIGURE V. 1 - STRUCTURE GENERALE DES LIGANDS BASES DE SCHIFF TETRADENTEES.	117
FIGURE V. 2 - SPECTRES RMN DU PROTON (1H) DES LIGANDS H_2L_1 , H_2L_2 ET H_2L_3	118
FIGURE V. 3 - SPECTRES INFRAROUGE DES LIGANDS H_2L_1 , H_2L_2 ET H_2L_3	121
FIGURE V. 4 - BANDES D'ABSORPTION CARACTERISTIQUES DES LIGANDS H_2L_2 ET H_2L_3	124
FIGURE V. 5 - REPRESENTATION EN ORTP DU LIGAND H_2L_3	125
FIGURE V. 6 - DIAGRAMME DE L'ORGANISATION DES COUCHES CRISTALLINES.....	126
FIGURE V. 7 - SPECTRES DE MASSE DES COMPLEXES $Mn(SALEN)$	128
FIGURE V. 8 - COURBES DE VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE OBTENUES SOUS ATMOSPHERE INERTE (N_2) PUIS SOUS ATMOSPHERE D'OXYGENE(O_2) DU COMPLEXE $Mn(SALEN)$ 10-3M A 100 mV.s ⁻¹ DANS L'ACETONITRILE ET LE TETRAETHYLEAMMONIUM PERCHLORATE (TEAP).	131
FIGURE V. 9 - VARIATION DU COURANT PIC EN FONCTION DE LA VITESSE DE BALAYAGE SOUS ATMOSPHERES D'AZOTE ET D'OXYGENE DES DIFFERENTS COMPLEXES $[Mn(SALEN)]$	133
FIGURE V. 10 - COURBES DE VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DU COMPLEXE $Mn[(SALEN)]$ CL ENREGISTREES A 100 mV.s ⁻¹	135
FIGURE V. 11 - COURBES DE VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DU COMPLEXE $Mn[(Cl)_2(SALEN)]$ CL ENREGISTREES A 100 mV.s ⁻¹ .	136
FIGURE V. 12 - COURBES DE VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DU COMPLEXE $Mn[(OCH_3)_2(SALEN)]$ CL ENREGISTREES A 100 mV.s ⁻¹ .137	
FIGURE V. 13 - REPRESENTATION GRAPHIQUE COMPARANT LES RAPPORTS DES COURANTS ANODIQUES ET CATHODIQUES AVANT ET APRES AJOUT DE LA BASE AXIALE(2-Me) .(A) : $Mn[(SALEN)]Cl$. (B) : $Mn[(CH_3O)_2(SALEN)]Cl$	139
FIGURE V. 14 - INFLUENCE DU 2-METHYIMIDAZOLE SUR LA REVERSIBILITE DU SYSTEME REDOX ($Mn(III)$ / $Mn(II)$) DES DIFFERENTS COMPLEXES $Mn(SALEN)$. (A) : $Mn[(SALEN)]Cl$. (B) : $Mn[(Cl)_2(SALEN)] Cl$. (C) : $Mn[(CH_3O)_2(SALEN)]Cl$	140
FIGURE V. 15 - REPRESENTATION EN ORTP DU COMPLEXE $Mn(SALEN)SCN$ APRES LIGATION AXIALE PAR LE 2-METHYIMIDAZOLE. .	141

FIGURE V. 16 - REPRESENTATION GRAPHIQUE DE LA VARIATION DU COURANT DE PIC CATHODIQUE EN FONCTION DU CARRE DE LA VITESSE DE BALAYAGE DES DIFFERENTS COMPLEXES $C_1(Mn[(SALEN)]Cl)$, $C_2(Mn[(Cl)_2(SALEN)]Cl)$ ET $C_3(Mn[(CH_3O)_2(SALEN)]Cl)$	142
FIGURE V. 17 - VOLTAMOGRAMME DU COMPLEXE $Mn(SALEN)Cl$ ENREGISTRE SOUS ATMOSPHERE INERTE ET SOUS ATMOSPHERE D'OXYGENE.	143
FIGURE V. 18 - RAPPORTS ($i_{pc}, O_2/i_{pc}, N_2$) AVANT ET APRES ADDITION DE L'ANHYDRIDE BENZOÏQUE POUR LE COMPLEXE $Mn[(SALEN)]Cl$	145
FIGURE VI. 1 - EPOXYDATION BIOMIMETIQUE DES OLEFINES.	148
FIGURE VI. 2 - DETERMINATION DU POTENTIEL DU PIC DE REDUCTION	150
FIGURE VI. 3 - MECANISMES POSSIBLES DE TRANSFERT D'OXYGENE. (A) CONCERTE. (B) VIA LA FORMATION D'UN INTERMEDIAIRE RADICALAIRE. (C) VIA L'ESPECE MANGANOXYETANE.	155
FIGURE VI. 4 - MECANISME REACTIONNEL POSSIBLE CONDUISANT A LA FORMATION DU BENZALDEHYDE LORS DE L'EPOXY DATION ELECTRO CATALYTIQUE DU STILBENE.	157
FIGURE VI. 5 - ALLURES DE LA VARIATION DU RENDEMENT FARADIQUE EN FONCTION DU RENDEMENT CHIMIQUE DE LA REACTION D'EPOXY DATION RESPECTIVEMENT DU CIS ET DE TRANS STILBENE EN PRESENCE DES COMPLEXES $C_1(Mn[(SALEN)]Cl)$, $C_2(Mn[(Cl)_2(SALEN)]Cl)$ ET $C_3(Mn[(CH_3O)_2(SALEN)]Cl)$. TON : TURNOVER. R = RAPPORT MOLAIRES DES DEUX OXYDES DE STILBENES CIS/TRANS.	158
FIGURE VI. 6 - CHAINE DE CONJUGAISON IMPLIQUEE DANS LA STABILISATION DU COMPLEXE $Mn(SALEN)$	159

LISTE DES TABLEAUX

TABEAU I. 1 – STRUCTURES GENERALES DES PRINCIPAUX DERIVEES DES BASES DE SCHIFF.	14
TABEAU II. 1 -REDUCTEURS CHIMIQUES UTILISES EN CATALYSE BIOMIMETIQUES	69
TABEAU II. 2 -DIFFERENTS SUPPORTS MINERAUX UTILISES EN CATALYSE BIOMIMETIQUE.	73
TABEAU II. 3 -QUELQUES CATALYSEURS BIOMIMETIQUES IMMOBILISES SUR SUPPORTS ORGANIQUES	74
TABEAU IV. 1 - GROUPEMENT CHROMOPHORES COURAMMENT IDENTIFIES PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE.	103
TABEAU IV. 2 - PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES SYSTEMES ELECTROCHIMIQUES REVERSIBLE, QUASI REVERSIBLE ET IRREVERSIBLE.	107
TABEAU IV. 3 - STRUCTURES DE LIGANDS PROPOSES DEVELOPPES PAR TAYLOR POUR LA SYNTHESE DES COMPLEXES DE MANGANESE (II) PENTADENTES.	110
TABEAU IV. 4 - RENDEMENTS EN LIGANDS BASE DE SCHIFF TETRADENTES.....	114
TABEAU IV. 5 - RENDEMENTS EN COMPLEXES $Mn(III)$ -BASE DE SCHIFF TETRADENTES.	115
TABEAU V. 1 - DEPLACEMENTS CHIMIQUES ET MULTIPLICITES CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS LIGANDS	119
TABEAU V. 2 – BANDES CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS LIGANDS.....	122
TABEAU V. 3 - DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DU LIGAND H_2L_3	126
TABEAU V. 4 - PICS MOLECULAIRES CARACTERISTIQUES DES COMPLEXES $Mn(SALEN)$	127
TABEAU V. 5 - PICS ISOTOPIQUES CARACTERISTIQUES DES COMPLEXES $Mn(SALEN)Cl$	129
TABEAU V. 6 – PRINCIPALES CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES DES COMPLEXES $Mn(SALEN)Cl$	132
TABEAU V. 7 - RAPPORTS DES (i_{pa}/i_{pc}) AVANT ET APRES AJOUT 2-METHYLIMIDAZOLE.	138
TABEAU V. 8 - EVALUATION DE L'EFFICACITE CATALYTIQUE DES COMPLEXES $Mn(SALEN)$	144

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

PREMIERE PARTIE REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES COMPLEXES METALLIQUES

BASES DE SCHIFF POLY DENTEES ET LEURS APPLICATIONS.....	5
--	----------

CHAPITRE I SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPLEXES METALLIQUES.	6
---	----------

I.1 - GENERALITES.	7
I.1.1 - Qu'est-ce qu'un ligand.....	7
I.1.2 - Classification des ligands.....	7
I.1.3 - Site de coordination.....	7
I.1.4 - Hapticité.....	8
I.1.5 - Qu'est-ce qu'un complexe métallique ?.....	9
I.2 - BASES DE SCHIFF.....	10
I.2.1 - Synthèse des Bases de Schiff.....	11
I.2.2 - Facteurs influençant la formation de base de Schiff.	13
I.2.3 - Classification des Bases de Schiff.....	13
I.2.4 - Bases de Schiff mono dentées	15
I.2.5 - Bases de Schiff bidentées.....	16
- I.2.6 Bases de Schiff tridentées.....	18
I.2.7 - Bases de Schiff tétra dentées.....	19
I.2.8 - Bases de Schiff multi dentées	23
I.3 - PROPRIETES STRUCTURALES DES BASES DE SCHIFF	25
I.3.1 - Tautomérie	25
I.3.2 - Attaque nucléophile intramoléculaire	26
I.3.3 - Équilibres en solution.....	26
- I.3.4 Propriétés spectroscopiques	27
- I.4 SYNTHESE DES COMPLEXES METALLIQUES-BASES DE SCHIFF.	28
I.4.1 - Synthèse direct du ligand.....	28
I.4.2 - Synthèse par effet Template.....	29
I.4.3 - Réarrangement des hétérocycles.	30
I.5 - LES METALLO-SALENS.....	30
I.6 - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	32

CHAPITRE II LE BIOMEMITISME : DU CONCEPT AUX APPLICATIONS.....	46
---	-----------

- II.1 DEFINITIONS.....	47
II.2 - DECOUVERTE DU CYTOCHROME P450.....	47
II.2.1 - Caractérisation spectrale du cytochrome P 450.....	49

II.2.2 - Multiplicité des cytochromes P450s.	52
II.2.3 - Propriétés chimiques des cytochromes	54
II.2.4 - Cycle de mono oxygénation des substrats par les cytochromes P450	55
II.2.5 - Cycle court des cytochromes P450.	56
II.2.6 - Chaîne de transfert électronique	57
II.3 - SYSTEMES BIOMIMETIQUE MODELES DU CYTOCHROME P-450	61
II.3.1 - Synthèse des Porphyrines.	62
II.3.2 - Méthode de Rothmund.....	62
II.3.3 - Méthode d'Adler et Longo	62
II.3.4 - Méthode de Lindsey.....	63
II.3.5 - Métallation des porphyrines.....	64
II.3.6 - Modèles biomimétiques utilisant divers types d'oxydants.....	65
II.3.7 - Nature du complexe à oxygène actif.	67
II.3.8 - Système biomimétique utilisant oxygène moléculaire.	69
II.3.9 - Système biomimétique utilisant des complexes métallo porphyrines.....	70
II.4 - LA CATALYSE BIOMIMETIQUE SUPPORTEE.	70
II.4.1 - Les supports minéraux	71
II.4.2 - Les supports organiques.	73
- II.5 EN QUOI CONSISTE L'ELECTRO CATALYSE ?	75
II.5.1 - Électro catalyse hétérogène	75
II.5.2 - Électro catalyse homogène.....	76
II.6 - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	77

CHAPITRE III EPOXY DATION DU STILBENE 87

III.1 - INTRODUCTION.....	88
III.2 - EPOXYDATION CATALYTIQUE DU STILBENE	89
III.2.1 - En phase homogène.	90
III.2.2 - En phase hétérogène.	91
III.3 - EPOXYDATION ELECTRO-CATALYTIQUE DU STILBENE	92

DEUXIEME PARTIE ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REACTION D'EPOXYDATION

ELECTROCATALYTIQUE DU STILBENE. 98

CHAPITRE IV SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS 99

IV.1 - INTRODUCTION	100
IV.2 - TECHNIQUES D'ANALYSES	100
IV.2.1 - Rappel théorique	100
IV.2.2 - Résonance Magnétique Nucléaire du proton (R.M.N1H).	100
IV.2.3 - Spectroscopie de Masse (SM).....	101
IV.2.4 - Spectroscopie UV-visible (UV-vis).....	101

IV.2.5 - Spectroscopie infra rouge (IR).	103
IV.2.6 - Cristallographie.	104
IV.2.7 - Voltampérométrie cyclique.	105
IV.2.8 - Analyse par chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC).	108
IV.3 - METHODE GENERALE DE PREPARATION DES COMPLEXES METALLIQUES BASES DE SCHIFF TETRADENTES.	108
IV.3.1 - Synthèse des ligands bases de Schiff.	108
IV.3.2 - Synthèse des complexes bases de Schiff.	109
IV.3.3 - Méthode de Boucher.	112
IV.3.4 - Méthode de Köchi.	113
IV.4 - PREPARATION DES LIGANDS ET DES COMPLEXES DE MANGANESE(III)- BASE DE SCHIFF TETRADENTES.	114
IV.4.1 - Préparation des Ligands.	114
IV.4.2 - Synthèse des complexes.	114
CHAPITRE V - RESULTATS ET DISCUSSION	116
V.1 - INTRODUCTION	117
V.2 - CARACTERISATION DES LIGANDS.	117
V.2.1 - Analyse structurale par R.M. N du proton ¹ H.	117
V.2.2 - Analyse structurale par infrarouge.	120
V.2.3 - Analyse structurale par UV-visible.	123
V.2.4 - Analyse par diffraction des rayons X du ligand H2L3.	125
V.3 - CARACTERISATION DES CATALYSEURS	127
V.3.1 - Caractérisation par spectroscopie de Masse.	127
V.3.2 - Caractérisation électrochimique des complexes.	129
V.3.3 - Etude électro catalytique.	134
V.3.4 - Etude de l'effet d'addition du 2-methylimidazole sous atmosphère d'azote.	138
V.3.5 - Effet de l'addition du 2-methylimidazole sous atmosphère d'oxygène.	143
V.3.6 - Effet de l'addition de l'anhydride benzoïque.	144
CHAPITRE VI EPOXYDATION ELECTROLYTIQUE.....	147
VI.1 - INTRODUCTION	148
VI.1.1 - Rendement chimique (Y).	149
VI.1.2 - Rendement faradique (η_f).	149
VI.1.3 - Nombre de cycles catalytiques (TON, Turnover Number).	150
VI.2 - OXYDATION ELECTRO-CATALYTIC PREPARATIVE.	150
VI.3 - ANALYSE QUANTITATIVE DES PRODUITS REACTIONNELS	152
VI.4 - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	160
CONCLUSION GENERALE.....	170
ANNEXES	173

.....

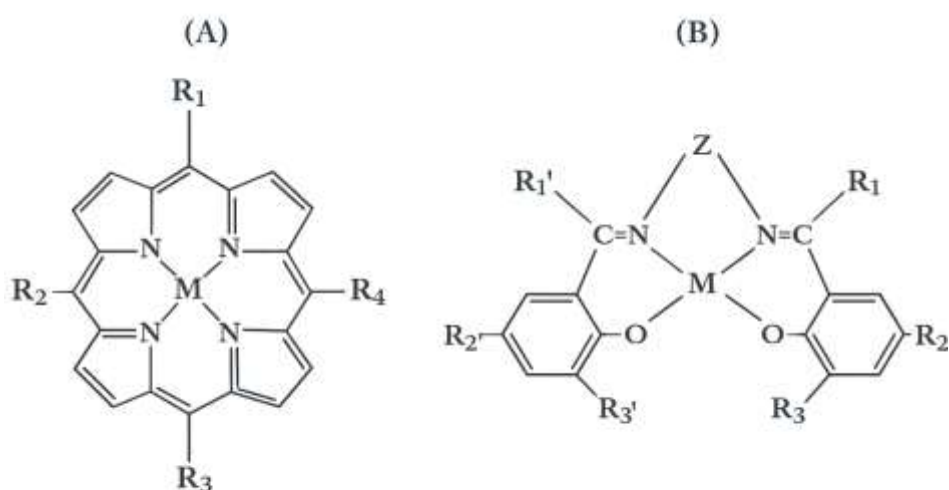
Introduction générale

.....

INTRODUCTION GENERALE

L'époxydation des oléfines constitue une transformation chimique majeure, tant sur le plan fondamental qu'industriel, en raison de son rôle déterminant dans l'accès à une large gamme de composés fins et d'intermédiaires à forte valeur ajoutée, tels que les époxydes aromatiques et aliphatiques ainsi que les diols vicinaux. L'époxydation des oléfines catalysée par des complexes métalliques est une approche bioinspirée particulièrement attractive pour approfondir la compréhension mécanistique et améliorer les performances catalytiques.

À cet égard, la catalyse biomimétique occupe une position privilégiée, puisqu'elle s'inspire des mécanismes d'oxydation des systèmes enzymatiques naturels afin de reproduire l'efficacité des systèmes biologiques dans l'activation contrôlée des oxydants, tout en permettant le développement de procédés catalytiques plus performants, sélectifs et respectueux de l'environnement. Au cours des dernières années, de nombreux travaux de recherche se sont orientés vers la synthèse et la caractérisation de complexes de type métallo porphyrines **(A)** et métallo salens **(B)** dont les structures générales sont présentées ci-dessous.



Les métalloporphyrines et les métallo salens illustrent deux approches complémentaires de la catalyse moléculaire. Tandis que les métallo porphyrines, grâce à leur macrocycle plan et rigide, assurent une stabilisation optimale du métal central et une sélectivité remarquable. Les métallo salens se distinguent par leur flexibilité et leur modularité, permettant d'adapter finement le site actif aux substrats et aux exigences catalytiques. Cette dualité entre rigidité et adaptabilité souligne la richesse structurale de ces systèmes et leur potentiel dans le développement de procédés catalytiques performants et sélectifs.

L'époxydation homogène des deux isomères géométriques du stilbène catalysée par les complexes Mn(salen) représente un système modèle de premier plan pour l'analyse approfondie des mécanismes d'oxydation, la comparaison des performances catalytiques et l'optimisation de catalyseurs oxydants sélectifs. Cependant, cette réaction demeure confrontée à des limitations significatives, notamment la formation prédominante de benzaldéhyde et l'absence de stéréosélectivité marquée. Ces contraintes sont généralement imputées à des phénomènes de désactivation catalytique liés à la formation d'espèces intermédiaires inactives de type « dimère-oxo ».

Dans cette optique, le confinement du catalyseur au sein de supports solides adaptés et le recours à des approches électrochimiques apparaissent comme des stratégies pertinentes pour améliorer à la fois l'activité catalytique et le contrôle stéréochimique.

Par ailleurs, la nécessité d'une activation chimique préalable de l'oxygène moléculaire constitue un désavantage par rapport à une époxydation directe par voie électrochimique, laquelle exploite efficacement les transferts électroniques impliquant l'ion métallique et offre des perspectives prometteuses pour une activation contrôlée de l'oxygène.

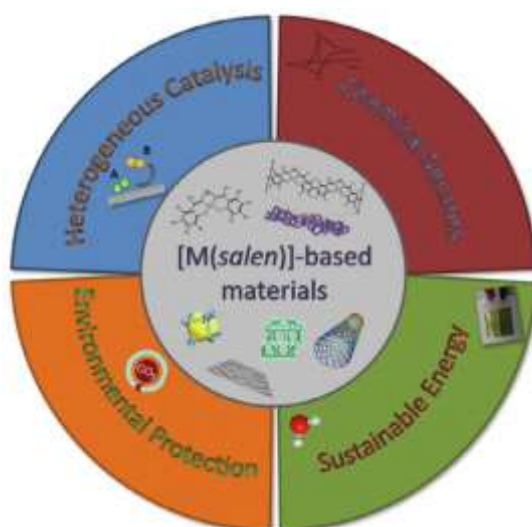
C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse. Il s'agit de l'étude de la réaction d'époxydation électrolytique en phase homogène des deux isomères (**Z** et **E**) du stilbène électro catalysée par des complexes de Manganèse bases Schiff tétra dentés différemment substitués par des groupements électro donneurs et électroattracteurs d'électrons sous action de l'oxygène moléculaire. Ce manuscrit est structuré en deux parties.

La première partie de ce travail est consacrée à une revue de la littérature portant sur les complexes métalliques à bases de Schiff poly dentées et leurs applications. Elle est structurée en trois chapitres. Le premier traite de la synthèse et de la caractérisation des complexes métalliques. Le second est focalisé sur le biomimétisme, présentant une étude bibliographique des systèmes catalytiques biologiques ainsi que de leurs modèles synthétiques. Le troisième sera consacré aux récents travaux sur l'époxydation du Stilbène en phase homogène et hétérogène.

La deuxième partie est dévouée à l'étude expérimentale de la réaction d'époxydation électrocatalytique du stilbène. Elle comprend trois chapitres : le premier concerne la synthèse et caractérisation des catalyseurs suivie d'un deuxième et troisième chapitre qui se focalisent respectivement sur l'application des résultats de l'analyse structurale des catalyseurs et leur application à l'époxydation électrolytique des deux isomères géométriques du Stilbène en phase homogène.

PREMIÈRE PARTIE

Revue bibliographique sur les complexes métalliques bases de schiff poly dentées et leurs applications.



Chapitre I

Synthèse et Caractérisation des Complexes Métalliques.

.

I.1 - GENERALITES.

I.1.1 - Qu'est-ce qu'un ligand

On appelle ligand toute entité chimique susceptible de se coordonner à un ion métallique de transition. Il peut s'agir d'un atome, d'une molécule ou d'un ion. Seuls les autres métaux de transition ne peuvent pas être considérés comme des ligands ; on préférera parler de dimère de métal de transition.

I.1.2 - Classification des ligands

On distingue essentiellement deux grandes catégories de ligands. Les ligands de type **L**, qui se coordonnent au métal en lui fournissant une paire d'électrons, et les ligands de type **X**, qui ne contribuent qu'un seul électron à la liaison métal–ligand. Les ligands **L** regroupent notamment les bases de Lewis. Parmi ces ligands figurent les amines, les phosphines, l'eau et le monoxyde de carbone. Dans le cas des complexes à ligands éthyléniques, la coordination au métal est assurée par les deux électrons de la liaison π de l'éthylène ; il s'agit alors d'un doublet engagé dans une liaison covalente et non d'un doublet libre, comme pour les bases de Lewis classiques. Par ailleurs, dans certaines situations particulières, la paire d'électrons impliquée dans la coordination peut provenir d'une liaison σ , comme observé pour les liaisons Si–Cl, Si–H, voire dans la molécule de dihydrogène (H_2).

I.1.3 - Site de coordination

Dans le cas de ligands tels que les phosphines, les amines ou le monoxyde de carbone, le ligand se lie au métal par l'intermédiaire d'un seul atome appelé « site de coordination » en formant un ligand mono denté tel qu'il montré sur le schéma suivant.

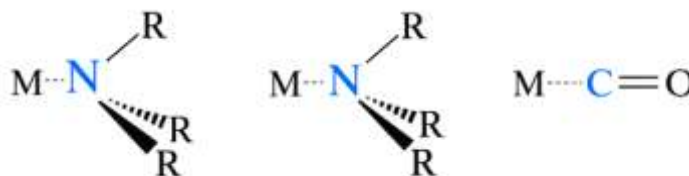


Figure I. 1 - Exemple de ligands mono dentés.

Il peut y avoir plusieurs sites de coordination sur un même ligand. Par exemple l'éthylène diamine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ peut se lier à un métal par les deux atomes d'azote. On parle dans ce cas de ligand « bidenté » pour signifier qu'il possède deux sites de coordination distincts tel qu'il est illustré sur le schéma simplifié présenté ci-dessous.

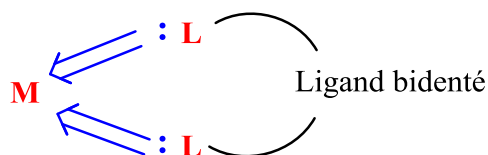


Figure I. 2 - Denticité d'un ligand (L)

Il existe de même des ligands tridentés, tétra dentés et hexa denté comme le montre les exemples présentés ci-dessous.

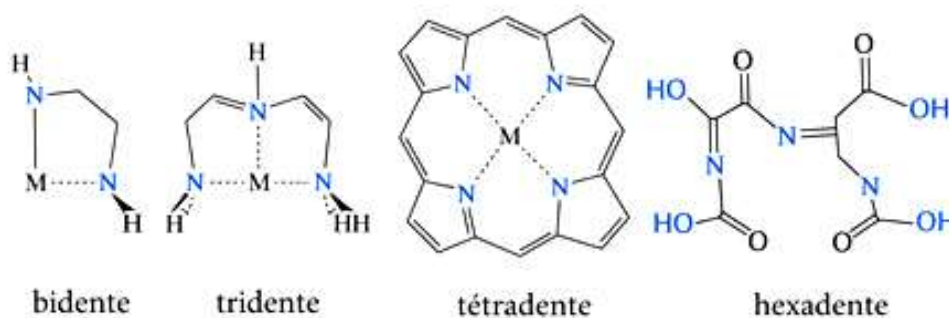


Figure I. 3 - Exemple de ligands poly dentés.

I.1.4 - Haptacité

L'éthylène, ainsi que de nombreuses molécules insaturées, peut se coordonner à un métal de transition. C'est alors la liaison (Π) de l'éthylène (ou éthène) qui interagit avec le métal ; le site de coordination implique ainsi plusieurs atomes. On utilise alors la notion d'haptacité (notée η) du ligand qui indique le nombre d'atomes dans la sphère de coordination du métal. Ainsi, l'éthylène est un ligand η^2 ; dans le chrome-dibenzène, le ligand benzène est η^6 ... etc. Certains ligands présentent une haptacité variable tel que le montre l'exemple présenté ci-dessous.

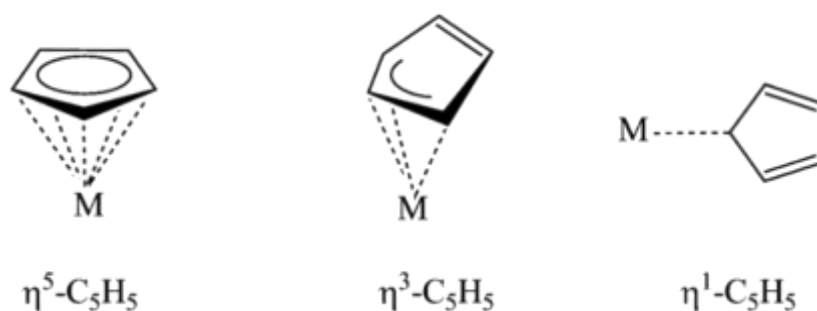


Figure I. 4 - Modes de coordination du ligand cyclopentadiényle (C_5H_5) avec un métal (M)

I.1.5 - Qu'est-ce qu'un complexe métallique ?

On désigne par **complexe** une entité chimique résultant de l'association d'un cation métallique avec des molécules ou des ions capables de céder un doublet électronique au profit du centre métallique. En chimie de coordination, la structure d'un complexe métallique est caractérisée par le **nombre de coordination**, qui correspond au nombre d'atomes donneurs directement liés au métal. Dans le cas des complexes des métaux de transition, le centre métallique (M) est entouré d'entités appelées **ligands**, conduisant à des espèces de type $M(Lig)_n$. La nature de la liaison métal–ligand peut être décrite, selon le modèle de Lewis, de deux manières. Soit le ligand fournit un doublet électronique à une orbitale vacante du métal, établissant ainsi une **liaison de coordination (ou dative)**. Soit chaque partenaire contribue par un électron à la formation de la liaison, correspondant à une **liaison covalente**, comme est illustré ci-dessous.

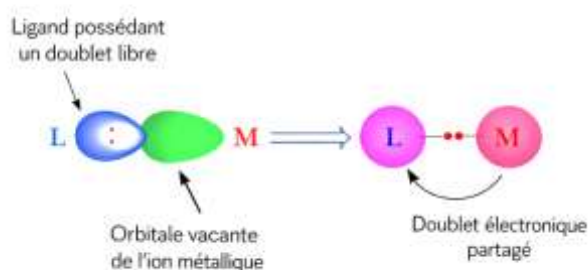


Figure I. 5 - Formation d'un complexe selon l'approche de Lewis

I.2 - BASES DE SCHIFF

On appelle Base de Schiff tout composé organique contenant un groupement fonctionnel imine $>\text{C}=\text{N}$ (ou azométhine). Les premières synthèses de ces ligands furent initiées par Hugo Schiff en 1864 [1]. Ces composés sont obtenus par la réaction de condensation d'une amine primaire avec un aldéhyde ou une cétone.

De point de vue structurale, une base de Schiff est un analogue d'un aldéhyde ou d'une cétone où le groupement carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) est substitué par celui de l'imine ($>\text{C}=\text{N}$) comme est présenté ci-dessous.

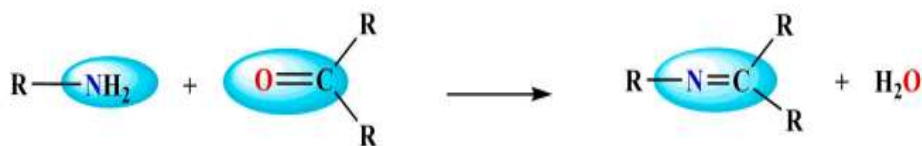


Figure I. 6 - Schéma général de Synthèse d'une base de Schiff.

Les bases de Schiff forment une classe importante de composés organiques. Celle-ci relève de deux aspects essentiels à savoir la simplicité de leur préparation et la diversité de leurs applications. La synthèse asymétrique impliquant des complexes métalliques à bases de Schiff est l'une des applications intéressantes en catalyse Biomimétique[2].

Des études biologiques sur ces ligands montrent qu'ils ont un effet remarquable sur la prolifération cellulaire cytotatiques ou cytotoxiques et ce par l'action du groupement azométhine permettant la formation de liaisons hydrogène avec les centres actifs des constituants cellulaires.

Il a été constaté également que ces composés présentent des activités antifongiques, antibactériens, anti-malaria, antipaludiques, anti-inflammatoires et antiviraux. Quelques structures de bases de Schiff naturelles et synthétiques sont présentées ci-dessous:

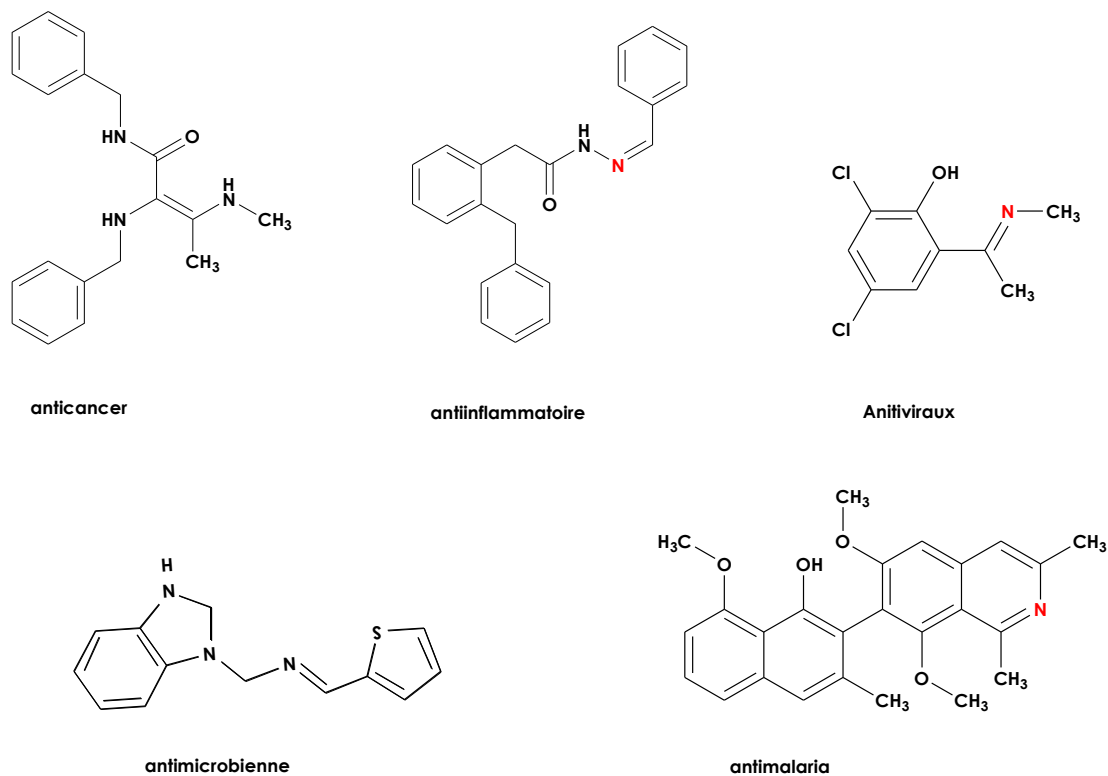


Figure I. 7 - Exemples de Bases de Schiff biologiquement actives[3].

Au-delà de ces diverses activités, les bases de Schiff sont également utilisées comme intermédiaires réactionnels en synthèse organique, colorants, pigments et stabilisateurs de polymères[4].

I.2.1 - Synthèse des Bases de Schiff.

Depuis l'obtention des premières imines par Schiff, diverses méthodes de préparation ont été étudiées. La méthode classique consistait en la condensation d'un composé carbonyle avec une amine sous une distillation azéotropique. L'eau formée au cours de cette réaction est éliminée par deux méthodes à savoir ; l'utilisation des tamis moléculaires [5] ou des agents déshydratants [6].

La synthèse d'une base de Schiff peut être réalisée en milieu acide ou basique. Le mécanisme mis en jeu en milieu basique est illustré ci-après.

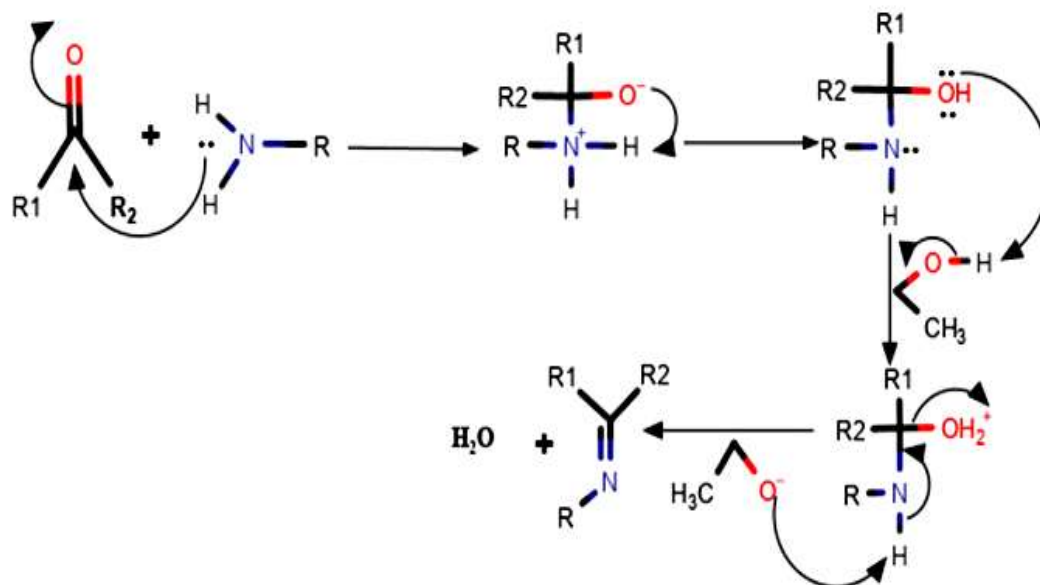


Figure I. 8 -Mécanisme réactionnel de synthèse d'une base de Schiff en milieu basique

Dans ce cas une attaque nucléophile de l'amine sur le groupement carbonyle génère le groupement hémi-aminal, et qui se déshydrate en conduisant ainsi à la formation de la fonction imine[7].

En revanche, le mécanisme réactionnel de synthèse d'une base de Schiff en milieu acide est présenté ci-dessous.

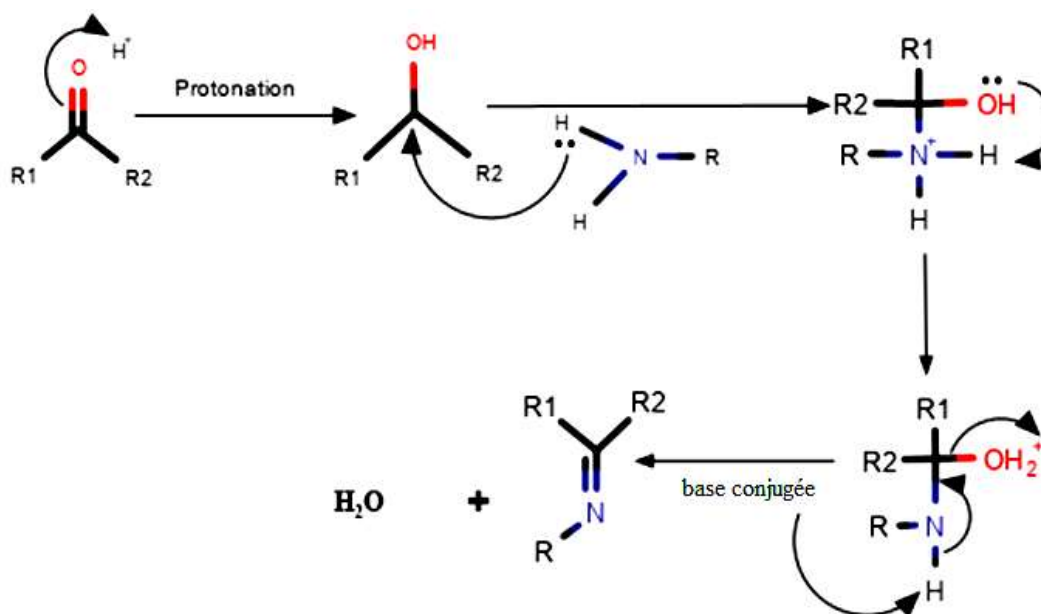


Figure I. 9 -Mécanisme réactionnel de synthèse d'une base de Schiff en milieu acide[8].

Cette voie permettrait d'activer d'une part le groupement carbonyle aldéhydique et de catalyser l'attaque nucléophile par les amines. Et de favoriser d'autre part l'élimination de l'eau. Il convient de noter que l'efficacité catalytique est directement influencée par le degré d'électrophilie des fonctions carbonyles ainsi qu'au caractère nucléophile des fonctions amines.

I.2.2 - Facteurs influençant la formation de base de Schiff.

La formation des bases de Schiff est influencée par plusieurs paramètres réactionnels déterminants, notamment la nature de la catalyse mise en œuvre. La catalyse acide contribue à l'activation du groupement carbonyle en renforçant son caractère électrophile, tandis que la catalyse basique accroît la nucléophilie de l'amine, favorisant ainsi l'étape initiale d'attaque nucléophile.

Le milieu réactionnel joue également un rôle essentiel. Les solvants polaires protiques, en particulier les alcools, sont fréquemment utilisés en raison de leur capacité à stabiliser les intermédiaires réactionnels. Néanmoins, le choix du solvant demeure étroitement conditionné par la solubilité des réactifs utilisés.

Par ailleurs, la présence de groupements électroattracteurs sur l'un des réactifs renforce la réactivité du système vis-à-vis de l'attaque nucléophile, entraînant ainsi une augmentation de la vitesse de formation de la base de Schiff.

I.2.3 - Classification des Bases de Schiff

Les bases de Schiff sont classées selon deux principaux critères à savoir la denticité et la nature des atomes donneurs. L'oxygène, l'azote, le soufre et le phosphore sont les atomes donneurs communément étudiés en chimie de coordination de ces ligands.

Les bases de Schiff peuvent être mono, bi, tri, tétra, penta ou polydentées. Parmi les principaux dérivés des bases de Schiff figurent les

hydrazones, les thiosemicarbazones, les semi carbazones ainsi que les composés hétérocycliques dont les structures générales sont données dans le tableau suivant.

Tableau I. 1 – Structures générales des principaux dérivées des bases de Schiff.

Type de ligand	Structure générale	Exemple	Ref.
Salen			[9]
Salophen			
Hydrazone			[10]
Semicarbazone			[11]
Thiosemicarbazone			[12]
Hétérocycles			[13]

→ région hétérocyclique
 → région non-hétérocyclique

I.2.4 - Bases de Schiff mono dentées

Peu de travaux sur la préparation de ces ligands et de leurs complexes correspondants ont été rapportés dans la littérature. L'exemple que l'on peut citer en l'occurrence est celui du complexe de palladium préparé à partir du ligand monodenté ($C_6H_5CH=NCH_3$) dont la structure est présentée ci-dessous.

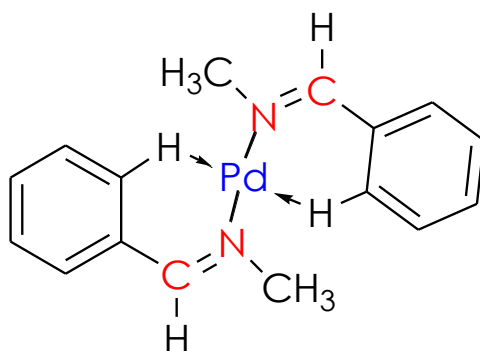


Figure I. 10 - Complexe de Palladium base de Schiff mono dentée[14] .

Il convient de souligner que la denticité d'un ligand n'est pas seulement une propriété intrinsèque, mais dépend également de la géométrie relative de ses sites donneurs et de leur capacité à se lier simultanément à un ion métallique comme le montre l'exemple présenté ci-dessous [15].

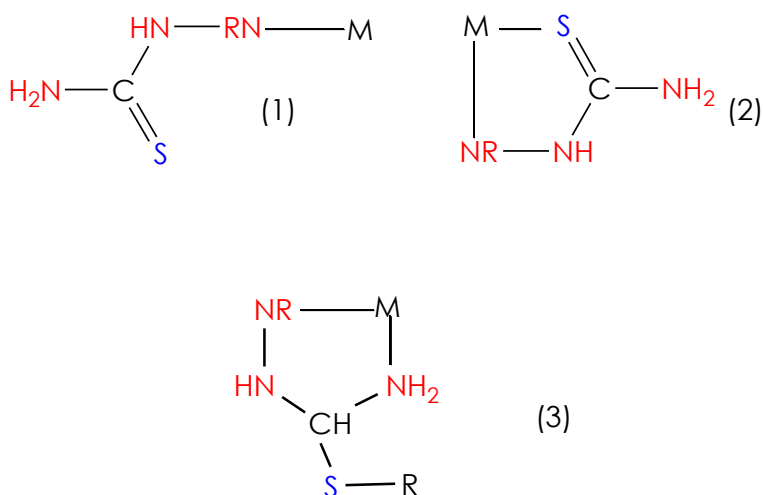


Figure I. 11 -Influence de la configuration géométrique sur la denticité d'un ligand.

I.2.5 - Bases de Schiff bidentées

I.2.5.1 Donneurs de type NN et NO

Les bases de Schiff possédant de donneurs de type (NN) peuvent être préparées selon deux différentes méthodes. La première consiste en la réaction de condensation de dialdéhydes ou dicétones avec une amine dans un rapport molaire de **1 : 2**. La deuxième méthode implique la réaction d'une dérivée diamine avec un aldéhyde ou une cétone dans un rapport molaire **1 : 2** [15]. Quant aux bases de Schiff possédant de donneurs de type (NO), elles sont obtenues par la réaction de condensation d'une monoamine avec un dérivé salicylaldehyde ou de l'ortho hydroxy acétophénone dans un rapport équimolaire[16]. Plusieurs bases de Schiff bidentés de type NO ayant pour structure générale celle illustrée sur la figure 1.6 ont été décrites dans la littérature[17].

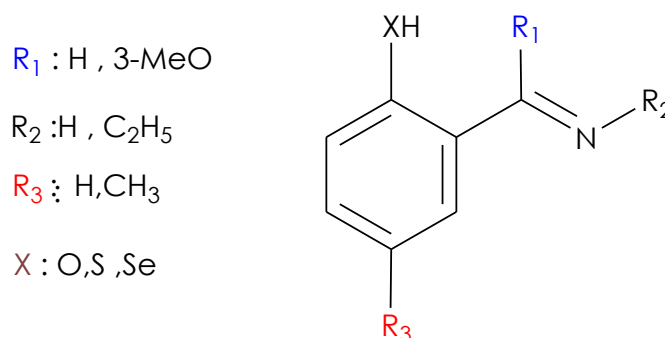


Figure I. 12 -Base de Schiff de type (NX)

Notons que les complexes à base de Schiff bidentés dont l'état d'oxydation du centre métallique est (+II) sont souvent stables et adoptent des géométries variables selon la nature des substituants **X**, **R₁**, **R₂** et **R₃** [18].

I.2.5.2 Donneurs de type NS (ou Se)

Les ligands bidentés comportant des atomes donneurs N,S (ou N,Se) sont généralement obtenus par la réaction de condensation entre des dérivés de la 2-formyl-thio- (ou sélénio-)phénol et une monoamine [20]. Ils peuvent également

être synthétisés à partir de thio- (ou séléno-) aldéhydes hétérocycliques. Ces ligands conduisent fréquemment à la formation de complexes présentant une géométrie tétraédrique, comme l'illustre l'exemple du complexe de palladium montré ci-après.

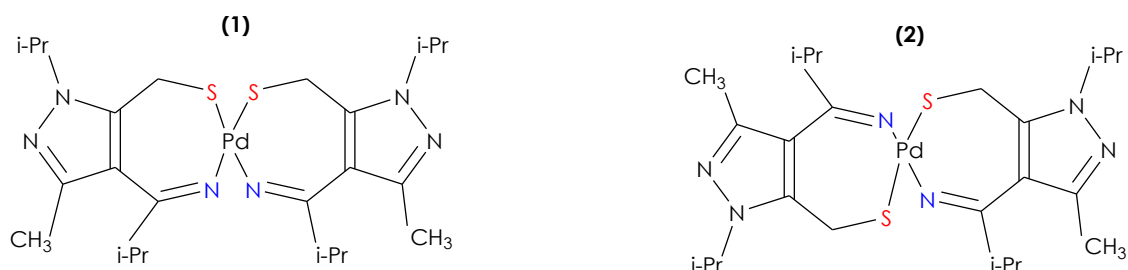


Figure I. 13 - Complexes de palladium à bases de Schiff dérivés des Thio-aldéhydes hétérocycliques (X = S, Se ; M = Pd).

Dans ces complexes, le palladium adopte très majoritairement une géométrie carrée plane impliquant deux atomes de soufre et deux atomes d'azote. Les études ont montré que la configuration géométrique cis **(1)** est thermodynamiquement plus stable que l'isomère trans **(2)**. Néanmoins, un encombrement stérique autour de l'atome d'azote favoriserait la formation de l'isomère trans **(2)**[19].

I.2.5.3 Donneurs de type NP

L'exemple que l'on peut citer dans ce cas est celui des iminophosphines dont la structure est présentée ci-dessous.

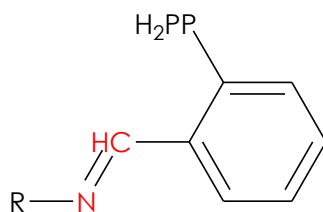


Figure I. 14 -Bases de Schiff Bidentées

Ces ligands établissent des complexes stables avec la majorité des ions métalliques [20], lesquels se caractérisent par une forte affinité pour l'oxygène

moléculaire. Cette propriété est exploitée dans les réactions d'oxydation des oléfines [21].

I.2.6 - Bases de Schiff tridentées

I.2.6.1 Donneurs de type NO

Les ligands tridentés de type NO peuvent être préparés selon deux méthodes. La première consiste en la réaction de mono condensation d'une fonction carbonyle avec une diamine. La base de Schiff résultante est appelée «demi-unité» [22]. Quelques exemples de ligands tridentés sont présentés sur la figure suivante :

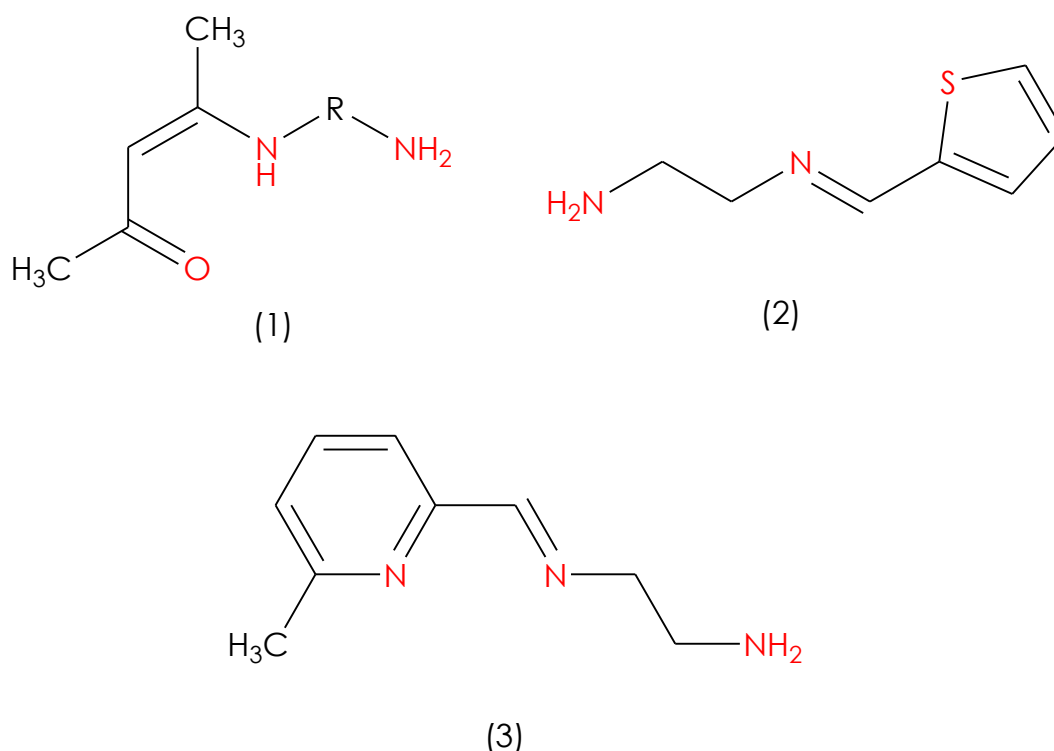


Figure I. 15 -Ligands tridents de type NNS, NNN et NNO[23]

Une deuxième méthode consiste en l'hydrolyse partielle des bases de Schiff tétra dentées. Ces demi-unités tridentés peuvent servir comme précurseurs

pour la préparation des bases de Schiff tétra dentées selon le chemin réactionnel montré ci-dessous.

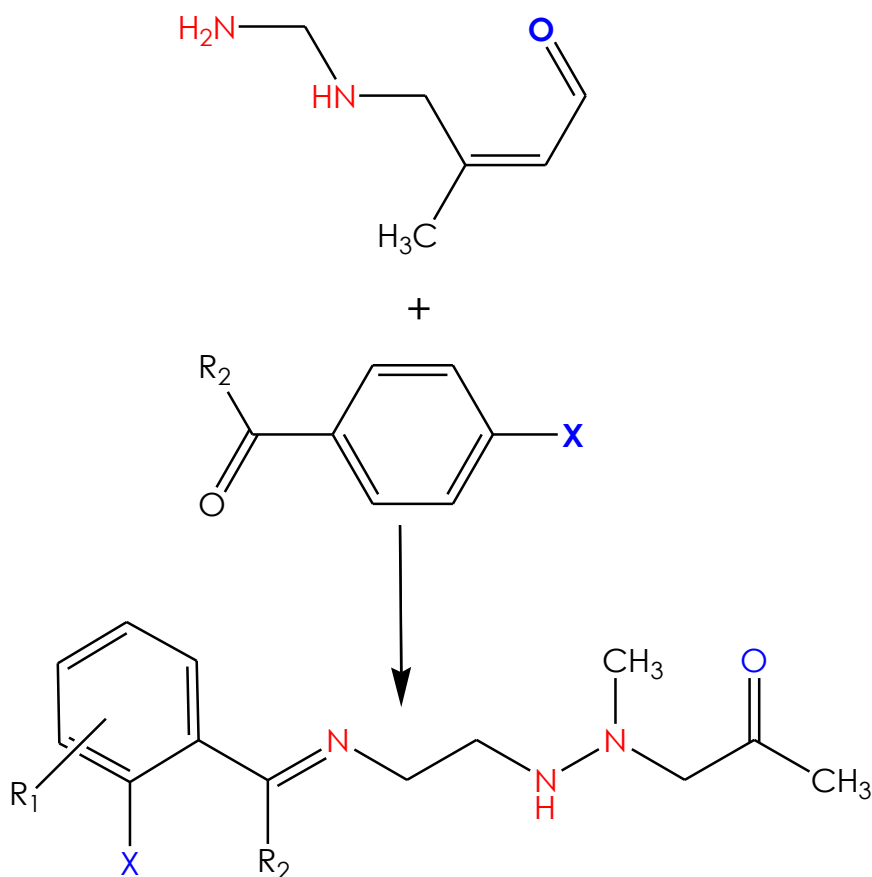


Figure I. 16 -Synthèse d'une base de Schiff tétra dentée asymétrique à partir d'un ligand tridenté(X=O, S et Se)[24].

La synthèse de ces ligands, suivant la réaction décrite précédemment, est fortement dépendante de la nature des substituants X et R₂ . Il a notamment été établi que la présence d'un hydrogène acide en position X favorise la formation de la base, tandis que l'introduction d'un substituant volumineux et/ou électro donneur exerce un effet défavorable sur cette réaction.

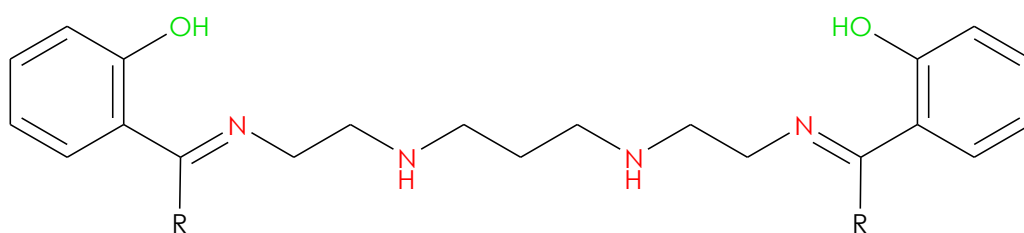
I.2.7 - Bases de Schiff tétra dentées

Ces ligands se présentent en trois classes différentes à savoir asymétriques, symétriques et chiraux.

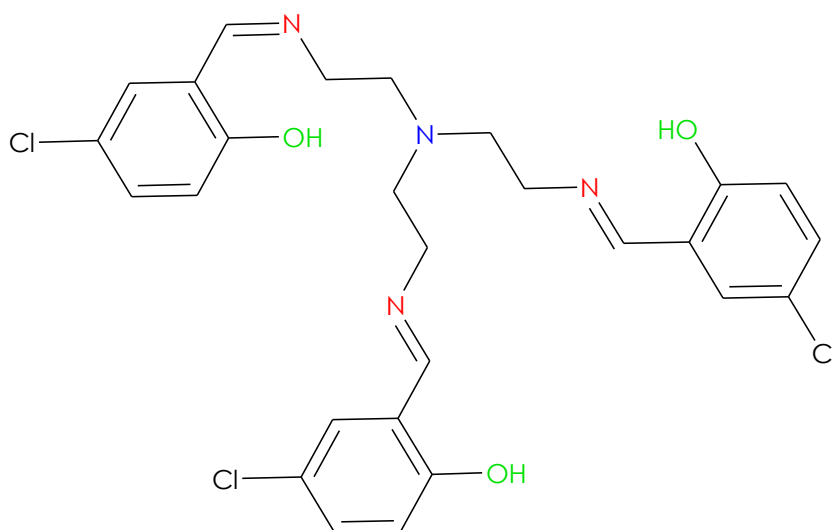
I.2.7.1 Asymétriques

Les dérivées des bases de Schiff tridentées résultant de la réaction de mono condensation des diamines (demi-unités) avec les diacétones sont d'excellents synthons pour la préparation des bases de Schiff tétradentées asymétriques.

Quelques structures de ligands tétradentés asymétriques sont montrées sur la figure donnée ci-dessous.



Base de Schiff hexadentées



Base de Schiff heptadentées

Figure I. 17 - Bases de Schiff tétra dentées asymétriques.

Ces ligands tri anioniques se caractérisent par leur pouvoir stabilisant important vis-à-vis les ions métalliques possédant des états d'oxydations élevés.

I.2.7.2 Symétriques

Les bases de Schiff symétriques de type NO ont été largement étudiées en chimie de coordination ; en particulier les deux ligands **acen** (N,N'-éthylènes(acétylacétoneimine), et **salen** (N,N'-éthylènes(éthylènes) dont les structures sont représentées ci-dessous :

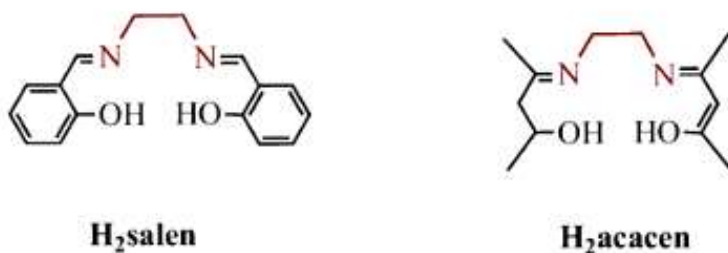


Figure I. 18 -Ligand de type NO symétriques [25]

Le mot « salen » est une abréviation communément utilisé pour désigner une famille de composés bisimine ayant une structure dérivée de la N,N'-bis (salicylaldéhyde)éthylènediimine. C'est grâce aux travaux pionniers de Jacobsen et al. en 1990 sur l'époxy dation catalytique énantioselective des oléfines impliquant des complexes de Mn(salen) chiraux que les ligands salen ont attirés l'attention des chercheurs. La structure du catalyseur est présentée ci-dessous:



Figure I. 19 -catalyseur de Jacobsen[26]

Dans ce complexe, la flexibilité relative des ligands salen, résultant de la délocalisation des électrons (π), permettrait d'avoir différentes conformations (**A-C**) suivant la nature du centre métallique, son degré d'oxydation et /ou la voluminosité des substituants (**R**) équatoriaux ou axiaux tel qu'il est montré sur le schéma présenté ci-dessous

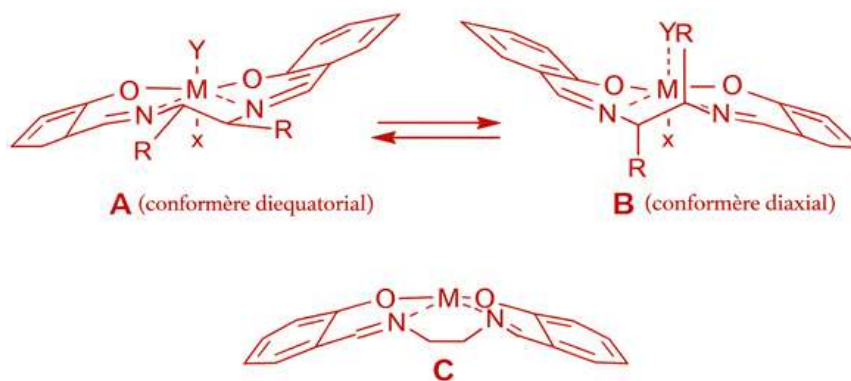


Figure I. 20 - Possibles conformations du complexe Mn(salen).

A noter que la nature et la taille du ligand (Y ou X) dans ce cas ont une grande influence sur la stabilité des complexes Mn (Salen). Différents complexes Mn(salen) différemment substitués ont été préparés et utilisés comme catalyseurs dans des réactions d'importance industrielles telles que la cyclopropanation du styrène, l'aziridination des oléfines et la cyclo addition asymétrique Diels-Alder.

Les bases de Schiff tétra dentées chirales peuvent être préparées à partir de deux dérivées salicylaldehydes ou une combinaison d'un salicylaldehyde et de l'acétylacétone différemment substitués[27]. La réaction mise en jeu consiste à préparer dans un premier temps la demi-unité ligand chirale (1). Ceci est utilisée dans un deuxième temps comme intermédiaire réactionnel pour la préparation de la base de Schiff asymétrique désirée (2) tel qu'il le montre l'exemple donné ci-après.

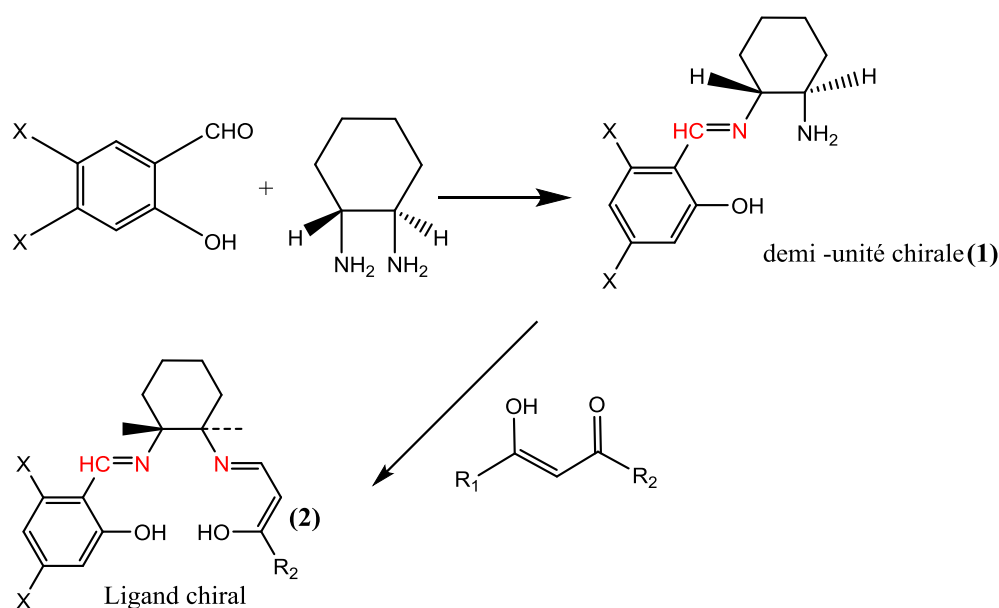


Figure I. 21 - Préparation d'une base de Schiff tétra dentées chirales (X = t-Bu).

Ces ligands forment généralement des complexes stables avec la plupart des métaux de transition. Ils sont toutefois insolubles dans l'eau ; cette limitation peut être levée par l'introduction d'un groupement ionique ou lipophile au sein de la structure du ligand précurseur [28].

I.2.8 - Bases de Schiff multi dentées

La synthèse relativement simple des ligands multi dentés à bases de Schiff et leur aptitude à former des complexes avec la majorité des métaux sont deux aspects caractéristiques de ces chélates. Grâce au développement des techniques d'analyses structurales, la chimie de coordination de ces composés organiques a fait l'objet d'une multitude de travaux de recherches. Des études cristallographiques en la matière ont montré par exemple que les ions métalliques Nickel(II), zinc(II) et cobalt (II) forment des complexes penta coordonnés avec une géométrie bipyramidale trigonale distordue tel qu'il est montré ci-dessous.

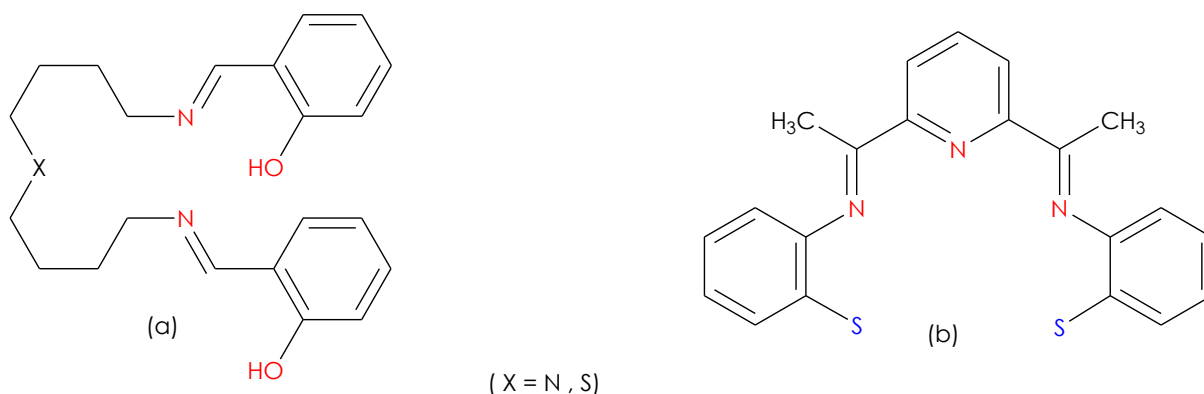


Figure I. 22 - Exemples de ligands bases de Schiff pentadentés

Il a été démontré qu'en présence des ions métalliques Fe(III) et Co(III) le ligand pentadenté (a) forme des complexes hexacoordonnés par la fixation d'un ligand axial comme le 1-méthyl-imidazole ou le chlore sur le centre métallique. Quelques exemples structures de bases de Schiff multidentées sont présentés ci-dessous.

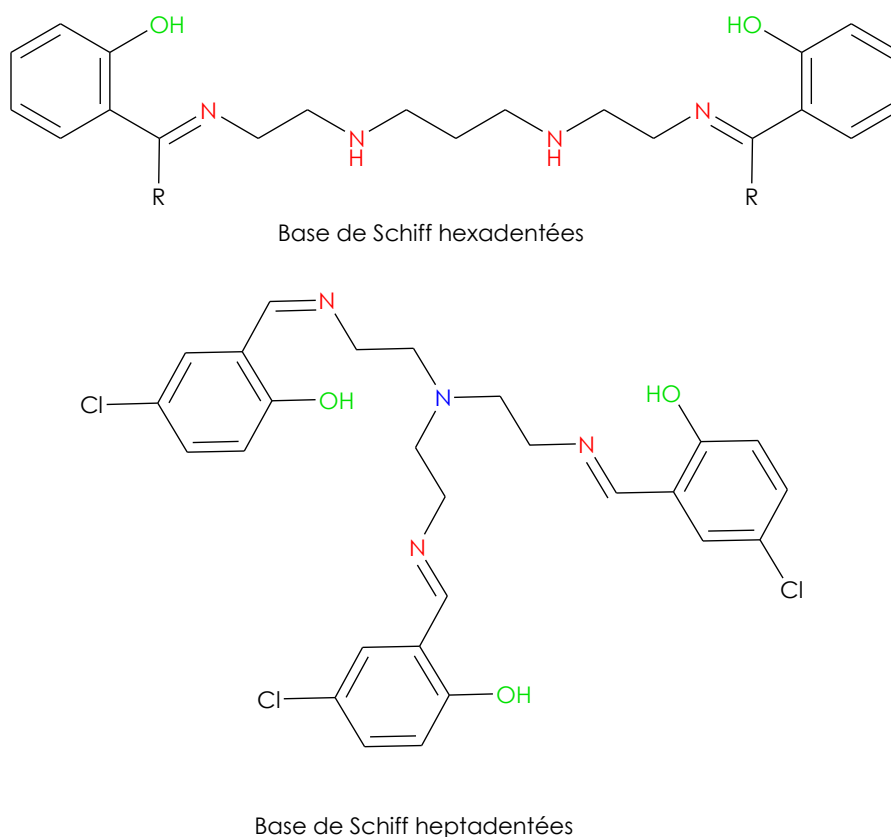


Figure I. 23 -Exemples de Bases de Schiff multi dentées[29]

I.3 - PROPRIETES STRUCTURALES DES BASES DE SCHIFF

I.3.1 - Tautomérie

Les bases de Schiff peuvent présenter des tautoméries à l'état solide et en solution. Ceci dépend de la liaison hydrogène intramoléculaire. En solution, par exemple, les solutions donnent souvent lieu à des équilibres tautomériques dont la forme énol-imine est la prédominante ; comme est montré sur la figure suivante :

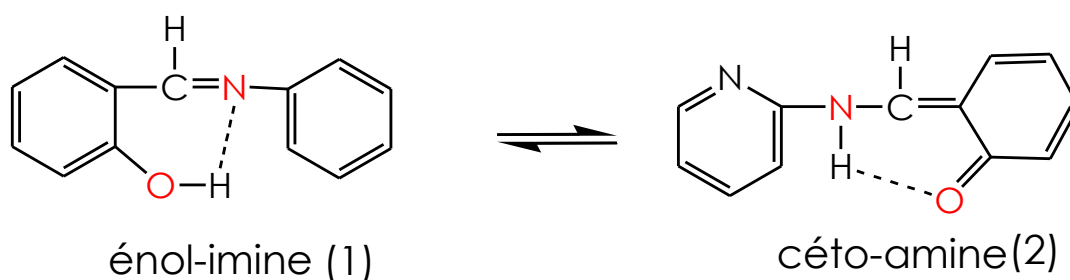


Figure I. 24 - Equilibre tautomérique enol-imine et ceto-amine en solution[30]

Dans ce cas, le déplacement de l'équilibre est fortement dépendant de la nature du solvant. Les solvants protoniques à constante diélectrique élevée favorisent la forme quinonoïde (2). Par ailleurs, des études cristallographiques consacrées à ces équilibres ont montré qu'à l'état solide, la transformation du tautomère phénol-imine en forme céto-amine s'accompagne d'un allongement de la liaison C=N au détriment du raccourcissement de la liaison (C-O). Ceci a été imputée à la prédominance de la forme quinonoïde. Des caractères similaires ont été observés avec les bases de Schiff contenant du soufre tel qu'il est montré ci-dessous.

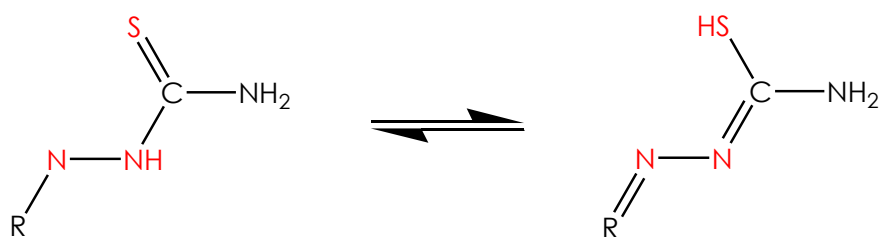


Figure I. 25 - Equilibre tautomérique thiol-Thione des thiosemicarbazones.

I.3.2 - Attaque nucléophile intramoléculaire

L'atome du carbone du groupement thione porte partiellement une charge positive, ce qui le rend assujéti à une attaque nucléophile. Les bases de Schiff dérivées des attaque nucléophile ou amines possédant d'autres groupements nucléophiles (-SH ou -NH par exemple), pourraient subir une attaque nucléophile intramoléculaire conduisant à une isomérisation comme le montre l'exemple donné ci-dessous.

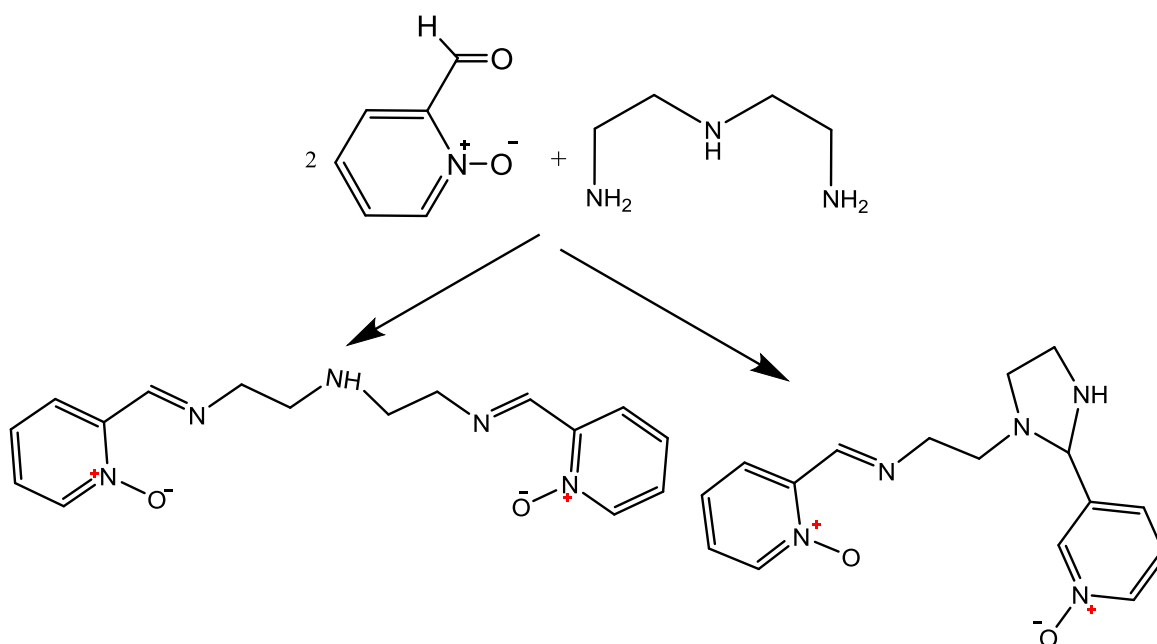


Figure I. 26 - Isomérisation du ligand résultant d'une attaque nucléophile intramoléculaire[31]

I.3.3 - Équilibres en solution

L'étude de ces équilibres est peu fréquente à cause de l'insolubilité de ces ligands dans l'eau, qui est le solvant couramment utilisé pour la détermination des constantes de stabilité. Quelques études potentiométriques en l'occurrence sur les ligands tétra dentés de type **NNOO** ont été réalisées dans des milieux hydro-organiques à savoir le Dioxine-eau et le DMSO-eau.

Ces études ont montré que ces ligands sont des acides diprotiques faibles ($pK \approx 9-11$) et que leur stabilité dépend du pH et de la nature du groupement pontant (**Z**) comme le montre les équilibres illustrés sur la figure suivante :

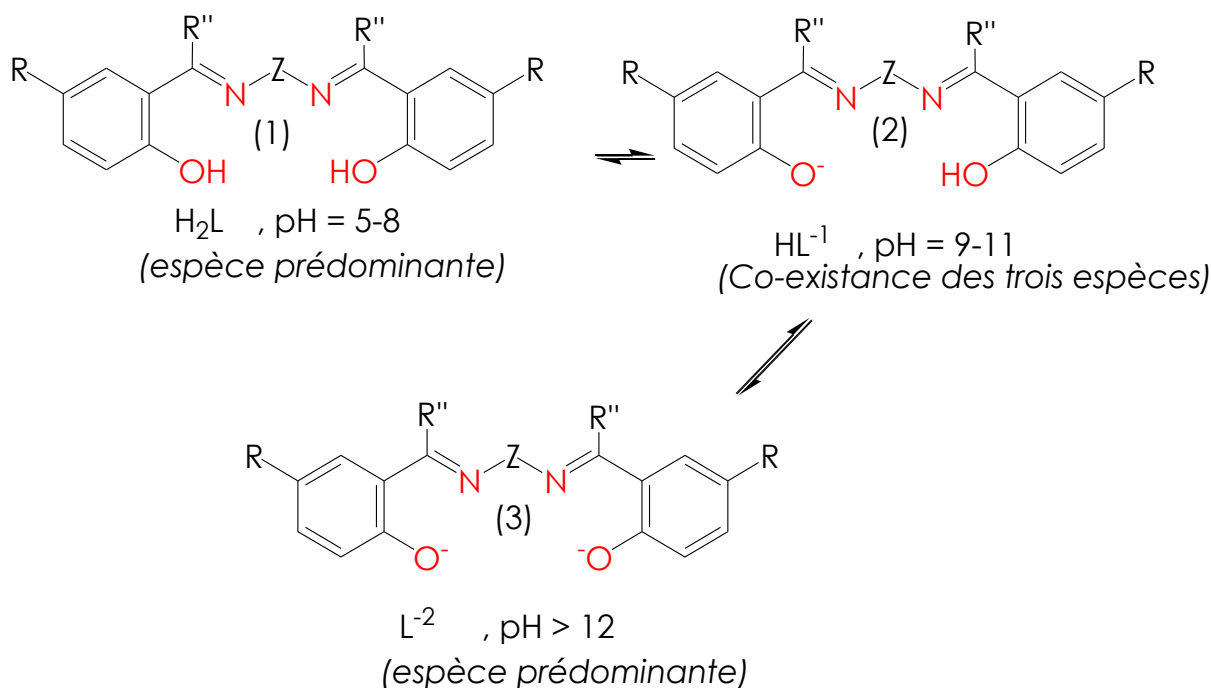


Figure I. 27 -Influence du pH sur la stabilité du ligand Salen en milieu hydro organique [32,33]

I.3.4 - Propriétés spectroscopiques

Les techniques d'analyse couramment utilisées pour la caractérisation des bases de Schiff et de leurs complexes métalliques sont l'infrarouge, l'UV-visible, la diffraction des rayons X, l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse thermique différentielle (ATD) et la R.M.N du proton 1H et du carbone ^{13}C . En générale, les fréquences de vibration en infrarouge du groupement azométhine ($C=N$) se situe dans l'intervalle $1603-1680\text{ cm}^{-1}$. Des déplacements plus ou moins importants allant de 10 à 15 cm^{-1} sont souvent observés suite à la complexation des ions métalliques. Les deux bandes d'absorption du groupement carbonyle ($C=O$, $1238-1288\text{ cm}^{-1}$) et celui de l'hydroxyle ($O-H$, 3400 cm^{-1}) sont

caractéristiques des Bases de Schiff tétra dentées. Les équilibres tautomériques ceto-énolique et thione-thiolique sont souvent mis en évidence par méthodes spectroscopiques. Les spectres UV-visible des composés contenant des groupes chromophores unconjugués sont caractérisés par des bandes d'absorption dues aux transitions de type $n \rightarrow \pi^*$ localisées dans la zone 235–272 nm. Notons que la conjugaison avec un alcène ou un aryle produira des transitions de type $\pi \rightarrow \pi^*$.

I.4 - SYNTHÈSE DES COMPLEXES MÉTALLIQUES-BASES DE SCHIFF.

Les bases de Schiff sont largement utilisées comme ligands en chimie de coordination. Le caractère basique du groupement imine résultant de la présence des électrons célibataires de l'atome d'azote est à l'origine de la formation de complexes stables avec presque tous les ions métalliques. En plus, mis à part le caractère basique, il a été constaté que la présence d'un groupement hydroxyle (OH) ou sulfhydryle (SH) au voisinage du groupement azométhine favorise la déprotonation au profit de la formation du complexe.

La stabilité des complexes métalliques dépend d'une part de la basicité du ligand qui est influencée par la nature des substituants sur sa structure. Et d'autre part de la taille, la charge et le potentiel ionique du centre métallique. Trois méthodes sont généralement utilisées pour la synthèse des complexes métalliques à bases de Schiff.

I.4.1 - Synthèse direct du ligand.

Avant complexation, les bases de Schiff sont isolées et purifiées. L'ion métallique et la base de Schiff sont ensuite mis en contact dans un milieu approprié. L'avantage de cette méthode est que les résultats de la caractérisation structurale du complexe peuvent être comparés à ceux du ligand. Cinq chemins réactionnels (fig.) conduisant à la formation du complexe métallique sont envisageables.

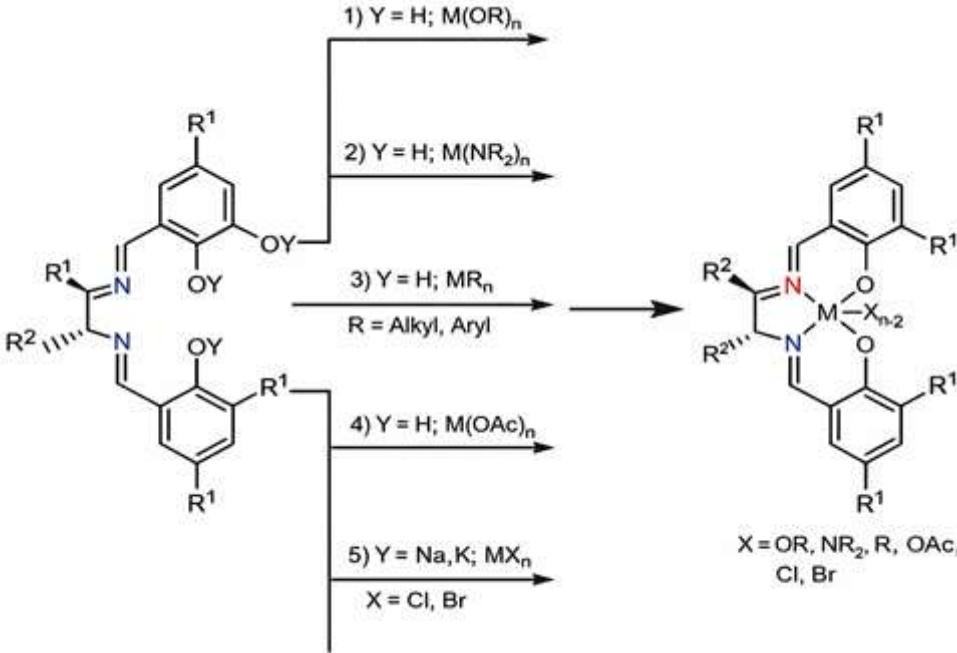


Figure I. 28 -Différents chemins réactionnels de synthèse des complexes base de Schiff
[34].M : métal . (OR)_n : alcoxyde . (NMe₂)₄ : amides

I.4.2 - Synthèse par effet Template.

Au contraire à la méthode précédente, le complexe est obtenu en une seule étape par la réaction de condensation d'un aldéhyde, d'une amine et du métal. L'ion métallique joue dans ce cas le rôle de catalyseur et ce par la création d'une liaison particulière entre les atomes tel qu'il le montre l'exemple présenté ci-dessous.

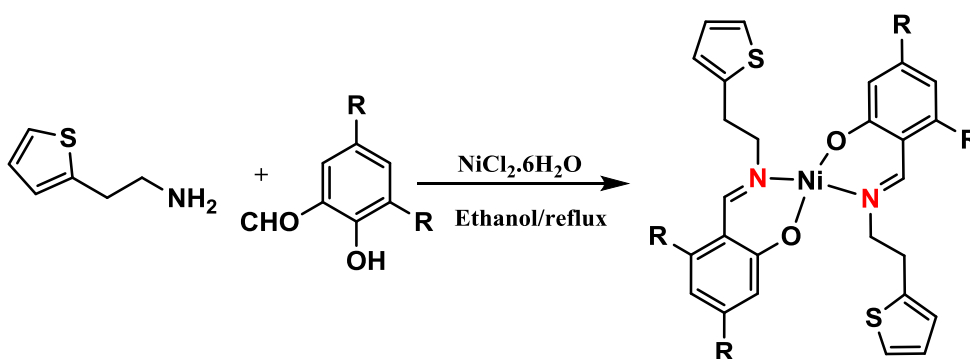


Figure I. 29 - Exemple sur la synthèse d'un complexe à base de Schiff par effet template. R = Me, Cl.

I.4.3 - Réarrangement des hétérocycles.

Il s'agit dans ce cas de préparer la base de Schiff sous la forme de son chélate métallique en réagissant le complexe métallique de l'un des matériaux de départ (aldéhyde ou amine) avec l'autre tel qu'il est montré par l'exemple présenté ci-dessous.

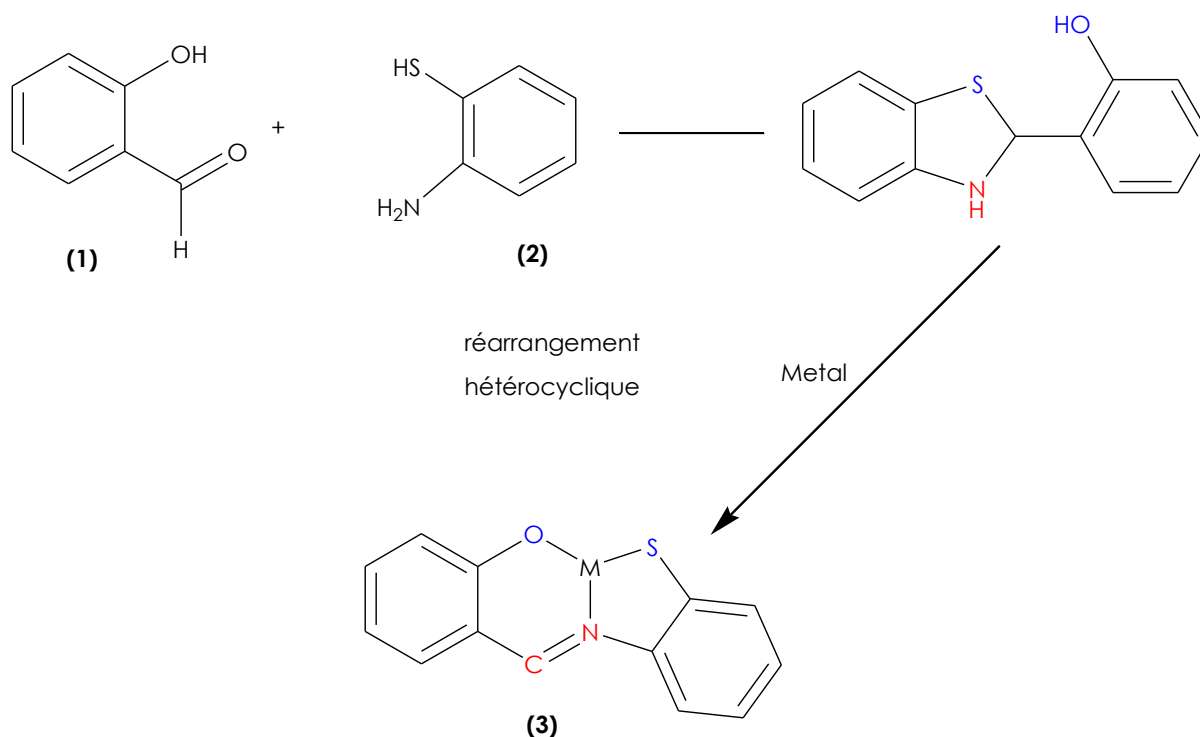


Figure I. 30 - Exemple de réaction de synthèse de complexe base de Schiff par réarrangement hétérocyclique[35].

Il a été rapporté dans ce cas qu'en présence d'ion métallique l'anneau du benzothiazoline (1) et celui du benzoxazole (2) s'ouvrent dans un milieu réactionnel spécifique, et le réarrangement résultant conduit à la formation des chélates métalliques (3) correspondants des bases de Schiff.

I.5 - LES METALLO-SALENS.

Les premières synthèses de complexes métallo-salens ont été décrites par Pfeiffer et al. en 1933 [38]. Depuis lors, un large éventail de complexes distincts a été développé et

caractérisé, illustrant la richesse chimique et la diversité de cette famille de composés. Le schéma réactionnel général est présenté ci-après.

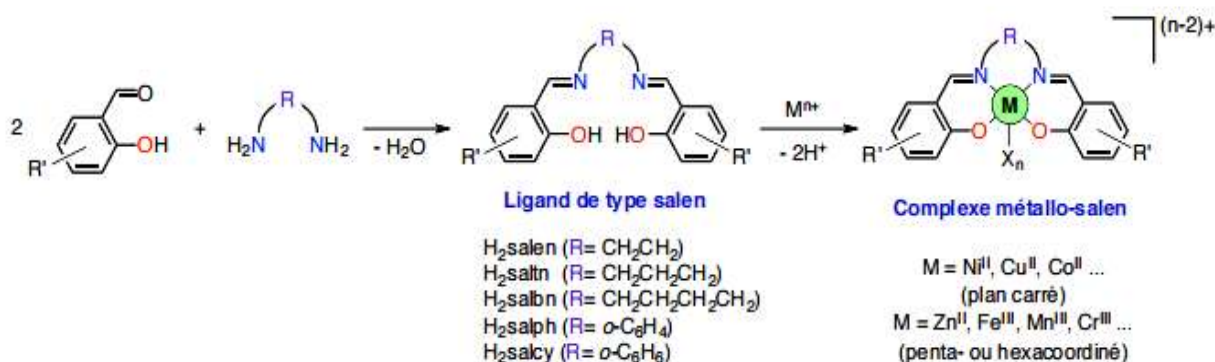


Figure I. 31 - Schéma générale de synthèse par méthode directe des métallo-salen.

Cette réaction est le plus souvent réalisée dans un solvant protique polaire tel que l'éthanol ou le méthanol. Le produit réactionnel est facilement isolé par précipitation. Les ligands de type Salen sont capables de complexer presque tous les métaux de transition avec des états d'oxydation, des nombres de coordination et des géométries distincts, donnant naissance aux complexes de type $[M(salen)]$ (M = métal de transition). Ceci s'explique par la facilité de pouvoir moduler les paramètres structuraux tels que l'encombrement stérique ou les propriétés électroniques du ligand. La sphère de coordination change en fonction du centre métallique choisi. Elle peut être, tétra, penta ou hexadentée.

Les géométries adoptées par ces complexes peuvent être de type plan carré, tétraédrique, pyramide à base carrée ou octaédrique. Ces arrangements structuraux sont principalement observés avec les métaux de transition de la série (**d**). En revanche, les métaux de la série (**f**) conduisent généralement à des complexes de type sandwich. Depuis la mise en évidence du rôle du cytochrome P450 dans le métabolisme des xénobiotiques, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude et au développement de modèles synthétiques visant à mimer ces métallo enzymes. Les métallo-porphyrines et métallo-salens en sont les deux modèles qui ont été largement étudiés. Cette importance revient essentiellement à leurs structures bien définies, leurs flexibilité et similarité avec les systèmes biologiques. Ces

aspects feront l'objet du chapitre subséquent dans lequel une étude non-exhaustive sur les applications de ces complexes en catalyse biomimétique.

I.6 - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Da Silva, C.M.; Da Silva, D.L.; Modolo, L. V.; Alves, R.B.; De Resende, M.A.; Martins, C.V.B.; De Fátima, Â. Schiff Bases: A Short Review of Their Antimicrobial Activities. *J. Adv. Res.* **2011**, 2, 1–8, doi:10.1016/J.JARE.2010.05.004.
2. Guo, P.; Wong, K.Y. Enantioselective Electrocatalytic Epoxidation of Olefins by Chiral Manganese Schiff-Base Complexes. *Electrochem. commun.* **1999**, 1, 559–563, doi:10.1016/S1388-2481(99)00110-1.
3. Raju, S.K.; Settu, A.; Thiagarajan, A.; Rama, D.; Sekar, P. Biological Applications of Schiff Bases : An Overview. **2022**.
4. De Souza, A.O.; Galetti, F.C.S.; Silva, C.L.; Bicalho, B.; Parma, M.M.; Fonseca, S.F.; Marsaioli, A.J.; Trindade, A.C.L.B.; Freitas Gil, R.P.; Bezerra, F.S.; et al. Antimycobacterial and Cytotoxicity Activity of Synthetic and Natural Compounds. *Quim. Nova* **2007**, 30, 1563–1566, doi:10.1590/S0100-40422007000700012.
5. Taguchi, K.; Westheimer, F.H. Catalysis by Molecular Sieves in the Preparation of Ketimines and Enamines¹. *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 1570–1572, doi:10.1021/jo00810a033.
6. Love, B.E.; Ren, J. Synthesis of Sterically Hindered Imines. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5556–5557, doi:10.1021/jo00072a051.
7. Calligaris, M.; Nardin, G.; Randaccio, L. N,N'-Ethylenebis(Salicylideneimine). **1977**, 1360–1363.
8. Chakraborti, A.K.; Bhagat, S.; Rudrawar, S. Magnesium Perchlorate as an Efficient Catalyst for the Synthesis of Imines and Phenylhydrazones. **2004**, 45, 7641–7644, doi:10.1016/j.tetlet.2004.08.097.
9. Schiff, T.S.; Ligands, B. When the Metal Makes the Difference : Template Syntheses of Known. **2021**.
10. Monfared, H.H.; Pouralimardan, O.; Janiak, C. Synthesis and Spectral Characterization

- of Hydrazone Schiff Bases Derived from 2, 4-Dinitrophenylhydrazine . Crystal Structure Of. **2007**, 717–720.
11. Yennie, C.J.; Hopson, R.; Hess, K.M. Quantifying the Product Distribution of a Chemical Reaction by ¹H NMR Spectroscopy: A Cooperative Learning Approach for the Undergraduate Organic Chemistry Laboratory. **2017**, 1–5, doi:10.1021/acs.jchemed.6b00601.
 12. Dilworth, J.R.; Hueting, R. Inorganica Chimica Acta Metal Complexes of Thiosemicarbazones for Imaging and Therapy. *Inorganica Chim. Acta* **2012**, 389, 3–15, doi:10.1016/j.ica.2012.02.019.
 13. Access, O. We Are IntechOpen , the World ' s Leading Publisher of Open Access Books Built by Scientists , for Scientists TOP 1 % Significant Aspects of Heterocyclic Schiff Bases and Their Metal.
 14. Albert, J.; Granell, J.; Sales, J. Cyclometallation Reactions of N-(Benzylidene)Benzylamines with Palladium Compounds. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 273, 393–399, doi:10.1016/0022-328X(84)80553-7.
 15. Dong, Y.B.; Smith, M.D.; Zur Loye, H.C. New Inorganic/Organic Coordination Polymers Generated from Bidentate Schiff-Base Ligands. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4927–4935, doi:10.1021/ic0006504.
 16. Choudhary, N.; Hughes, D.L.; Kleinkes, U.; Larkworthy, L.F.; Leigh, G.J.; Maiwald, M.; Marmion, C.J.; Sanders, J.R.; Smith, G.W.; Sudbrake, C. New Tetradentate Schiff Bases, Their Oxovanadium(IV) Complexes, and Some Complexes of Bidentate Schiff Bases with Vanadium(III). *Polyhedron* **1997**, 16, 1517–1528, doi:10.1016/S0277-5387(96)00436-6.
 17. Torayama, H.; Asada, H.; Fujiwara, M.; Matsushita, T. Structures and Properties of Di-μ-Oxo Dimanganese(IV) Complexes with Bidentate Schiff Bases, N-Alkyl-Substituted-Salicylideneamine. *Polyhedron* **1998**, 17, 3859–3874, doi:10.1016/S0277-5387(98)00144-2.
 18. Yamada, S. Advancement in Stereochemical Aspects of Schiff Base Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190–192, 537–555, doi:10.1016/S0010-8545(99)00099-5.

19. Nivorozhkin, A.L.; Nivorozhkin, L.E.; Minkin, V.I.; Takhirov, T.G.; Diachenko, O.A. Molecular and Crystal Structure of Fluxional Bis[1-Isopropyl-3-Methyl-4-N-Alkyl(Aryl) Aldiminopyrazole-5-Thion]Ato Nickel(II) Complexes [Pyr(N-CH₃)₂S₂]Ni, [Pyr(N-Ph)₂S₂]Ni, [Pyr(N-t-Bu)₂S₂]Ni. *Polyhedron* **1991**, *10*, 179–185, doi:10.1016/S0277-5387(00)81587-9.
20. Sánchez, G.; Serrano, J.L.; Moral, M.A.; Pérez, J.; Molins, E.; López, G. New Cyclometalated Palladium(II) Complexes with Iminophosphines. *Polyhedron* **1999**, *18*, 3057–3064, doi:10.1016/s0277-5387(99)00229-6.
21. Bianchini, C.; Mealli, C.; Meli, A.; Proserpio, D.M.; Peruzzini, M.; Vizza, F.; Frediani, P. Migration of Hydrogen from Metal to Alkene Promoted by Dioxygen Addition. Oxygen Atom Transfer from a Cis-(Alkyl)(H₂-Dioxygen) Complex of Rhodium to Organic and Inorganic Substrates. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, C6–C10, doi:10.1016/0022-328X(81)80014-9.
22. Kwiatkowski, M.; Kwiatkowski, E.; Olechnowicz, A.; Ho, D.M.; Deutsch, E. A Convenient Synthetic Route to the Monocondensation Products of Pentane-2,4-Dione and Aliphatic α,ω -Diamines. Synthesis, x-Ray Structure and Magnetic Properties of a Trinuclear Copper(II) Complex with 8-Amino-5-Aza-4-Methyl-3-Octene-2-One. *Inorganica Chim. Acta* **1988**, *150*, 65–73, doi:10.1016/S0020-1693(00)87626-4.
23. Costes, J.P.; Fenton, D.E. Compartmental Ligands. Part 6. Transition-Metal Complexes of a Non-Symmetric, Acyclic, Schiff Base Derived from Heptane-2,4,6-Trione,1-(o-Hydroxyphenyl)Butane-1,3-Dione, and 1,2-Diaminoethane. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1983**, 2235–2239, doi:10.1039/DT9830002235.
24. Kwiatkowski, E.; Klein, M.; Romanowski, G. The Optically Active and Racemic Products of Monocondensation of 1, 2-Diaminopropane and 2, 4-Pentadione as Ligands and Precursors for Preparation of Unsymmetrical Schiff Bases and Their Nickel (II) Complexes. *Inorganica Chim. Acta* **1999**, *293*, 115–122.
25. Canali, L.; Sherrington, D.C. Utilisation of Homogeneous and Supported Chiral Metal(Salen) Complexes in Asymmetric Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 85–93, doi:10.1039/a806483k.

26. Corsi, M. Jacobson ' s Catalyst Spotlight 53. **1970**, 2127–2128.
27. Lopez, J.; Mintz, E.A.; Hsu, F.L.; Bu, X.R. Novel Unsymmetric Chiral Schiff Bases Possessing Two Different Donor Moieties: Unique Tetradentate Ligands from Combination of Salicylaldehyde and Acetylacetone Units. *Tetrahedron Asymmetry* **1998**, 9, 3741–3744, doi:10.1016/S0957-4166(98)00401-7.
28. Haikarainen, A.; Sipilä, J.; Pietikäinen, P.; Pajunen, A.; Mutikainen, I. Synthesis and Characterization of Bulky Salen-Type Complexes of Co, Cu, Fe, Mn and Ni with Amphiphilic Solubility Properties. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2001**, 991–995, doi:10.1039/b008167l.
29. He, Z.; He, C.; Wang, Z.M.; Gao, E.Q.; Liu, Y.; Yan, C.H. Self-Assembly of Molecular Squares Based on Easy-to-Prepare Multidentate Schiff Base Ligands. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2004**, 4, 502–504, doi:10.1039/b315281b.
30. Kilic, Z.; Is, M.; Toy, M.; Ho, T. Intramolecular Hydrogen Bonding and Tautomerism in Schiff Bases . Part II . Structures of 1- [N - (2-Pyridyl) Aminomethylidene } -2 (1H) - Naphtalenone (1) and Bis [2-Hydroxy- k O – N - (2-Pyridyl) -1-Naphthaldiminato- k N] Zinc (II) (2). **2000**, 523, 61–69.
31. Boča, M.; Valigura, D.; Linert, W. *NMR Study of New Ligands as Products of Condensation of 2-Pyridinecarboxaldehyde-N-Oxide with Polyamines*;
32. Hernández-Molina, R.; Mederos, A.; Gili, P.; Domínguez, S.; Núñez, P.; Germain, G.; Debaerdemaeker, T. Coordinating Ability in DMSO-Water 80:20 Wt./Wt. of the Schiff Base N,N'-3,4-Toluenebis(Salicylideneimine) with Divalent Cations. Crystal Structure of the Nickel(II) Complex. *Inorganica Chim. Acta* **1997**, 256, 319–325, doi:10.1016/S0020-1693(96)05440-0.
33. Lloret, F.; Mollar, M.; Faus, J.; Julve, M.; Castro, I.; Diaz, W. Solution Chemistry of N,N'-Ethylenebis(Salicylideneimine) and Its Copper(II), Nickel(II) and Iron(III) Complexes. *Inorganica Chim. Acta* **1991**, 189, 195–206, doi:10.1016/S0020-1693(00)80188-7.
34. Giorgio Cozzi, P. Metal–Salen Schiff Base Complexes in Catalysis: Practical Aspects. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, doi:10.1039/B307853C.

35. Profile, S.E.E.; Profile, S.E.E.; Profile, S.E.E.; Profile, S.E.E. A Short Review on Chemistry of Schiff Base Metal Complexes and Their Catalytic Application A Short Review on Chemistry of Schiff Base Metal Complexes and Their Catalytic Application. **2018**.
36. Bhushan, B. Biomimetics: Lessons from Nature - an Overview. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2009**, 367, 1445–1486, doi:10.1098/rsta.2009.0011.
37. Breslow, R. Centenary Lecture. Biomimetic Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **1972**, 1, 553–580, doi:10.1039/CS9720100553.
38. Mansuy, D. A Brief History of the Contribution of Metalloporphyrin Models to Cytochrome P450 Chemistry and Oxidation Catalysis. **2007**, 10, 392–413, doi:10.1016/j.crci.2006.11.001.
39. Ure, B.Y.A. Ligaments, Neighbouring. **1841**.
40. Keller, W. On the Conversion of Benzoic Acid into Hippuric Acid. *Prov. Med. Surg. J.* **1842**, s1-4, 256–257, doi:10.1136/bmj.s1-4.13.256.
41. Williams, P.A.; Cosme, J.; Sridhar, V.; Johnson, E.F.; McRee, D.E. Mammalian Microsomal Cytochrome P450 Monooxygenase: Structural Adaptations for Membrane Binding and Functional Diversity. *Mol. Cell* **2000**, 5, 121–131, doi:10.1016/S1097-2765(00)80408-6.
42. Mueller, G.C.; Miller, J.A. The Reductive Cleavage of 4-Dimethylaminoazobenzene By Rat Liver: The Intracellular Distribution of the Enzyme System and Its Requirement for Triphosphopyridine Nucleotide. *J. Biol. Chem.* **1949**, 180, 1125–1136, doi:10.1016/s0021-9258(19)51226-1.
43. Brodie, B.B.; Axelrod, J.; Cooper, J.R.; Gaudette, L.; La Du, B.N.; Mitoma, C.; Udenfriend, S. Detoxication of Drugs and Other Foreign Compounds by Liver Microsomes. *Science (80-.)*. **1955**, 121, 603–604, doi:10.1126/science.121.3147.603.
44. Klingenberg, M. Pigments of Rat Liver Microsomes. *Arch. Biochem. Biophys.* **1958**, 75, 376–386, doi:10.1016/0003-9861(58)90436-3.
45. Sato, R.Y.O. The Carbon of Liver. *J. Biol. Chem.* **1964**, 239, 2379–2385, doi:10.1016/S0021-9258(20)82245-5.

46. Al-Karadaghi, S.; Hansson, M.; Nikonov, S.; Jönsson, B.; Hederstedt, L. Crystal Structure of Ferrochelatase: The Terminal Enzyme in Heme Biosynthesis. *Structure* **1997**, 5, 1501–1510, doi:10.1016/S0969-2126(97)00299-2.
47. Mansuy, D. The Great Diversity of Reactions Catalyzed by Cytochromes P450. *Comp. Biochem. Physiol. - C Pharmacol. Toxicol. Endocrinol.* **1998**, 121, 5–14, doi:10.1016/S0742-8413(98)10026-9.
48. Guengerich, F.P. Common and Uncommon Cytochrome P450 Reactions Related to Metabolism and Chemical Toxicity. **2001**, 14.
49. Supratik, K.R.; Rudra, K.; Das, N. *Springer Briefs in Molecular Science*; 2015; ISBN 9783642449604.
50. Gibson, G.G.; Skett, P. *Introduction to Drug Metabolism*; 1986;
51. Pandian, B.A.; Sathishraj, R.; Djanaguiraman, M.; Prasad, P.V.V.; Jugulam, M. Role of Cytochrome P450 Enzymes in Plant Stress Response. *Antioxidants* **2020**, 9, 1–15, doi:10.3390/antiox9050454.
52. Kiley, P.J.; Beinert, H. The Role of Fe-S Proteins in Sensing and Regulation in Bacteria. *Curr. Opin. Microbiol.* **2003**, 6, 181–185, doi:10.1016/S1369-5274(03)00039-0.
53. Determined, A. Molecular Structure of the Oxidized, Recombinant, Heterocyst [2Fe-2SI Ferredoxin From. **1993**, 6788–6793.
54. Rothmund, P. Structure of the Porphine Ring System. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 2912–2915.
55. Adleb, A.D.; Longo, F.R.; Finarelli, J.D.; Goldmacher, J.; Assour, J.; Korsakoff, L. A Simplified Synthesis for Meso-Tetraphenylporphyrin. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 476, doi:10.1021/jo01288a053.
56. Lindsey, J.S.; Schreiman, I.C.; Hsu, H.C.; Kearney, P.C.; Marguerettaz, A.M. Rothmund and Adler-Longo Reactions Revisited: Synthesis of Tetraphenylporphyrins under Equilibrium Conditions. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 827–836, doi:10.1021/jo00381a022.
57. Kingsbury, C.J.; Senge, M.O. The Shape of Porphyrins. *Coord. Chem. Rev.* 2021, 431.

58. Walker, F.A.; Simonis, U. *Iron Porphyrin Chemistry*; 2005; Vol. IV; ISBN 0470860782.
59. Groves, J.T.; Nemo, T.E.; Myers, R.S. Hydroxylation and Epoxidation Catalyzed by Iron-Porphine Complexes. Oxygen Transfer from Iodosylbenzene. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1032–1033.
60. Mansuy, D. Cytochrome P-450 and Synthetic Models. *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 759–770, doi:10.1351/pac198759060759.
61. Traylor, P.S.; Dolphin, D.; Traylor, T.G. Sterically Protected Hemins with Electronegative Substituents: Efficient Catalysts for Hydroxylation and Epoxidation. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 279–280, doi:10.1039/C39840000279.
62. Bortolini, O.; Meunier, B. Isolation of a High-Valent “oxo-like” Manganese Porphyrin Complex Obtained from NaOCl Oxidation. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1364–1366, doi:10.1039/C39830001364.
63. Coliman, J.P.; Gagne, R.R.; Reed, C.A.; Halbert, T.R.; Robinson, W.T.; Lang, G. “Picket Fence Porphyrins”. Synthetic Models for Oxygen Binding Hemoproteins. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1427–1439, doi:10.1021/ja00839a026.
64. Letters, T.; Britain, G.; For, E.; Activeoxygbn, D.; With, S.; As, A.; Bartoll, F.; Momenteau, M.; Supcrlure, E.N.; Gdex, P.; et al. ALKANE HYDROXYLATION CATALYZED BY M~TALLDPORP~RINS : EVIDENCE FOR DIFFERENT ACTIVEOXYGBN SPECIES WITH ALKYLHYDROPEROXIDES AND IODOBENZENE AS OXIDANTS. **1982**, 2781–2784.
65. Battioni, P. Asymmetric Epoxidation of Alkenes Catalysed by a ‘Basket-Handle’ Iron-Porphyrin Bearing Amino Acids. **1985**, *6*, 5–6.
66. Manganese “Picnic Basket” Porphyrins: Cytochrome P-450 Active Site Analogues.
67. Groves, J.T.; Nemo, T.E. Epoxidation Reactions Catalyzed by Iron Porphyrins. Oxygen Transfer from Iodosylbenzene. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5786–5791, doi:10.1021/ja00356a015.
68. Brittain, H.; Saburi, M.; Fendler, J.H. Alkane Activation and Functionalization under Mild Conditions by a Homogeneous Manganese(III)Porphyrin-Iodosylbenzene

- Oxidizing System Click to Copy Article Link. **1980**, 6314–6315.
69. Functionahation, C. Hydrocarbon Oxidations with Oxometalloporphines. Isolation and Reactions of a (Porphinato)Manganese(V) Complex. **1980**, 6375–6377.
 70. Kuroda, Y.; Ogoshi, H. Epoxidation Reaction Catalysed by Cyclodextrin Sandwiched Porphyrin in Aqueous. **1990**, 1594–1595.
 71. Naruta, Y.; Tani, F.; Ishihara, N.; Maruyama, K. Catalytic and Asymmetric Epoxidation of Olefins with Iron Complexes of “Twin-Coronet” Porphyrins. A Mechanistic Insight into the Chiral Induction of Styrene Derivatives. **1991**, 6865–6872.
 72. Bartoli, J.F.; Battioni, P. Hydroxylation of Linear Alkanes Catalysed by Iron Porphyrins: Particular Efficacy and Regioselectivity of Perhalogenated Porphyrins. **1991**, 440–442.
 73. Britain, G. SYNERGETIC COMBINATION OF CATALYSIS OF THE PHASE TRANSFER-ELECTRON TRANSFER TYPE FOR THE OXIDATION OF ALCOHOLS OR HYDROCARBONS. **1979**, 12, 3681–3684.
 74. Catalyt, A.N.E.W.; Route, I.C.; Epoxiuation, F.O.R.T.H.E.; Transition, B.Y. A NEW CATALYT IC ROUTE FOR THE EPOXIUATION OF STYRENT IdITH SODIUM HYPOCHLORITE ACTIVATED BY TRANSITION METAL COMPLEXES.
 75. Filley, J.; Montanari, F.; Quici, S. Investigation on Factors Ruling Catalytic Efficiency and Chemical for Practical Application Stability of Mn(II1) Porphyrins in HOCl Olefin Epoxidation: Conditions. **2000**, 1850–1859.
 76. Cliffs, E. High-Valent Iron-Porphyrin Complexes Related to Peroxidase and Cytochrome P-450. **1981**, 2884–2886.
 77. Tung, H.; Sawyer, D.T. Formation, Characterization, and Reactivity of the Oxene Adduct of [Tetrakis(2,6-Dichlorophenyl)Porphinato]Iron(111) Perchlorate in Acetonitrile. Model for the Reactive Intermediate of Cytochrome P-450. **1988**, 1266–1270.
 78. Narbonne, D.; Chimie, D.; Coordination, D. OXONE AS OXYGEN DONOR IN THE CATALYTIC HYDROXYLATION OF SATURATED HYDROCARBONS. **1985**, 4459–4462.

79. Battioni, P.; Renaud, J.; Bartoli, J.F.; Mansuy, D. Hydroxylation of Alkanes by Hydrogen Peroxide : An Efficient System Using Manganese Porphyrins and Imidazole as Catalysts. **1986**, 341–343.
80. Smith, L.; Soc, P.R.J.C.; Trans, P. Monooxygenase-like Oxidation of Hydrocarbons by H₂O₂ Catalyzed by Manganese Porphyrins and Imidazole: Selection of the Best Catalytic System and Nature of the Active Oxygen Species. **1988**, 8462–8470.
81. Cass, M.E.; Pierpont, C.G. Electrochemical Generation of an Iron(IV) Porphyrin. **1986**, 123–125.
82. The, O.; They, V.; Indeed, I. Electrochemical Generation of Iron(IV)-Oxo Porphyrins and Iron(IV)-Oxo Porphyrin .Pi. Cation Radicals. **1986**, 3122–3124.
83. Boso, B.; Lang, G.; Mcmurry, T.J.; Groves, J.T.; Boso, B.; Lang, G.; Thomas, J.; Groves, J.T. Mössbauer Effect Study of Tight Spin Coupling in Oxidized Chloro5,10,15,20 Tetra(Mesityl)Porphyrinatoiron(III). **2013**, 1122, 1–6, doi:10.1063/1.445913.
84. Coph, M.- Olefin Epoxidation by Manganese(IV) Porphyrins: Evidence for Two Reaction Pathways. **1987**, 3812–3814.
85. Society, A.C. P-450 Type Oxygen Activation by Porphyrin-Manganese Comple. **1979**, 6456–6458.
86. Sakurai, H.; Mori, Y.; Shibuya, M. A Chemical Model of Cytochrome P-450 with Electron-Transfer Activity. **1989**, 62, 23–25.
87. Tabushi, I.; Yazaki, A. P-450-Type Dioxygen Activation Using H₂Colloidal Pt as an Effective Electron Donor. **1981**, 7371–7373.
88. Sequoia, E.; Moisy, P.; Bedioui, F.; Robin, I.T.E.; Laboratoire, J.D.; Supcreure, E.N.; Curre, M.; Cedex, P. EPOXIDATION OF C₈-CYCLOOCTENE BY MOLECULAR OXYGEN ELECTROCATALYSED BY POLYPYRROLE-MANGANESE PORPHYRIN FILM MODIFIED ELECTRODES. **1988**, 250, 191–199.
89. Chimie, D.; Supbrieure, N. MONOOXYGENASE-LIKE OXIDATIONS OF OLEFINS AND ALKANES CATALYZED BY MANGANESE PORPHYRINS I COMPARISON OF SYSTEMS INVOLVING EITHER O₂ AND ASCORBATE OR

- IODOSYLBENZE. **1984**, 40.
90. Porphyrins, M.; Battioni, P.; Bartoli, J.F.; Leduc, P.; Fontecave, M.; Mansuy, D. A New and Efficient Biomimetic System for Hydrocarbon Oxidation by Dioxygen Using Manganese Porphyrins, Imidarole, and Zinc. **1987**, 10–11.
 91. Karasevich, E.; Khenkin, A.M.; Shilov, A.E. Efficient Catalytic Systems for Electron Transfer from an NADH Model Compound to Dioxy Gen.
 92. Acad, I. Biomimetie Oxidation of N-Nitrosodibenzylamine with Molecular Oxygen Catalysed by Chemical Cytochrome P-450 in AOT Reverse Micelles. **1991**, 103, 645–653.
 93. Letters, T. A riomimetic electrochemical system for the oxidation of hydrocarbons by dioxygen catalyzed by manganese-porphyrins and imidazole. **1988**, 205–208.
 94. Horwitz, C.P.; Creager, S.E.; Murray, R.W. Electrocatalytic Olefin Epoxidation Using Manganese Schiff-Base Complexes and Dioxy Gen. **1990**.
 95. Irie, R.; Noda, K.; Ito, Y.; Katsuki, T. ENANTIOSELECTIVE EPOXIDATION OF UNFUN'CTIONALIZED OLEFINS USING CHIRAL (SALEN)MANGANESE(III) COMPLEXES. **1991**, 1055–1058.
 96. Salmon, B.; Bike-ch, C.; Sequoiaff, E.; Netherfands, T. POLY(PYRROLE M~GANRSE PORPHYRIN) FILM ELECTRODE AS A CATALYST IN ELECTRO-ASSISTED oxfdation REACTIONS USING MOLECULAR OXYGEN: COMPARISON WITH DESCRIBED HOMOGENEOUS SYSTEMS.
 97. Rolison, D.R. Zeolite-Modified Electrodes and Electrode-Modified Zeolites. **1992**, 867–878.
 98. Synthesis and Catalytic Capability of Zeolite-Encapsulated Iron and Manganese Tetramethylporphine Complexes.
 99. Bahramian, B.; Mirkhani, V.; Moghadam, M. Manganese (III) Salen Immobilized on Montmorillonite as Biomimetic Alkene Epoxidation and Alkane Hydroxylation Catalyst with Sodium Periodate. **2006**, 7, 289–296, doi:10.1016/j.catcom.2005.11.016.
 100. Herron, N.; Stucky, G.D.; Tolman, C.A. Shape Selectivity in Hydrocarbon Oxidations Using Zeolite Encapsulated Iron Phthalocyanine Catalysts. **1986**, 1521–1522.

101. Taylor, P.; Herron, N. The Selective Partial Oxidation of Alkanes Using Zeolite Based Catalysts . Phthalocyanine (PC) “ Ship-in-Bottle ” Species ALKANES USING ZEOLITE BASED CATALYSTS . **2012**, 37–41.
102. Battioni, P.; Lallier, J.; Barloy, L.; Mansuy, D. Mono-Oxygenase-like Oxidation of Hydrocarbons Using Supported Manganese-Porphyrin Catalysts: Beneficial Effects of a Silica Support for Alkane H Yd Roxy Lat Ion. **1989**, 01, 1149–1151.
103. Chidsey, C.E.D.; Murray, R.W. Rotating Ring–Disk Electrode Techniques Degradation Reaction Kinetics of Polyaniline Studied by Electrochemistry of Conductive Polymers : VI . 2.
104. Lan, A. Epoxidation of Styrene Catalyzed by Manganese(II) Porphyrins Supported on Chloromethylated Polystyrene Resin Bearing Crown Ether Groups. **1996**, 14.
105. Haber, J.; Matachowski, L.; Pamin, K.; Połtowicz, J. Supported Polyhalogenated Metalloporphyrins as Catalysts for the Oxidation of Cycloalkanes with Molecular Oxygen in Lyons System. **2004**, 92, 195–198, doi:10.1016/j.cattod.2004.03.032.
106. Zheng, L.; Ye, D.; Xiong, L.; Xu, J.; Tao, K.; Zou, Z.; Huang, D.; Kang, X.; Yang, S.; Xia, J. Analytica Chimica Acta Preparation of Cobalt-Tetraphenylporphyrin / Reduced Graphene Oxide Nanocomposite and Its Application on Hydrogen Peroxide Biosensor. *Anal. Chim. Acta* **2013**, 768, 69–75, doi:10.1016/j.aca.2013.01.019.
107. Cen, L.; Neoh, K.G.; Kang, E.T. Surface Functionalization of Polypyrrole Film with Glucose Oxidase and Viologen. **2003**, 18.
108. Medeiros, M.J.; Pintaric, C.; Olivero, S.; Dunach, E. Electrochimica Acta Nickel-Catalysed Electrochemical Carboxylation of Allylic Acetates and Carbonates. *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 4384–4389, doi:10.1016/j.electacta.2010.12.066.
109. Kasiotis, K.M.; Pratsinis, H.; Kletsas, D.; Haroutounian, S.A. Resveratrol and Related Stilbenes : Their Anti-Aging and Anti-Angiogenic Properties. *FOOD Chem. Toxicol.* **2013**, doi:10.1016/j.fct.2013.03.038.
110. Delmas, D.; Aires, V.; Limagne, E.; Dutartre, P. Transport , Stability , and Biological Activity of Resveratrol. **2011**, 1215, 48–59, doi:10.1111/j.1749-6632.2010.05871.x.
111. Miliovisky, M.; Svinyarov, I.; Mitrev, Y.; Evstatieva, Y.; Nikolova, D.; Chochkova, M.;

- Bogdanov, M.G. SC. *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, doi:10.1016/j.ejmech.2013.05.040.
112. Kinetics, T. The Kinetics and Mechanism of the Acid-Catalyzed Isomerization. **1966**, 4729, 4633–4637.
113. Pawlus, D. Natural Stilbenoids : Distribution in the Plant Kingdom and Chemotaxonomic Interest in Vitaceae †. **2012**, 1317–1333, doi:10.1039/c2np20049j.
114. Adam, W.; Roschmann, K.J.; Saha-mo, C.R.; Seebach, D. Mechanistic Probes in the Mn III (Salen) -Catalyzed Epoxidation : Influence of the Oxygen Source and the Counterion on the Diastereoselectivity of the Competitive Concerted and Radical-Type Oxygen Transfer. **2002**, 5068–5073.
115. Blewett, M.M.; Corey, E.J. Origin of Enantioselectivity in the Jacobsen Epoxidation of Olefins. **2009**, 8.
116. Piaggio, P.; Langham, C.; McMorn, P.; Bethell, D.; Bulman-Page, P.C.; Hancock, F.E.; Sly, C.; Hutchings, G.J. Catalytic Asymmetric Epoxidation of Stilbene Using a Chiral Salen Complex Immobilized in Mn-Exchanged Al-MCM-41. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 143–148, doi:10.1039/a904900b.
117. Lignier, P.; Morfin, F.; Mangematin, S.; Massin, L.; Rousset, J.L.; Caps, V. Stereoselective Stilbene Epoxidation over Supported Gold-Based Catalysts. *Chem. Commun.* **2007**, 186–188, doi:10.1039/b610546g.
118. An Efficient Electrocatalytic Model Cytochrome P-450 Epoxidation Cycle. *J. Am. Chem. SOC* **1986**, 4225–4227.
119. Nishihara, H.; Pressprich, K.; Murray, R.W.; Coliman, J.P. Electrochemical Olefin Epoxidation with Manganese Meso-Tetraphenylporphyrin Catalyst and Hydrogen Peroxide Generation at Polymer-Coated Electrodes. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1000–1006, doi:10.1021/ic00330a020.
120. Horwitz, C.P.; Creager, S.E.; Murray, R.W. Electrocatalytic Olefin Epoxidation Using Manganese Schiff-Base Complexes and Dioxygen. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1006–1011, doi:10.1021/ic00330a021.
121. Gaillon, L.; Bedioui, F. First Example of Electroassisted Biomimetic Activation of Molecular Oxygen by a (Salen)Mn Epoxidation Catalyst in a Room-Temperature Ionic

- Liquid. *Chem. Commun.* **2001**, 16, 1458–1459, doi:10.1039/b102526k.
122. Ourari, A. Electrocatalytic Epoxidation and Oxidation with Dioxygen Using Manganese (II) Schiff-Base Complexes. **1997**, 42.
 123. Spectra and of Salicylaldehyde-Ethylenediimine Related Compounds. **1938**, 503, 527–533.
 124. Ligands, P. Characterization and Electrochemistry of Manganese(II) Complexes Containing Pentadentate Ligands. **1981**, 710, 1253–1258.
 125. Complexes--ii, M.S.S.B. MANGANESE SCHIFF'S BASE COMPLEXES--II SYNTHESIS AND SPECTROSCOPY OF CHLORO-COMPLEXES OF SOME DERIVATIVES OF (SALICYLALDEHYDEETHYLENEDIIMATO) MANGANESE(III). **1974**, 20, 531–536.
 126. Plattner, D.A.; Feichtinger, D.; El-Bahraoui, J.; Wiest, O. Coordination Chemistry of Manganese–Salen Complexes Studied by Electrospray Tandem Mass Spectrometry: The Significance of Axial Ligands. *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, 195–196, 351–362, doi:10.1016/S1387-3806(99)00218-3.
 127. Feichtinger, D.; Plattner, D.A. Probing the Reactivity of Oxomanganese À Salen Complexes : An Electrospray Tandem Mass Spectrometric Study of Highly Reactive Intermediates. **2001**, 591–599.
 128. Kennedy, B.J.; Murray, K.S.; Zwack, P.R.; Horn, E.; Snow, M.R. Structural and Electronic Properties of Six-Coordinate Lewis-Base Adducts of Iron(III) Schiff-Base Complexes. Crystal Structure and Magnetism of the High-Spin Complex [(Imidazole)Fe(Salen)(NCS)]· 0.5 MeOH and of a Related Complex Containing Two Dissimilar. *Proc. Indian Acad. Sci.* **1987**, 98, 99–114.
 129. Meunier, B. Metalloporphyrins as Versatile Catalysts for Oxidation Reactions and Oxidative DNA Cleavage. **1992**, 1411–1456.
 130. Arasasingham, R.D.; He, G.X.; Bruice, T.C.; He, G. Mechanism of Manganese Porphyrin-Catalyzed Oxidation of Alkenes . Role of Manganese (IV) -Oxo Species Mechanism of Manganese Porphyrin-Catalyzed Oxidation of Alkenes . Role of Manganese (IV) -Oxo Species. **2002**, 115, 7985–7991, doi:10.1021/ja00071a008.

131. He, G. Mechanism of Manganese Porphyrin-Catalyzed Oxidation of Alkenes. Role of Manganese(IV)-Oxo Species. **1993**, 7985–7991.

.....

Chapitre II

Le Biomémitisme : Du concept aux applications.

.....

.

II.1 - DEFINITIONS

Le "biomimétisme" est l'art d'imiter la nature. C'est une approche scientifique révolutionnaire qui consiste à identifier , comprendre , puis s'inspirer des formes , des procédés ou de stratégies que la nature a développés, et de les utiliser dans le but de résoudre des problèmes humains à travers des innovations durables [36].

La « chimie biomimétique" est un terme qui a été utilisé pour la première fois en 1972 pour décrire les processus réactionnels se déroulant dans les milieux biologiques. Elle combine les défis inhérents de la synthèse organique avec les difficultés supplémentaires de tenter d'imiter les processus naturels de synthèse des métabolites, en s'appuyant sur la connaissance des étapes de la biosynthèse. Cette discipline couvre un large éventail de sujets qui comprennent entre autres la synthèse et l'étude d'enzymes artificielles[37].

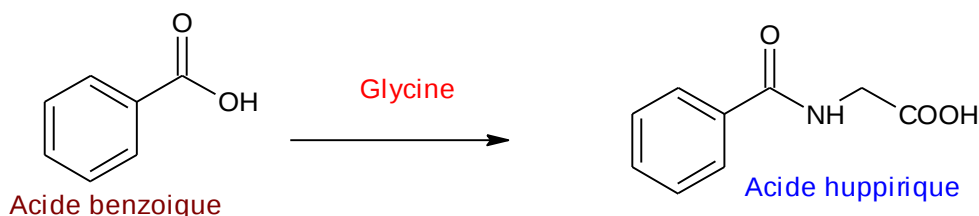
La "catalyse biomimétique" est l'une des applications courantes dans ce domaine de recherche. Elle désigne la catalyse chimique qui imite certaines caractéristiques clés des systèmes enzymatiques. Notre intérêt dans cette partie portera sur l'étude d'une famille de ces systèmes enzymatique biologiques : **LES CYTOCHROMES P450**.

Depuis sa découverte en 1962, les mono oxygénases à cytochrome P-450 couramment symbolisés CYP a beaucoup attiré l'attention des chimistes du fait de leur capacité à catalyser le transfert sélectif d'un atome d'oxygène moléculaire sur divers substrats. La diversité de ces enzymes et leur mode d'action différents ont été pour longtemps l'arène de plusieurs approches controversées. Le nombre énorme d'études réalisées en la matière a conduit à une connaissance approfondie de ces systèmes biologiques ainsi qu'à la mise au point d'un grand nombre de catalyseurs bio inspirés [38].

II.2 - DECOUVERTE DU CYTOCHROME P450

C'est grâce au progrès énorme de la chimie organique que le métabolisme des corps étranger dans l'organisme (xénobiotiques) avait été mis en évidence. La synthèse de l'urée fut la première démonstration de l'importance potentielle de cette discipline.

Ces études aidèrent à comprendre les transformations biochimiques des composés exogènes qui se produisent dans les organismes vivants. La première étude de métabolisme chez l'homme fut réalisée en 1841 et qui montra la transformation de l'acide benzoïque en acide hippurique[39] selon la réaction suivante .



Ce résultat a été ensuite confirmé par W. Keller en 1842 , qui démontra la formation d'un adducteur hydrophile entre l'acide benzoïque et un composé endogène, la glycine[40]. Des travaux similaires sur des composés dérivés du benzène, du phénol et de l'indole chez le chien ont montré que l'organisme a l'aptitude d'oxyder ces composés exogènes. Suite à toutes ces observations, Williams énonça les principes fondamentaux de la détoxification des xénobiotiques par les organismes vivants [41] et qui se résument en les deux phases suivantes :

Une première phase dite de fonctionnalisation (**ou Phase I**) du composé endogène conduisant à l'introduction d'une fonction hydrophile. Celle-ci est souvent additionnée suite à une réaction d'oxydation ou de réduction et parfois d'une réaction hydrolyse.

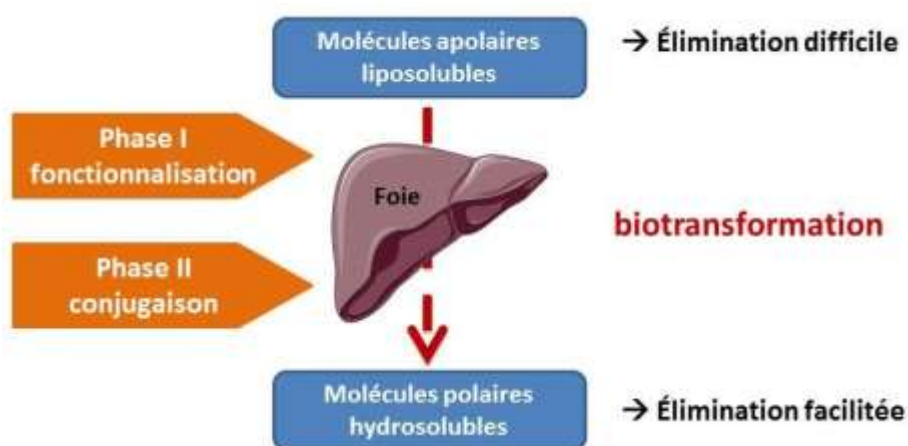


Figure II. 1 - Représentation schématique du mécanisme de détoxification des xénobiotiques.

La seconde est dite de conjugaison (**ou Phase II**) qui conduit à la genèse d'un adduit avec un composé très hydrosoluble, comme l'ion sulfate ou l'acide glucuronique. Le composé conjugué, beaucoup plus hydrosoluble, peut ensuite être excrété de l'organisme par voie urinaire ou biliaire. La position intermédiaire du foie entre l'intestin et la circulation systémique a orienté l'étude du métabolisme vers cet organe. Dans ce contexte, Müller et coll. démontrèrent *in vitro* l'implication des cellules hépatiques du rat dans la transformation du cet organe [42]. Plus tard, les travaux de Brodie et col.[43] Montrèrent que les enzymes membranaires hépatiques pouvaient convertir des xénobiotiques. Ces réactions ne pouvant se produire qu'en présence du NADPH (Nicotinamide Adénine Dinucléotide Phosphate) et de l'oxygène moléculaire.

II.2.1 - Caractérisation spectrale du cytochrome P 450

En 1958, Klineberg et Garfinkel mirent en évidence un pigment dans des fractions microsomales hépatiques de rat et de cochon qui, réduit par le NADPH, présentait une absorption caractéristique à 450 nm en présence de monoxyde de carbone tel qu'il est montré ci-dessous [44]

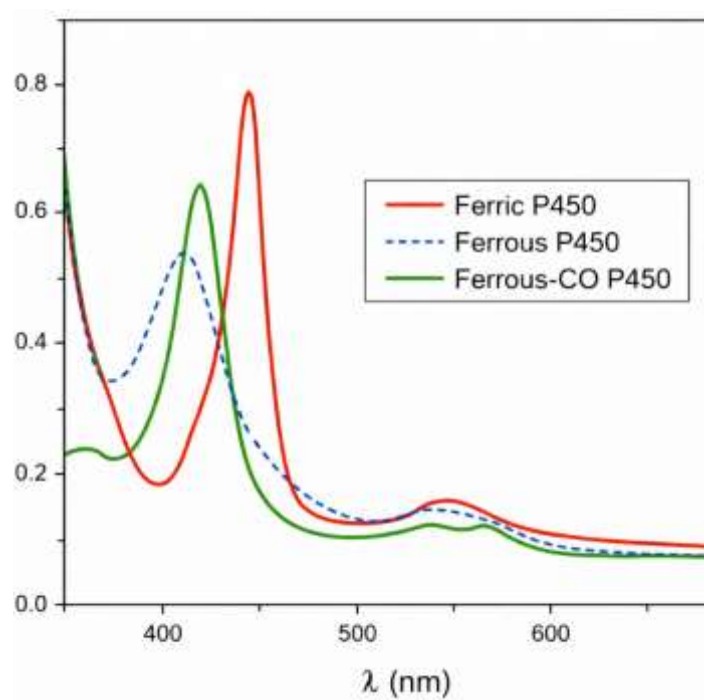
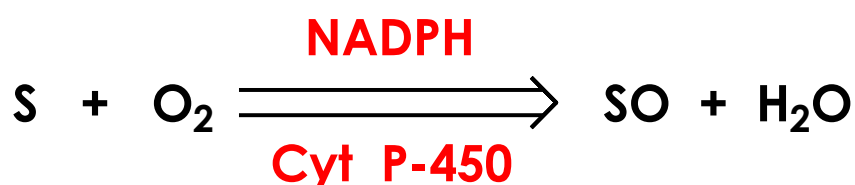


Figure II. 2 - Spectre d'absorption UV du cytochrome P450 à différents états d'oxydation.

Par la suite, les travaux de Sato permirent d'élucider la structure biochimique de ces pigments, en démontrant qu'il s'agissait d'hémoprotéines, appelées **cytochromes P450** [45]. Les cytochromes P450 constituent une large famille d'enzymes possédant un pouvoir spécifique de catalyser un grand nombre de réactions. Ce sont des mono oxygénases car elles sont capables d'activer le dioxygène par l'insertion d'un atome d'oxygène dans un substrat (S) et la réduction d'un deuxième atome en une molécule d'eau.

Le transfert électronique au cours de cette réaction est assuré par le coenzyme NADPH via une protéine. Le bilan réactionnel est donné par la réaction suivante:



Les cytochromes P450s sont des hémoprotéines constituées d'un hème relié à l'apoprotéine par un groupement cystéine (S) tel qu'il est montré sur la figure présentée ci-dessous.

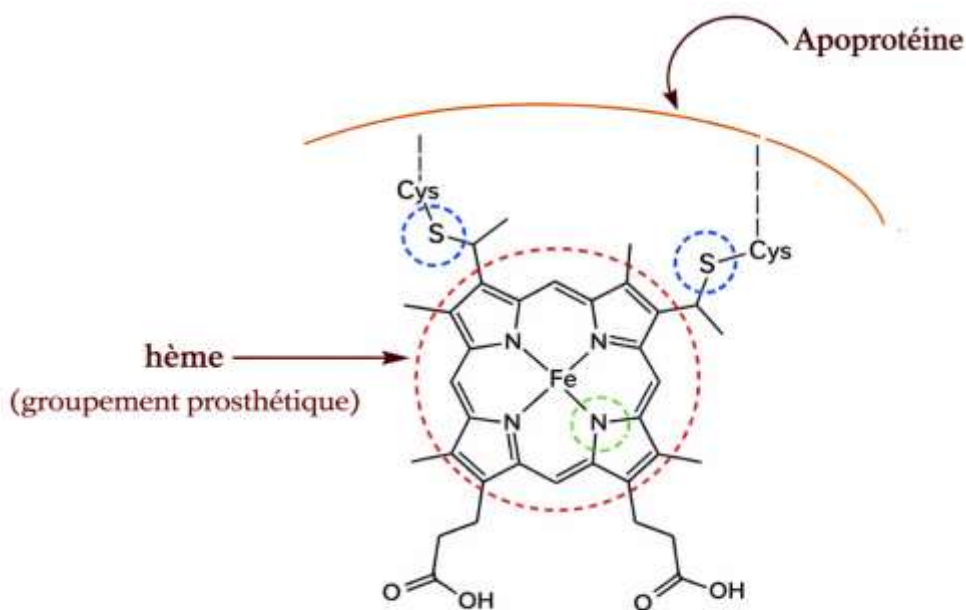


Figure II. 3 - Structure du cytochrome P450

La biosynthèse de l'hème est catalysée par la ferrochélatase tel qu'il est montré sur la figure donnée ci-dessous. C'est une enzyme assurant l'insertion de l'ion ferreux (Fe^{2+}) dans la protoporphyrine IX [46] .

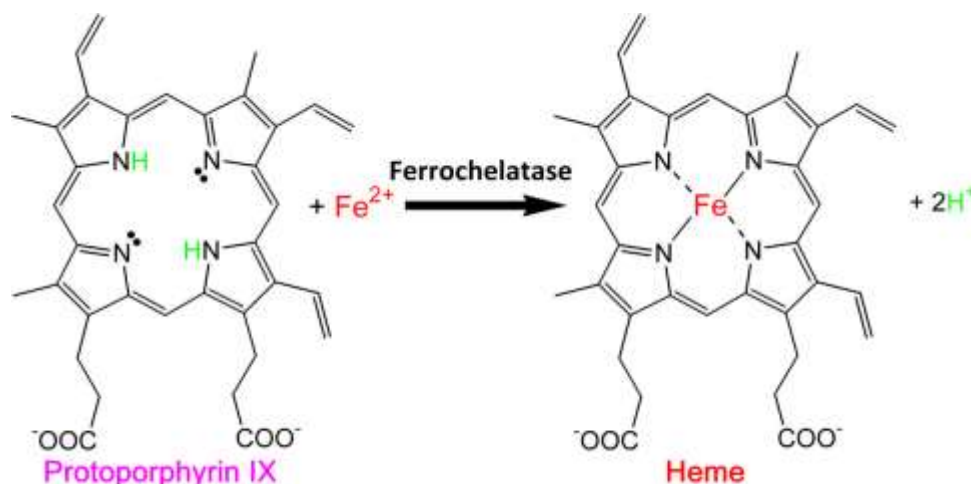


Figure II. 4 - Biosynthèse de l'hème.

Au sein des cytochromes P450, ce métal est lié aux quatre azotes pyrroliques de la porphyrine et au soufre de la cystéine axiale. L'apoprotéine étant une chaîne polypeptidique de masse moléculaire comprise entre 45 et 60 kDas. Dans le cytochrome P450, le plan de l'hème définit deux régions : la face proximale située du côté du ligand cystéine (Cys) et la face distale contenant le site actif de l'enzyme. L'hème est maintenu au sein de l'apoprotéine par une séquence protéique appelée « **Cys-Pocket** » située du côté proximal tel qu'il est montré ci-dessous.

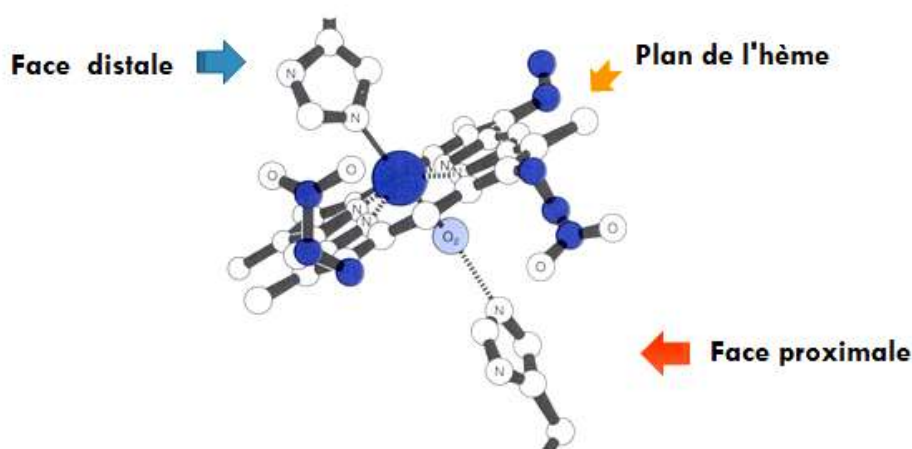


Figure II. 5 - Représentation tridimensionnelle de l'hème.

Une des particularités des cytochromes P450 réside en leur capacité de catalyser une multitude de réactions de mon oxygénation, en l'occurrence les réactions d'hydroxylation et de mono oxygénation tel qu'ils sont illustrés sur la figure donnée ci-dessous.

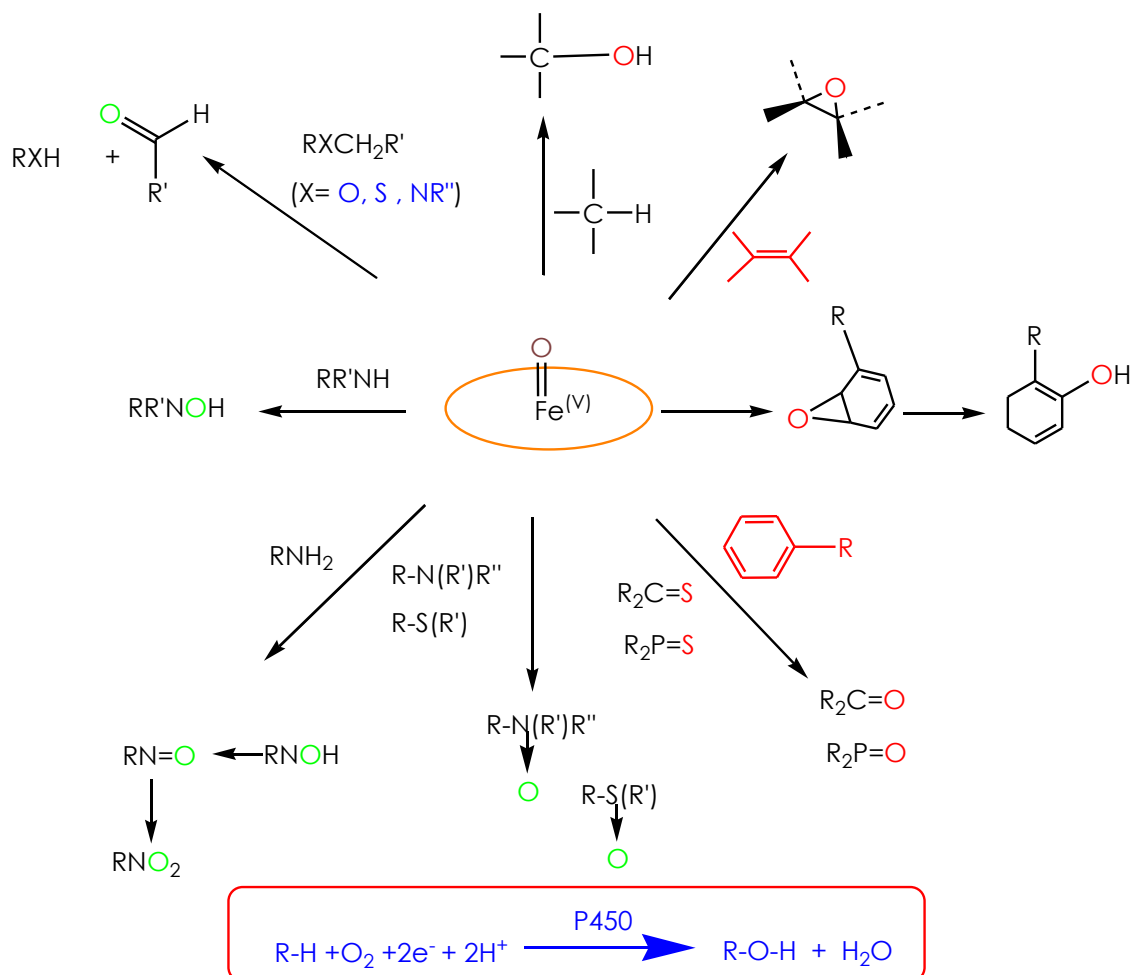


Figure II. 6 - Réactions de mono-oxygénation catalysée par cytochromes P450s[47]

Ces réactions nécessitent la présence de l'oxygène moléculaire, d'un donneur d'électrons et de protons. Par ailleurs, des réactions de déshydratation, des isomérisations et des réductions ont été aussi observées[48].

II.2.2 - Multiplicité des cytochromes P450s.

Les cytochromes P450 existent sous de variables formes chacune possède des propriétés différentes qui dépendent à la fois de leur sélectivité au substrat et de certaines caractéristiques physico-chimiques. Quelques exemples de ces structures sont montrés sur la figure suivante[49]

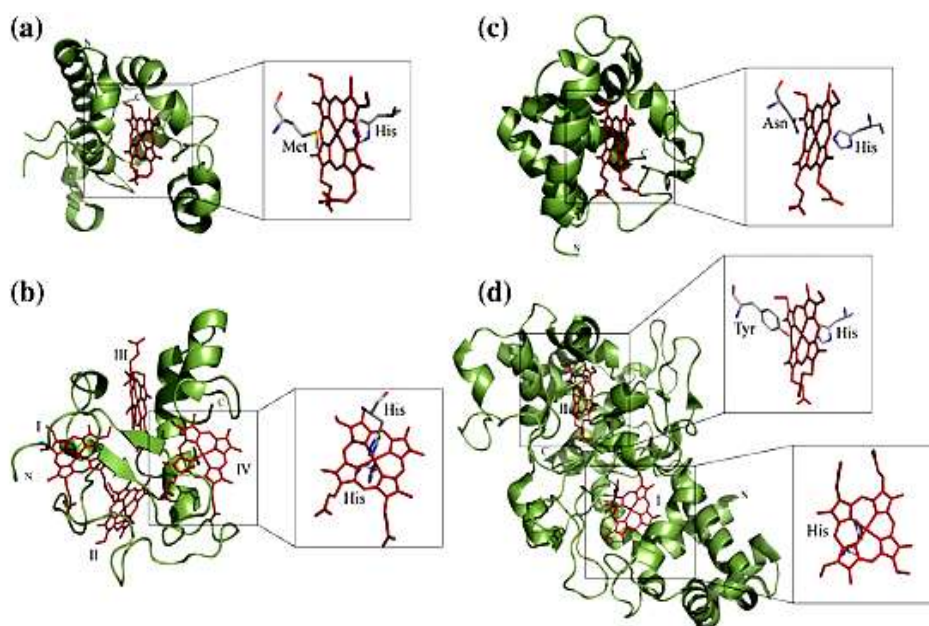


Figure II. 7 - Variabilité des formes et rôles des cytochromes P450s

Cette diversité des réactions catalytiques des cytochromes joue un rôle important dans la transformation des molécules endogènes et exogènes. D'une façon générale, les cytochromes P450s, selon les organismes dans lesquels ils sont exprimés, assurent essentiellement la métabolisation des xénobiotiques, la biosynthèse et la biodégradation des composés endogènes. Le cytochrome P450 est impliqué dans différents domaines dont les principaux sont montrés sur la figure suivante.

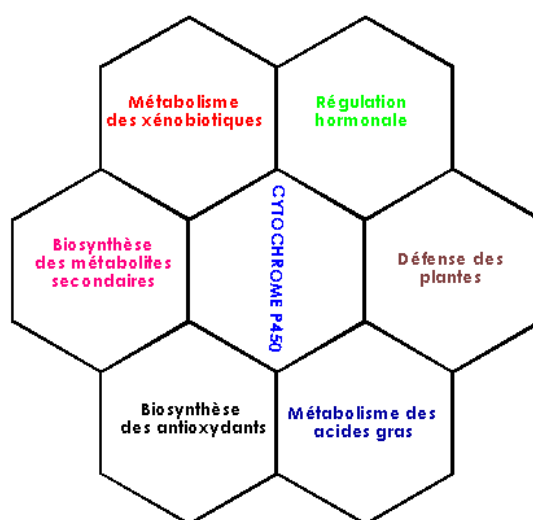


Figure II. 8 - Principaux domaines de recherche sur les cytochromes P450s.

II.2.3 - Propriétés chimiques des cytochromes

Dans le cytochrome P450, l'atome de fer est penta-coordonné par les quatre atomes d'azote pyrroliques de l'hème et par le ligand thiolate issu de la cystéine. Cette configuration lui permet de fixer un sixième ligand, qui peut être une molécule d'eau ou un atome donneur provenant d'un substrat lié au site actif. Les changements dans l'état de coordination du fer s'accompagnent généralement de signatures spectrales spécifiques observables dans le domaine UV-visible. À l'état natif, le fer est présent sous un équilibre entre deux états de spin. La coordination de l'hème du cytochrome P450 aux quatre atomes d'azote de la porphyrine IX, ainsi que la présence de ligands axiaux disposés perpendiculairement au plan porphyrinique, peuvent être interprétées à l'aide de la théorie du champ cristallin [50].

L'état de bas spin se caractérise par un fer Fe(III) hexacoordonné, inséré dans le plan de l'hème, dont le sixième site de coordination est le plus souvent occupé par une molécule d'eau. Cette espèce présente une bande d'absorption maximale située aux environs de 420 nm dans le spectre UV visible.

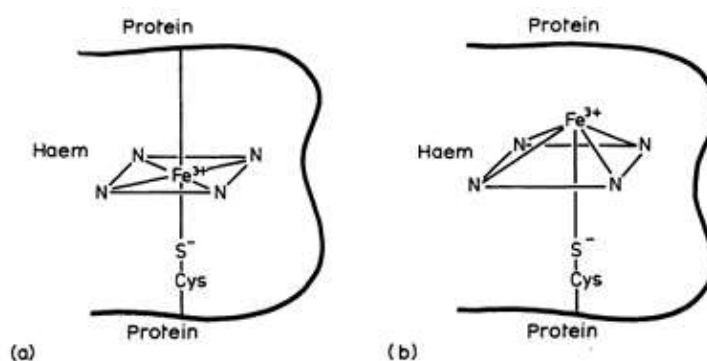


Figure II. 9 - Coordination du fer dans le cytochrome p450 à bas et haut spins.

Dans l'état de haut spin, le fer Fe(III) adopte une configuration penta-coordonnée et se trouve déplacé hors du plan de l'hème, ce qui se traduit par un maximum d'absorption autour de 390 nm dans le spectre UV-visible.

En présence d'un composé exogène qui se fixe au sein du site actif, différents cas de figure sont envisageables. **(i)** Le composé hydrophobe rentre dans le site actif, il chasse la molécule d'eau coordonnant le fer dans l'état bas spin. Le Fe (III) se retrouve donc à l'état haut spin. **(ii)** Si ce composé

porte un atome d'oxygène accessible au fer, comme une fonction alcool ou éther, cet oxygène peut complexer le fer penta coordonné, On retrouve ainsi le Fe (III) sous forme de bas spin.

II.2.4 - Cycle de mono oxygénation des substrats par les cytochromes P450

Le cycle catalytique des cytochromes P450 est initié par la fixation du substrat (RH) au sein du site actif, ce qui induit un changement conformationnel de l'état natif bas spin conduisant ainsi à l'éjection d'une molécule d'eau distale **(a)** et favorisant la position conformationnelle haut spin du complexe ferrique Fe (III) **(b)**.

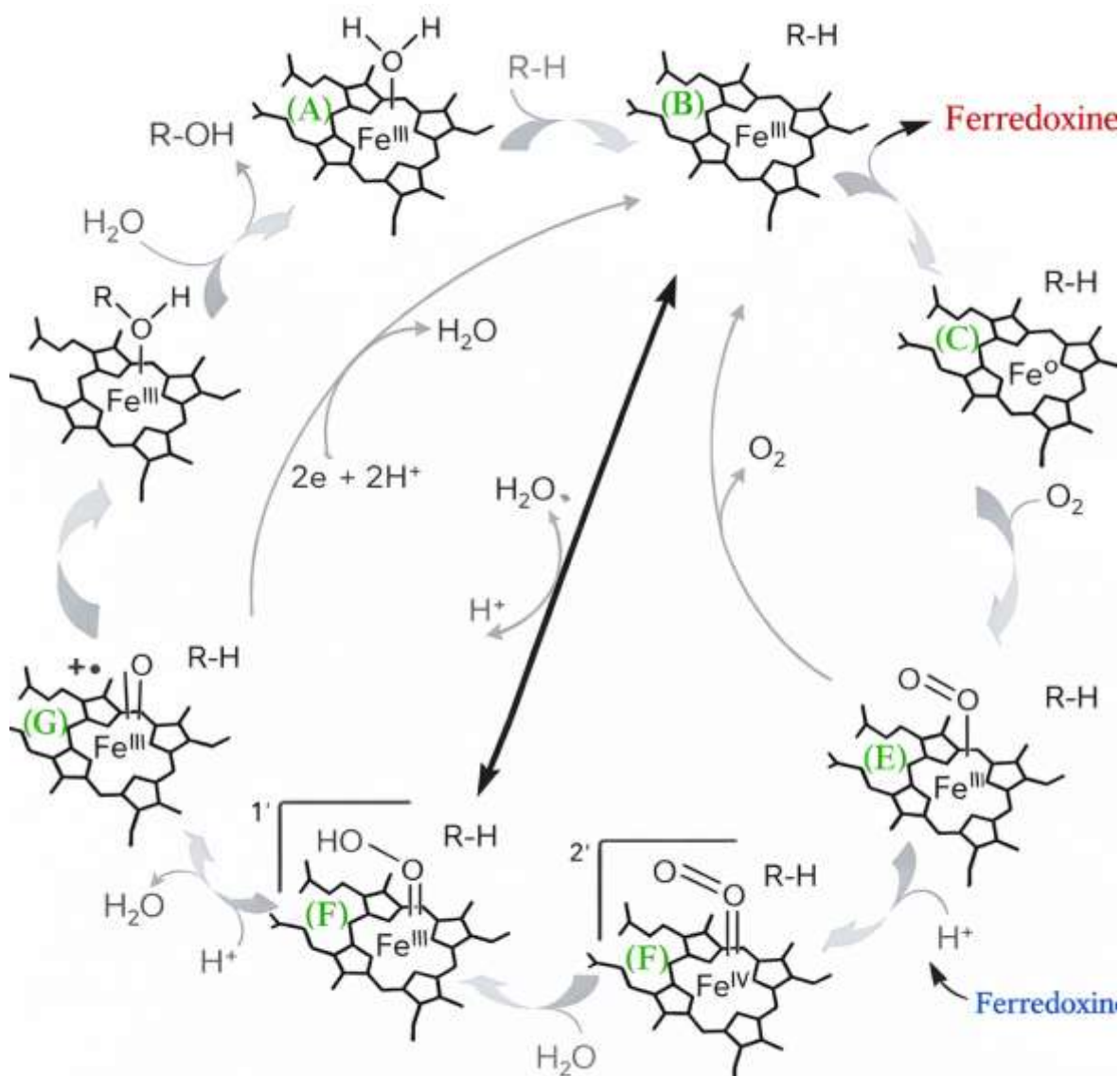


Figure II. 10 - Cycle catalytique du cytochrome P450

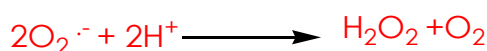
- 1) Cette fixation du ligand crée une augmentation du potentiel du couple Fe (III)/Fe (II), permettant le transfert d'un électron qui peut réduire le fer en complexe ferreux Fe (II) **(c)**. Dans certains cas le transfert électronique peut se produire sans fixation d'un composé dans le site actif.
- 2) La réduction du fer est suivie par la fixation de l'oxygène moléculaire sur le fer, donnant le complexe ferreux Fe (II)-O₂ **(D)**.
- 3) Le transfert d'un second électron vers ce complexe réduit l'oxygène en formant l'entité). Fe (III)-OO²⁻ **(E)**, qui par protonation, donne le complexe). Fe(III)-OOH **(F)**.
- 4) La rupture hétéro lytique de la liaison O-O est provoquée par une seconde protonation, formant de l'eau et le composé fer-oxo formellement écrit Fe (IV)=O•+ **(G)**.
- 5) Ce composé, hautement oxydant, peut transférer son atome d'oxygène au substrat.
- 6) Le métabolite sort du site actif.

II.2.5 - Cycle court des cytochromes P450.

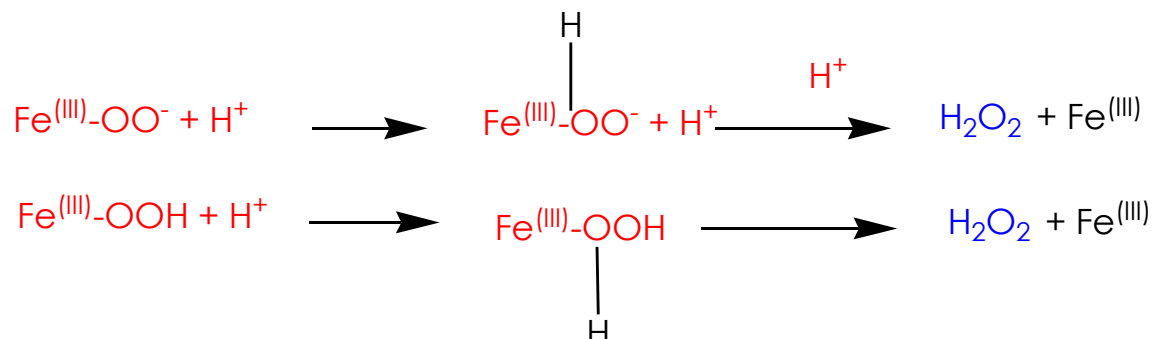
La consommation d'une molécule de **NADPH** doit s'accompagner de l'oxygénation d'une molécule de substrat. Cependant, dans le cas des cytochromes P450s impliqués dans la métabolisation des xénobiotiques (RH), ce couplage n'est pas aussi efficace et des voies secondaires « cycle court » peuvent se produire, ce qui se traduit par une formation du complexe Fe (III) sans oxydation du substrat.

Ce découplage entre transfert d'électrons et transfert de l'atome d'oxygène peut apparaître au niveau de plusieurs étapes du cycle catalytique :

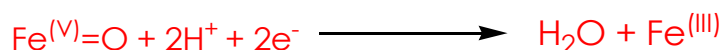
Le complexe ferreux Fe (II)-O₂ peut se décomposer en formant l'ion super oxyde O₂⁻ et le complexe ferrique Fe (III). Cet ion super oxyde peut alors se disputer pour donner du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et de l'oxygène moléculaire :



L'addition d'un proton sur l'atome d'oxygène qui est ligand du fer dans les complexes proxy ferrique Fe (III)-OO- ou hydro Peroxo Fe (III)-OOH se traduit par la formation de Fe (III) et d'une molécule de peroxyde d'hydrogène :



L'entité fer-oxo Fe (V=O) peut redonner également l'état natif Fe (III) après consommation de deux protons et deux électrons :



Ce découplage dépend de paramètres qui influent sur la vitesse de transfert des électrons ou des protons, comme l'accessibilité de l'eau au site actif, un positionnement du substrat trop éloigné du fer, l'absence de sites suffisamment réactifs sur le substrat.

II.2.6 - Chaîne de transfert électronique

L'hème des cytochromes P450 est le siège d'activation de l'oxygène moléculaire. IL s'y produit concomitamment l'insertion d'un atome d'oxygène dans un substrat (S) et la réduction de l'autre en molécule d'eau. La réaction de mono oxygénation nécessite un approvisionnement progressif d'électrons provenant principalement de la Nicotinamide adénine di nucléotide phosphate (**NADPH**). Les résidus mis en jeu dans la chaîne de transfert électroniques sont des flavoprotéines dont les structures sont présentées sur la figure suivante :

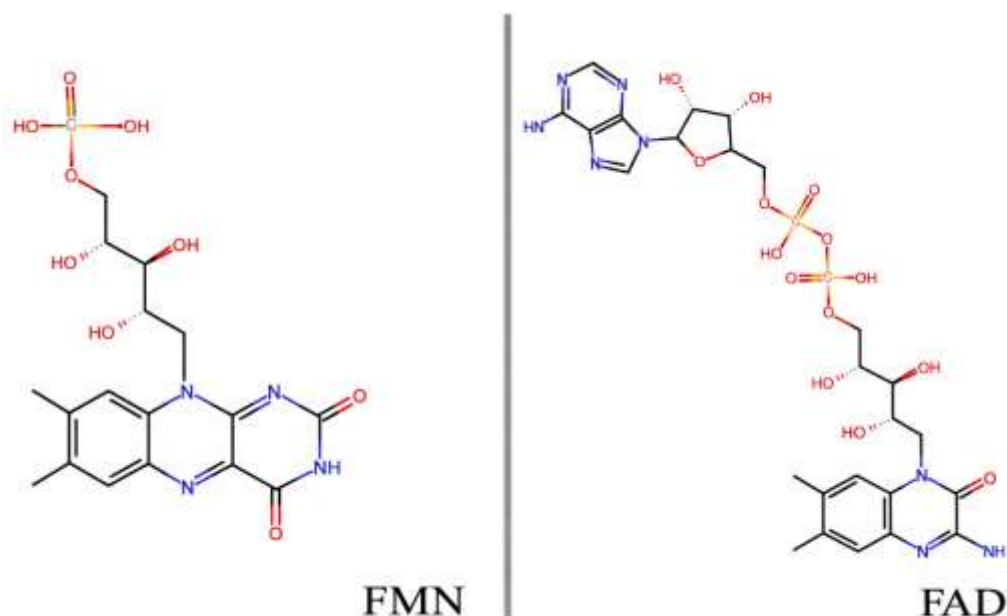


Figure II. 11 - Structures des flavoprotéines impliquées dans la chaîne de transfert électronique : FMN et FAD.

Les relais électroniques impliqués dans le cycle catalytique sont représentés sur le schéma donné ci-dessous.

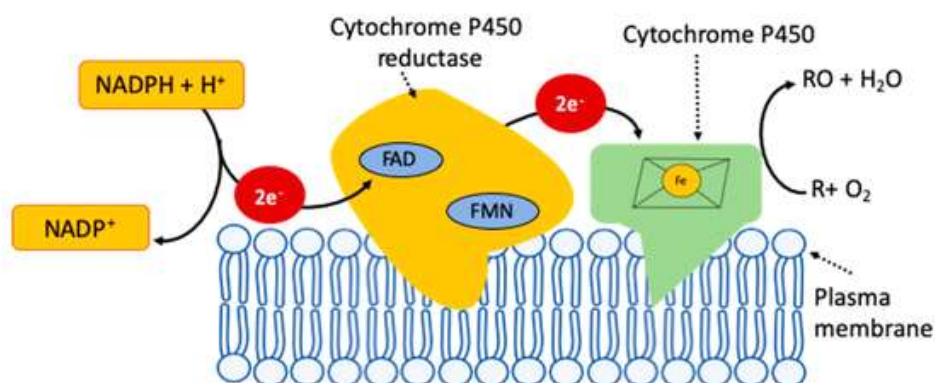


Figure II. 12 - Chaîne de transfert électronique impliquée dans l'activation du cytochrome 450[51].

Ces flavoprotéines sont divisées en deux classes : mitochondriales et microsomales. La première (I) utilise un système à deux partenaires tel qu'il est illustré ci-dessous.

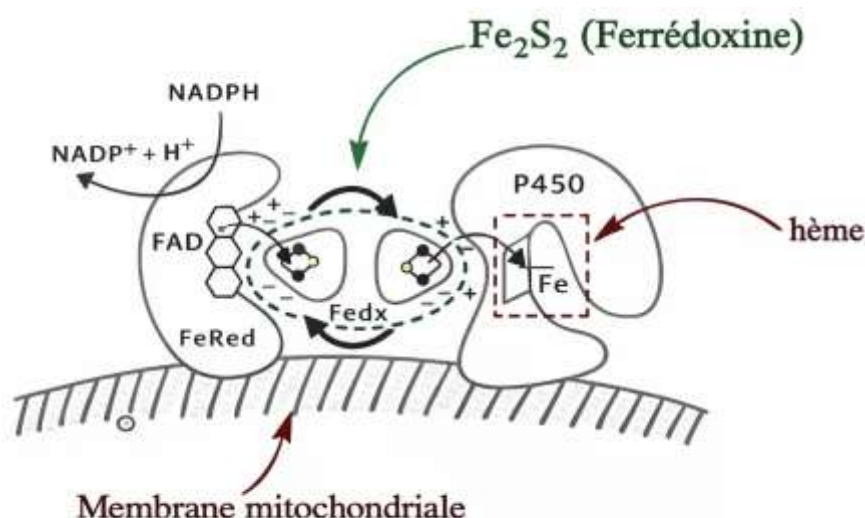


Figure II. 13 - Diagramme de transfert électronique impliquant des cytochromes **P450** isolée à partir de la mitochondrie.

Dans ce mécanisme, le NADPH libère ses électrons au profit de la fraction flavine adénine di-nucléotide (**FAD**) de la ferrédoxine réductase (**FeRed**). Celle-ci s'associe par d'interactions électrostatiques avec la ferrédoxine (**Fed**) qui transfère par le biais des clusters en Fe₂S₂ ces électrons au partenaire rédox du site actif du cytochrome P450. Les centres **FeS** sont des groupements prosthétiques modulant la structure et l'activité des protéines et sont communément liés aux protéines par les groupements thiols (**SH**) des cystéines. Les centres **FeS** connus jusqu'à présent sont classés en différents types tels qu'ils sont montrés sur la figure suivante :

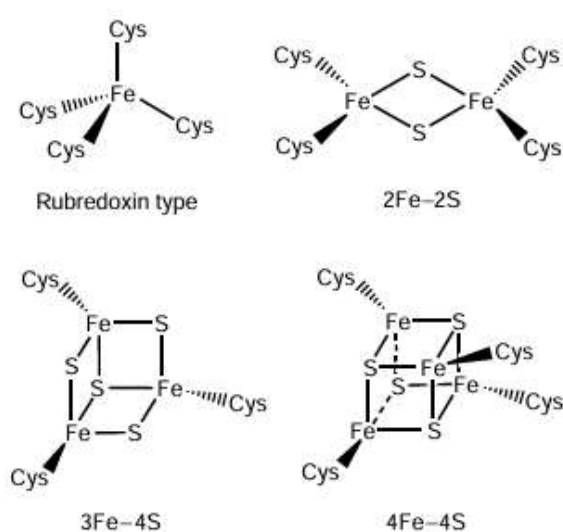
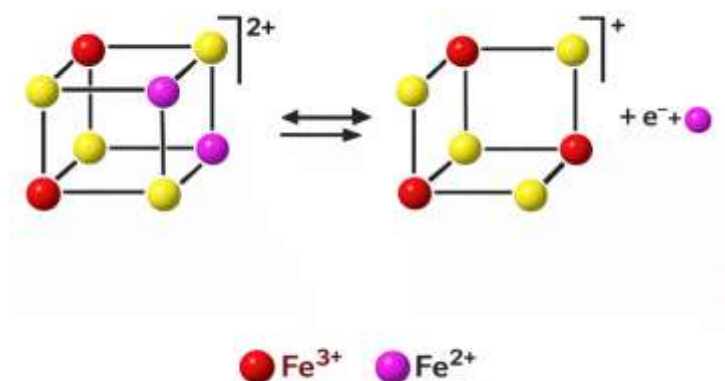


Figure II. 14 - Différents types de clusters FeS prosthétiques[52].

Ces résidus protéiques assurent des rôles variés, principalement liés à la capacité du fer à alterner entre les états d'oxydation Fe^{2+} et Fe^{3+} . En effet, selon le degré de polarisation de l'environnement protéique, le potentiel redox des centres **FeS** varie entre -305 et 455 mV ce qui en fait d'excellents donneurs et accepteurs d'électrons[53].



La deuxième classe (II) de la chaîne de transfert électronique impliqué dans le processus d'activation du centre actif de l'hème est schématisée ci-dessous :

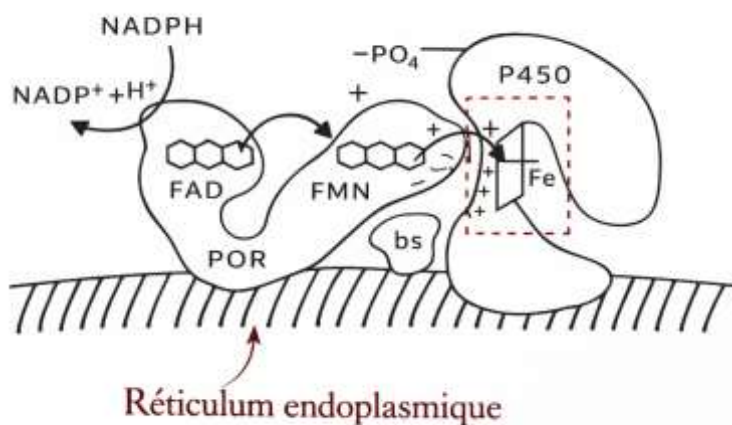


Figure II. 15 - Représentation schématique du transfert électronique impliquant des cytochromes P450 isolée à partir du réticulum endoplasmique.

Dans ce mécanisme, Le NADPH interagit avec le cytochrome P450 réductase (**POR**) en lui transférant un doublet électronique qui sera transmis à la flavine adénine di nucléotide (**FAD**). A ce stade, le changement conformationnel de l'hème se trouve bloqué en faveur d'un rapprochement

immédiat entre la flavine adénine di nucléotide (**FAD**) et la flavine mono nucléotide (**FMN**) facilitant ainsi le transfert électronique.

II.3 - SYSTEMES BIOMIMETIQUE MODELES DU CYTOCHROME P-450

Les métallo porphyrines, principalement du Fer et du Manganèse, sont les premiers modèles ayant été développés. Les porphyrines dérivent de la porphyre, composé cyclique formé de quatre noyaux pyrrolique liés par des ponts méthane tel qu'il est montré ci-dessous.

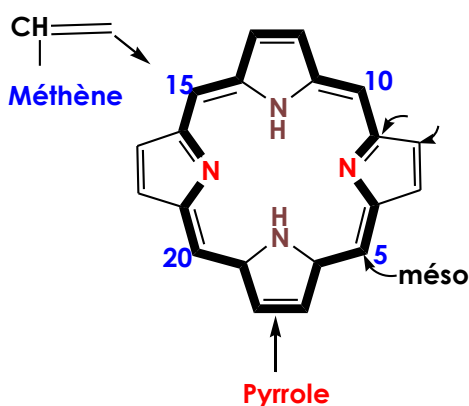


Figure II. 16 - Structure générale du porphyre.

Il s'agit d'un système aromatique comportant 22 électrons (π) mais seulement 18 d'entre eux sont impliqués dans l'aromaticité. La fonctionnalisation des positions périphériques du macrocycle, les positions (β) pyrroliques et méso, permet de moduler les propriétés électroniques de la porphyrine. Tout dérivé de porphyrine dans lequel au moins un des atomes d'azote centraux de la porphyrine forme une liaison avec un ion métallique (M) est appelé métallo porphyrine. Le cas le plus simple est celui du métallo porphyrine monométallique (MP) présentée ci-dessous.

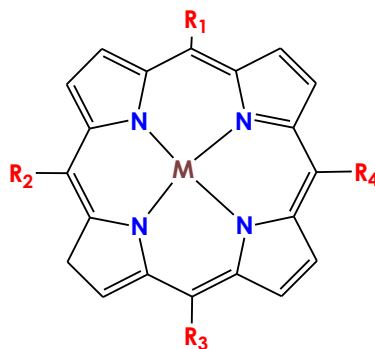


Figure II. 17 - Structure d'une porphyrine monométallique.

II.3.1 - Synthèse des Porphyrines.

D'une manière générale, les porphyrines sont obtenues par la réaction de condensation dans un solvant approprié d'un aldéhyde et du pyrrole. Les méthodes de synthèse des porphyrines les plus couramment utilisées sont présentées ci-dessous.

II.3.2 - Méthode de Rothemund

Cette méthode consiste à chauffer le pyrrole et l'aldéhyde en tube scellé dans le méthanol ou la pyridine. La du porphyre a ainsi été obtenue avec un rendement de 9 %[54]. La réaction mise en jeu est présentée sur la figure donnée ci-dessous. A noter que cette méthode est restée limitée à la préparation de méso-du porphyre.

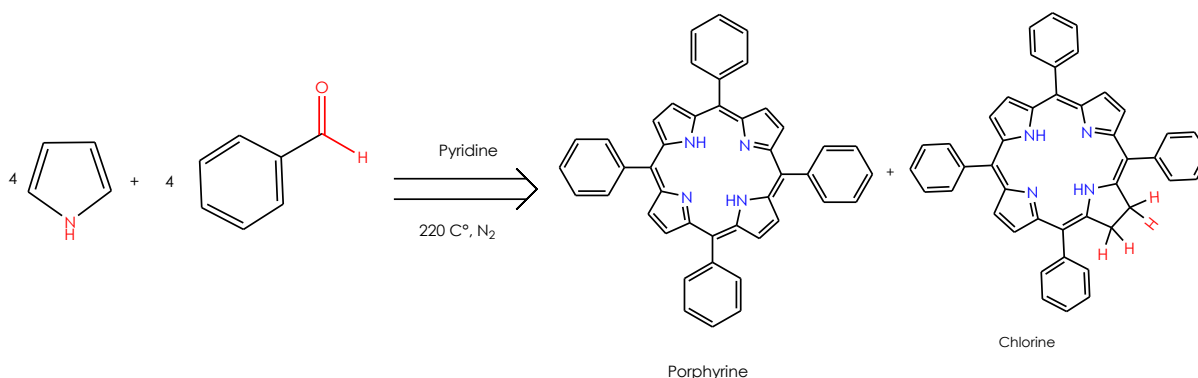


Figure II. 18 - Schéma de synthèse d'une méso-porphyrine suivant la méthode de du porphyre.

II.3.3 - Méthode d'Adler et Longo

En 1967 Adler et Longo ont développé une nouvelle voie d'accès aux porphyrines dans laquelle l'aldéhyde et le pyrrole sont chauffés au reflux dans l'acide propénoïque. Depuis lors, cette méthode a été élargie à un grand nombre d'aldéhydes permettant ainsi d'atteindre des rendements supérieurs à 20 %. La réaction mise en jeu est présentée sur la figure donnée ci-dessous. Cependant, ce mode de synthèse ne peut être utilisé avec des aldéhydes portant des groupements fonctionnels sensibles.

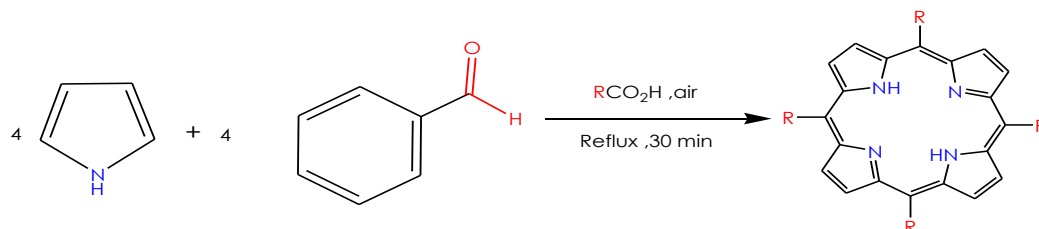


Figure II. 19 - Schéma de synthèse d'une méso-porphyrine suivant la méthode d'Adler et Longo[55]

II.3.4 - Méthode de Lindsey

La préparation de la porphyrine dans ce cas est réalisée en deux étapes à température ambiante. Une du porphyrène est obtenue dans un premier temps en faisant réagir du pyrrole et de l'aldéhyde en présence d'un catalyseur (acide du porphyrène, BF₃-éthérate, BF₃-éthanol). Le produit résultant est dans un deuxième temps transformé en porphyrine par addition d'un oxydant (DDQ par exemple). Les rendements sont compris entre 0 à 50% en fonction de l'aldéhyde utilisé. La réaction mise en jeu est présentée ci-après

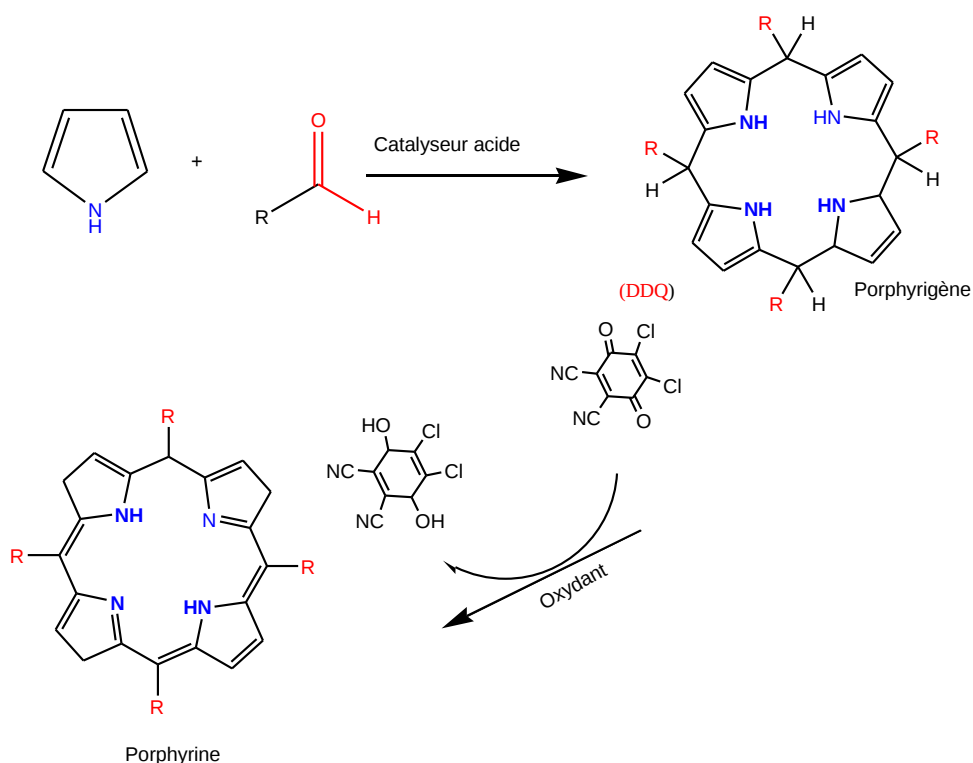


Figure II. 20 - Schéma de synthèse d'une porphyrine suivant la méthode de Lindsey[56].

Les porphyrines sont relativement flexibles et peuvent être déformées. A l'état cristallin plusieurs conformations peuvent être observées selon la nature des substituants en position méso et du métal présent dans sa cavité. Ci-dessous sont présentées les principales conformations d'une porphyrine.

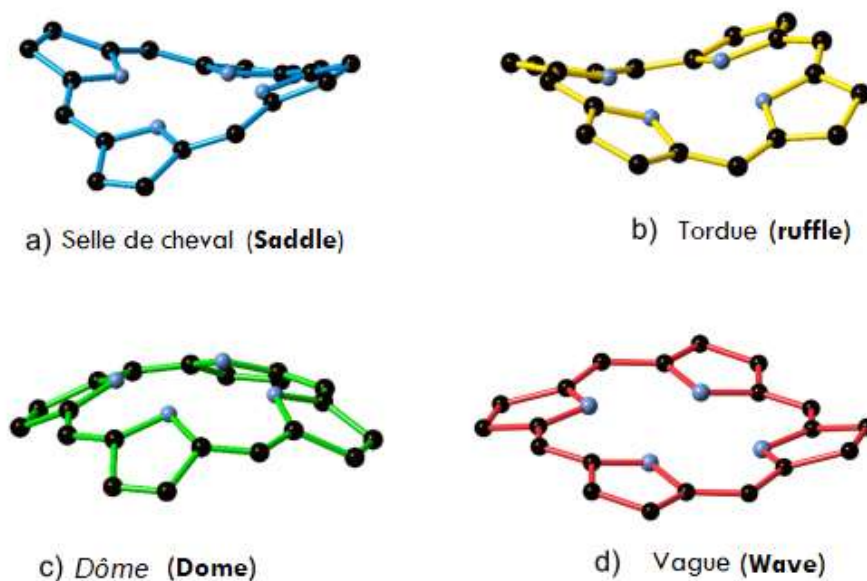


Figure II. 21 - Différents modes de déformations hors du plan des porphyrines[57].

II.3.5 - Métallation des porphyrines

La préparation des porphyrines métallées s'effectue le plus souvent par réaction de la porphyrine sous forme de base libre avec l'ion métallique correspondant, noté (**MP**), accompagnée de la libération de (**HX**). Il convient de souligner que la quasi-totalité des métaux et des métalloïdes peuvent se coordonner aux atomes d'azote du macrocycle porphyrinique (**P**).

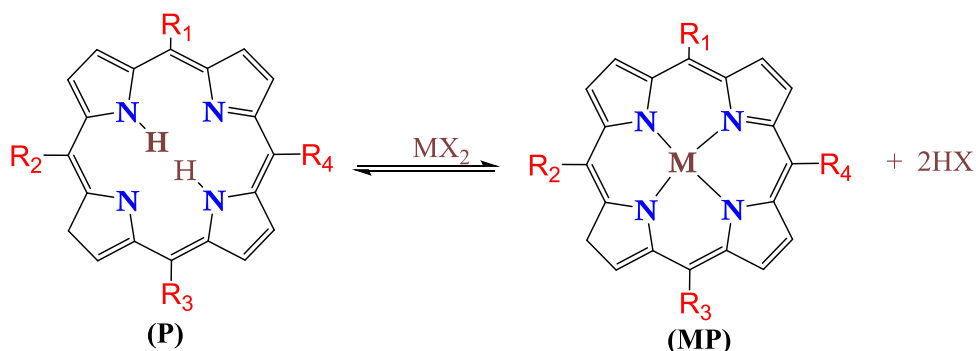


Figure II. 22 - Métallation d'une porphyrine(P)[58]

Un grand nombre de systèmes modèles du cytochromes P-450 est reporté dans la littérature et diverses études ont montré que l'hémoprotéine de fer est capable de reproduire les réactions du P-450[59]. Cependant, sans le milieu protecteur de l'enzyme, le cycle hémoprotéinique est vite oxydé et détruit dans les conditions des réactions envisagées. Ainsi, diverses tétraarylporphyrines synthétiques

associant plusieurs métaux (Fe, Co, Cr, Mn, Ru ...etc.) ont été préparés et utilisées comme modèles biologiques. Par exemple, l'utilisation de porphyrines substituées avec des phényles sur le carbone en position méso (les tetra phényles porphyrines ou TPP) offre des systèmes catalytiques plus stables et résistant que l'hème vis-à-vis des dégradations oxydantes. Par ailleurs, le groupe phényle peut être substitué avec des halogénures (perfluoroTPP)[60], 2,6 dichloro TPP)[61] ou avec des groupes aryle(tétramésitylporphine)[62]. On obtient ainsi des systèmes catalytiques très actifs et sans décomposition des métallo porphyrines [63].

Notons aussi que des structures porphyriniques à anses de panier ont été développées par Mansuy [64,65] et Collman[66] de manière à créer un site actif analogue à celui du cytochrome P-450 .

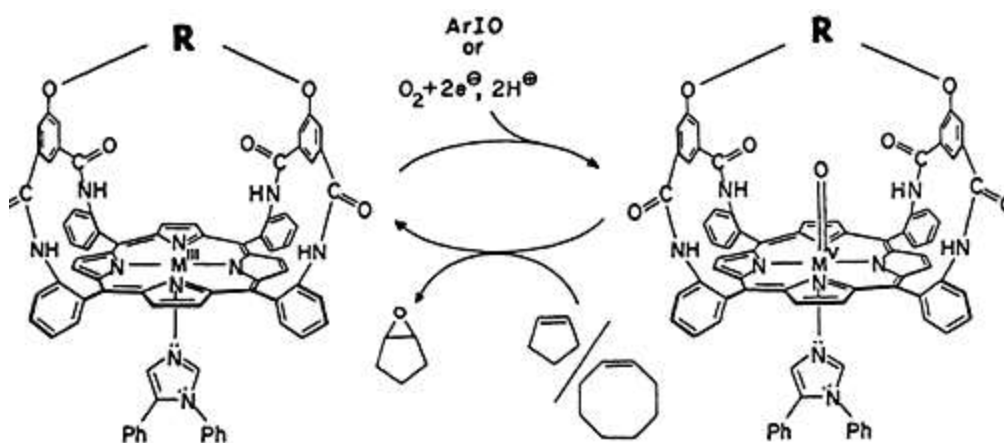


Figure II. 23 - Structure porphyrinique a anse de panier (picnic-Basket)

Ces ligands axiaux du métal central fixés par liaison covalente au cycle porphyrinique provoquent une contrainte stérique qui favorise la sélectivité de la réaction. C'est donc par effet stérique que la sélectivité est recherchée, en modifiant l'environnement immédiat du métal.

II.3.6 - Modèles biomimétiques utilisant divers types d'oxydants.

Les systèmes chimiques modèles utilisant l'iodosobenzène PhIO ont été les premiers mis au point[59,67] et nous en citerons ici quelques exemples. Groves a décrit un système catalytique comportant la porphyrine de fer Fe (III)TPPCl et l'iodobenzène et reproduisant la plupart des réactions d'oxydation du cytochrome P-450. Par exemple, l'époxy dation du cyclohexène et l'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol ont été réalisés avec ce système et dont les rendements

étaient respectivement 55% et 8%. Hill et Schardt[68] et Groves[69] ont montré que la porphyrine de Manganèse (Mn(III)TPPCl) en combinaison avec l'iodobenzène est plus efficace que le complexe Fe(III)TPPCl dans les réactions d'hydroxylation des alcanes, mais ce système est moins stéréosélectif pour les réactions d'époxydation.

Groves a attribué cette différence de comportement entre la porphyrine de fer et la porphyrine de Manganèse à la différence de la nature de l'intermédiaire oxo. L'utilisation du système catalytique formé par la pentafluoriodosobenzène et la porphyrine 2,6 dichloro Fe (III)TPPCl ou 2,3,4,5,6 pentachloroFe (III)TPPCl par Traylor et col.[61] a permis de réaliser l'hydroxylation de substrat aromatique. Plus récemment encore Kuroda et col.[70] ont développé un autre système catalytique constitué d'une porphyrine de fer insérée entre deux poches hydrophobes par PhIO de cyclodextrine, et ce système a été utilisé avec succès dans l'époxydation des alcènes hydrophobes par PhIO en solution aqueuse. En 1991, Natta et col.[71] ont utilisé également PhIO comme donneur d'oxygène, en combinaison avec une porphyrine de fer chirale pour l'époxydation asymétrique du 2-nitrostyrène avec un rendement atteignant 89 %. La même année Mansuy et col.[72] ont réalisé une étude comparative des propriétés catalytiques de différentes porphyrines, d'où il ressort que les porphyrines de fer contenant des pyrroles poly halogénés sont bien meilleurs que leurs homologues non halogénés, en particulier dans les réactions d'hydroxylation des alcanes peu actifs comme le pentane et l'heptane. Les auteurs suggèrent que cette différence de comportement est due à un changement total de la structure de l'espèce à oxygène actif.

L'étude de ce système catalytique à base de métallo porphyrines et d'iodobenzène a été à l'origine du développement d'un grand nombre de modèles biomimétiques mettant en jeu divers types de donneurs d'oxygène. L'hypochlorite de sodium développé par Tabushi et Koga[73] en milieu biphasique a par ailleurs été appliqué avec plus de succès par Meunier[74] qui a réussi à contrôler la distribution des produits de la réaction. Banfi et Col. [75] ont récemment présenté une évaluation des performances de quelques tétraarylporphyrines de fer et de manganèse utilisés avec NaOCl où il apparaît que seules les porphyrines de manganèse présentent une bonne résistance à l'auto-destruction. De leur côté, Groves et Col.[76] ont montré la possibilité d'utiliser l'acide m-chloroperoxy benzoïque comme donneur d'oxygène, tandis que Sawyer et col.[77] ont développé l'utilisation de

l'acide m-chloroperoxy benzoïque, du pentafluoriodosobenzène et de l'ozone à basse température. Sawyer a décrit ces systèmes comme étant très efficaces en catalyse d'époxydation des alcènes. Une étude réalisée en 1985 introduisait l'hydrogénopersulfate de potassium KHSO_5 comme donneurs d'oxygène en combinaison avec le complexe 2,3,4,5,6- pentafluoro Mn(III) comme catalyseur en présence de pyridine, et des oléfines terminales ont ainsi été époxydées avec des rendements de 60-80 % [78]. Enfin Mansuy et col. [79] ont montré que l'utilisation de l'eau oxygéné constitue un système très performant pour l'hydroxylation des alcanes et l'époxydation des alcènes et ce en combinaison avec la porphyrine 2,6-dichloro Mn(III)TPPCl comme catalyseur et en présence d'imidazole.

Ces auteurs obtiennent un rendement de 91% d'époxyde de cyclohexène avec une consommation de 100% du substrat. Ces mêmes auteurs ont présenté une étude comparative des porphyrines de fer et de manganèse dans les réactions d'oxygène avec H_2O_2 en présence d'imidazole ou ils ont montré que la porphyrine tétra (2,6 dichlorophenyl) porphyrine de manganèse donne des meilleurs résultats que son analogue de fer [80].

II.3.7 - Nature du complexe à oxygène actif.

Dans l'ensemble de ces travaux, les différentes équipes de recherche ont essayé de mettre en évidence la nature du complexe à oxygène actif intervenant dans ces systèmes modèles. Ainsi, un complexe fer-oxo a été mis en évidence par Groves et col. [76] en utilisant diverses méthodes spectroscopiques (RMN ^1H , RPE, EXAFS) indiquant qu'il s'agit du complexe dont la structure est présentée ci-dessous.

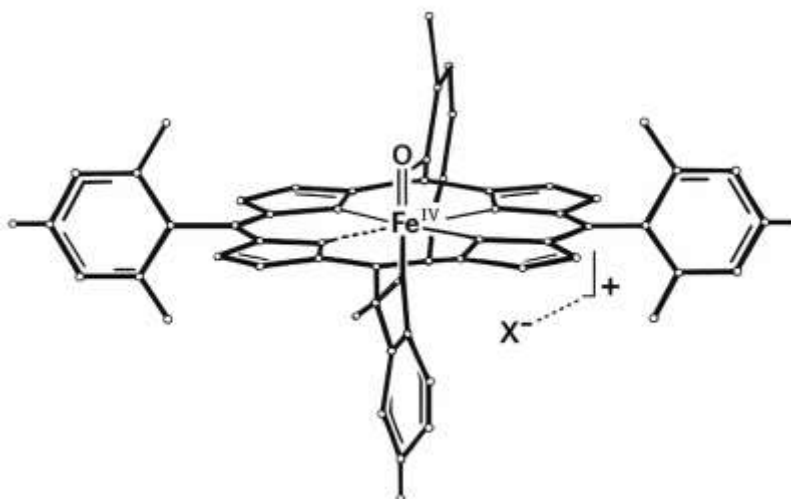


Figure II. 24 - Structure du complexe fer-oxo de la tétramesitylporphyrine

Ce même type de complexe a été préparé par oxydation électrochimique du complexe Fe (III)(TMP)(OH)[81,82], par oxydation chimique du complexe [Fe (IV)TMP] =O] et par action de C_6F_5IO sur Fe (III)(TDCPP) (ClO_4)[77][83].

L'analyse structurale par des méthodes spectroscopiques, magnétiques et électrochimiques ont confirmé la formation du même espèce oxydante fer-oxo. Cet intermédiaire réactionnel époxyde les alcènes de manière quantitative et stéréospécifique. Groves et col.[84] ont mis en évidence la formation à $-80C^{\circ}$ d'un complexe oxo du manganèse (V) par réaction de l'acide métachloroperbenzoïque avec $Mn(III)(TMP)(X)$, ($X=OH$ ou Cl). Ce complexe a été caractérisé par RMN1H et RPE. Il est très instable et évolue vers un complexe oxo du manganèse (IV) qui a été identifié par spectroscopie de masse, RPE, RMN1H et par mesure de susceptibilité magnétique.

Le complexe oxo du manganèse(V) a été décrit comme étant capable d'époxyder de manière stéréospécifique le b-méthylstyrène alors que le complexe du manganèse (IV) peut réaliser la même réaction mais de manière non stéréospécifique. D'une façon générale, il semble d'après ces études que le mécanisme de la réaction d'époxy dation varie suivant la nature du métal, de l'oxydant, de la présence et le type de ligand axial, des propriétés stériques et électroniques de la porphyrine, les conditions de réaction et la nature de l'alcène.

II.3.8 - Système biomimétique utilisant oxygène moléculaire.

Le cycle catalytique long du cytochrome P-450 est plus difficile à mimer en raison de la coexistence dans un même milieu d'un complexe oxo à haut degré d'oxydation et d'une espèce réductrice. Dans un tel système, le substrat est généralement beaucoup moins oxydable que le réducteur. Ainsi les rendements en produits d'oxydation par rapport au réducteur sont souvent limités. Cependant, il a été mis au point des systèmes faisant appel à oxygène moléculaire et un réducteur. Les différents auteurs se sont efforcés d'améliorer l'efficacité de ces systèmes biomimétique, en utilisant divers agents réducteurs et en modifiant la structure de la porphyrine. Ainsi, il apparaît de l'ensemble de ces travaux que les porphyrines tétraphénylporphyrine de fer et de manganèse (MnTPPCL et FeTPPCL) ont été les plus développées, et les travaux actuels s'orientent vers deux nouvelles familles de porphyrines poly halogènes car elles offrent une meilleure résistance à la dégradation chimique. Les réducteurs chimiques couramment utilisés en catalyse biomimétique sont rassemblés dans le tableau donné ci-dessous.

Tableau II. 1 -Réducteurs chimiques utilisés en catalyse biomimétiques

Réducteurs	Systèmes catalytiques	Réf.
NaHB ₄	MnTPPCL	[85]
NaHB ₄	FeTPPCL + riboflavine	[86]
H ₂ -Pt	MnTPPCL + N-MeImd	[87]
electrode modifié	MnTPPCL + MeImd +Anhyd.Benzoïque	[88]
Ascorbate de sodium	MnTPPCL (système biphasiques)	[89]
Poudre de zinc	MnTPPCL + N-MeImd+acide acétique	[90]
Amalgame de zinc	FeTPPCL + N-MeImd	[91]
10-méthylacridan	FeTPPCL + N-MeImd + HClO ₄	[91]
Dithionite de sodium	MnTPPCL +Bleu de méthylène	[92]
électrochimie	MnTPPCL + N-MeImd+ anhydride benzoïque	[93]

II.3.9 - Système biomimétique utilisant des complexes métallo porphyrines.

Dans le but d'améliorer les systèmes modèles du cytochrome P-450, différentes équipes de recherche se sont orientées vers le développement d'autres systèmes catalytiques impliquant des complexes différents des métallo porphyrines. Ainsi, Murray et col.[94] ont rapporté l'utilisation de complexes base de Schiff de Manganèse comme $[Mn(III)(salen)(benzoate)]$ comme catalyseur efficaces dans l'époxydation du cyclohexène par l'oxygène moléculaire dans l'acétonitrile. Katsuki et col.[95] ont décrit une série de complexes chiraux du manganèse(III)(salen) qui ont été utilisés dans les époxydations énantiosélectives d'oléfines.

La nécessité d'un bon contrôle de ce genre de réactions catalytiques et la mise en jeu d'échange électronique sur le centre métallique font apparaître l'électrochimie comme méthode de choix pour la réalisation de processus catalytique modèles du cytochrome P-450. Le bon choix du matériel d'électrode et l'application d'un potentiel correct permet ce contrôle, en évitant ainsi les réactions parasites.

La mise en œuvre de ces systèmes biomimétiques a été souvent réalisée à partir de chacun des composés en solution. Toutefois, il est apparu intéressant de fixer le catalyseur sur un support, de manière à confiner la réaction dans un site donné. Ainsi, Devynck et col.[96] ont décrit un système catalytique où l'oxygène moléculaire est activé par un film de poly pyrrole fonctionnalisé par une porphyrine de manganèse fixée sur la surface d'une électrode de graphite (catalyse supportée), et en utilisant la voie électrochimique pour la réduction du manganèse. Cette approche a permis d'augmenter d'une façon considérable l'efficacité de catalyseurs dans la réaction d'oxydation du cyclooctène par l'oxygène moléculaire. A noter que l'efficacité dans ce cas est évaluée à partir du calcul du nombre de cycle catalytique (turnovers).

II.4 - LA CATALYSE BIOMIMETIQUE SUPPORTEE.

Au cours de ces dernières années, l'immobilisation de nombreux catalyseurs actifs en solution sur des supports solides a connu un développement considérable. L'immobilisation sur des supports tels que la silice, les argiles, les zéolites ou les polymères organiques est considérée comme pouvant imiter l'activité catalytique d'une enzyme. L'isolation du site actif du catalyseur dans le réseau du

support favorise l'activité catalytique du système en augmentant la sélectivité de la réaction catalytique mise en jeu, ainsi que l'efficacité et la stabilité du catalyseur. De plus, la fixation du catalyseur rend la mise en œuvre du système plus pratique puis qu'il facilite la séparation et la purification des réactifs, des produits et du catalyseur. En plus ; il a été montré que la fixation sur support permet d'utiliser des quantités de catalyseurs nettement plus faibles, ce qui constitue des points très avantageux par rapport à la catalyse homogène.

II.4.1 - Les supports minéraux

Différents matériaux tels que l'alumine, les argiles ou les zéolites ont été utilisés pour supporter divers types de catalyseurs. Ces matériaux sont intéressants du fait de leurs propriétés ou effets physico-chimiques. En effet, ils sont rigides, inertes, stables, et résistants aux hautes températures ainsi qu'aux conditions de réactions contraignantes. Ils possèdent une structure bien définie et des groupes actifs sur leur surface capable d'immobiliser les catalyseurs par différents moyens et ils sont, par ailleurs, peu coûteux. Ci-après est présenté le schéma de principe de l'immobilisation d'un complexe Mn (salen) sur un support minéral.

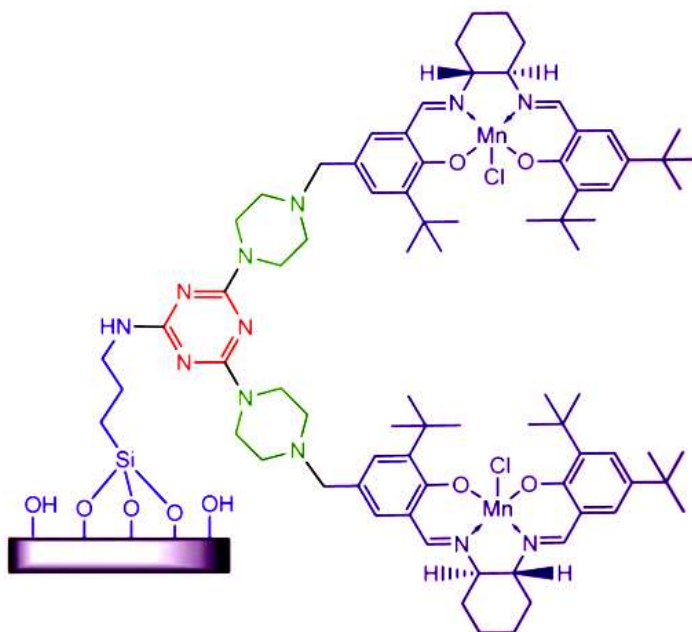


Figure II. 25 - Exemple de support minéral.

Les zéolites sont utilisées comme catalyseurs ou supports en catalyse hétérogène solide-gaz ou solide-liquide. Leurs propriétés catalytiques sont liées à la grande stabilité de leur structure cristalline, à l'acidité, la sélectivité basée sur la forme et la taille de leurs « cages » accessibles au substrat, à leur propriété absorbante, et à leur rôle échangeur d'ions. Cette dernière propriété permet d'incorporer dans leur structure des espèces (ions métalliques ou complexes) possédant des propriétés catalytique. L'ouverture de pores, la forme des cages, la tortuosité du système poreux peuvent être ajustées au plus près à la taille et à la forme des réactifs à transformer ou aux produits à obtenir après réaction. De nombreux métaux, de composé organométallique et de composés de coordination ont été « fixés » dans des zéolites[97,98] .Les argiles sont aussi des supports minéraux couramment utilisés en catalyse hétérogène. La montmorillonite en est un exemple très répandu. Outre sa structure lamellaire, la principale propriété réside en sa grande capacité d'échangeur cationique comme le montre l'exemple illustré ci-après :

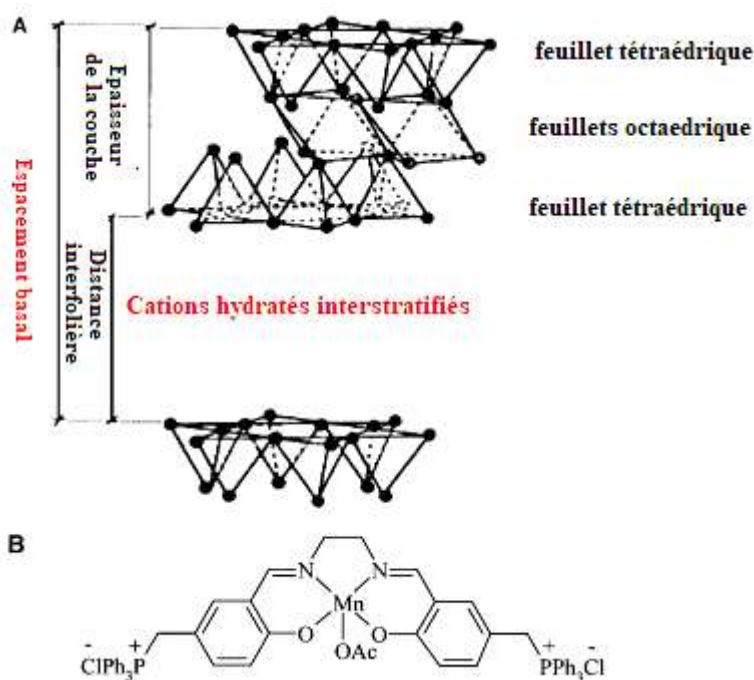


Figure II. 26 - Immobilisation du complexe Mn(salen) au sein d'une montmorillonite par échange ionique[99].

Le tableau présenté ci-après regroupe les différents supports minéraux communément utilisés en catalyse biomimétique.

Tableau II. 2 -Différents supports minéraux utilisés en catalyse biomimétique.

Supports	Catalyseurs	Réf.
Zéolite	Pd(salen) + Mn(III)(salen)+Fe(TMP)	[100][101]
Montmorillonite	MnTMPyP	[98]
Silice	MnTMPyP)Cl	[102]
Alumine	Mn(TDCSPP) , Mn(TSPP)	[98]
Acide phosphatoantimonique	Mn(III)(TMPyP)	[98]
Dihydroxydes lamellaires	Mn(TDCSPP)	[98]

II.4.2 - Les supports organiques.

II.4.2.1 Immobilisation des complexes de coordination dans des films de polymères.

Les polymères organiques sont des matériaux très intéressants pour l'immobilisation des composés métalliques du fait, d'une part de leur porosité bien connue qui facilite l'accès au site actif et d'autre part de leurs stabilité chimiques et thermique, ainsi que leur résistance à l'usage.

La fonctionnalisation des monomères polymérisables, impliquant généralement une liaison covalente entre ceux-ci et un ligand du complexe métallique considéré, permet d'incorporer au sein du film de nouveaux sites redox, en formant alors un polymère fonctionnalisé tel qu'il est montré ci-dessous.

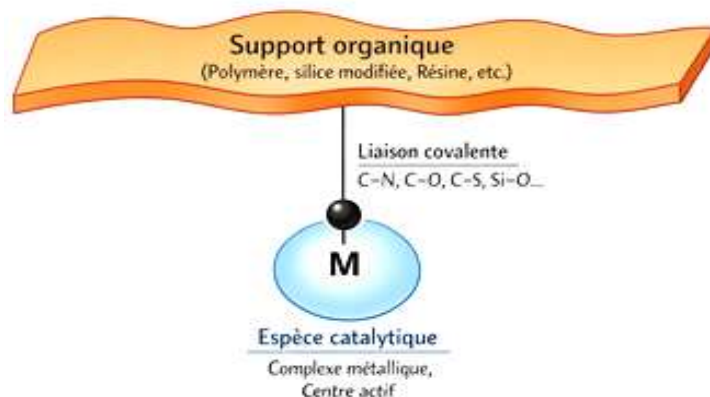


Figure II. 27 - Représentation schématique d'une espèce catalytique (M) fixée sur un support organique par formation d'une liaison covalente.

Dans cette approche, le ligand et la liaison covalente doivent être choisis de façon à ce que le site catalytique ne soit pas perturbé. Ainsi les polymères largement utilisés dans ce cas sont le polyvinyle, polystyrène, la poly aniline, le poly pyrrole, le poly thiophène[103].

Grâce au développement de ces polymères fonctionnalisés, différents groupe de recherche se sont orientés vers l'utilisation dans les catalyses supportées suivant les modèles biomimétiques du cytochrome P-450. Exemples de quelques catalyseurs biomimétiques et autres immobilisés sur supports organiques sont rassemblés dans le tableau suivant.

Tableau II. 3 -Quelques Catalyseurs biomimétiques immobilisés sur supports organiques

Film polymère	catalyseurs	Réf.
Polystyrène + polyvinyle	Porphyrine de fer	[104]
polypentafluorophenyl	Porphyrine de fer	[105]
Nafion	Co(TPP)	[106]
poly pyrrole	Viologène	[107]
polypyrrole	Co(I)bipyridine	[106]
polypyrrole	Nickel-bipyridine	[108]
polypyrrole	Mn(TPP)Cl	[96]

II.4.2.2 Immobilisation des catalyseurs à la surface d'une électrode.

Parmi les inconvénients majeurs présentant les différents systèmes catalytiques décrit précédemment réside en la nécessiter de pré activer l'oxygène sous forme de l'iodosobenzène ou l'hypochlorite de sodium. En plus, la coexistence dans un même milieu d'un complexe oxo à haut degré d'oxydation et d'une espèce réductrice conduira souvent à des rendements en produits d'oxydation limités par rapport au réducteur. La nécessité d'un bon contrôle de la réaction et la mise en jeu d'échange électronique sur l'ion métallique central font de l'électro-catalyse une approche pratique pour la réalisation de processus catalytique modèles du cytochrome P-450.

II.5 - EN QUOI CONSISTE L'ELECTRO CATALYSE ?

De nombreuses réactions électrochimiques ne se produisent qu'à des surtensions élevées, en raison de cinétiques réactionnelles défavorables. Afin de rendre ces réactions exploitables, il est indispensable de recourir à des électro catalyseurs capables de réduire la surtension et d'augmenter la vitesse de réaction. L'électro catalyse a ainsi pour objectif d'identifier des voies réactionnelles alternatives caractérisées par des énergies d'activation plus faibles, ce qui permet aux réactions de se dérouler à des densités de courant élevées tout en maintenant de faibles surtensions. Les réactions électro catalytiques peuvent être mises en œuvre en phase homogène et hétérogène.

II.5.1 - Électro catalyse hétérogène

Le processus électro catalytique dans ce cas consiste à immobiliser le catalyseur sur la surface d'une électrode. Deux approches sont envisageables selon le schéma illustratif présenté ci-dessous.

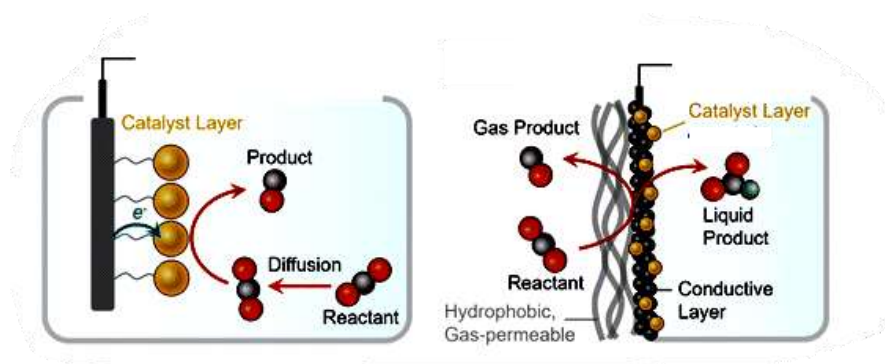


Figure II. 28 - Schéma de principe de l'électro catalyse hétérogène.

Le mécanisme réactionnel intervenant lors d'une réaction électro catalytique hétérogène peut être résumé en trois étapes principales :

- ❖ Le transfert de l'espèce électro active (réactif) depuis la solution vers la surface de l'électrode,
- ❖ Le transfert d'électrons de l'électrode vers l'espèce électro-active,
- ❖ La désorption du produit réactionnel, suivie de sa diffusion vers la solution.

II.5.2 - Électro catalyse homogène.

Dans ce cas, l'espèce électro active transfère ses électrons à l'électrode indirectement, via un médiateur (catalyseur). Les transferts électroniques et réactions chimiques se produisent donc en solution, comme le montre le schéma démonstratif présenté ci-dessous.

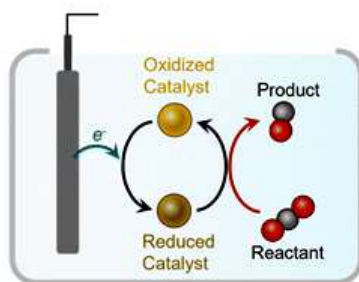


Figure II. 29 - Schéma de principe de l'électro catalyse homogène.

En conclusion, la catalyse biomimétique s'impose comme une source d'inspiration incontournable pour la conception et le développement de stratégies innovantes orientées vers l'élaboration de catalyseurs modèles du cytochrome P450. Dans cette perspective, le présent travail s'attache à l'étude expérimentale de la réaction d'époxy dation par l'oxygène moléculaire en phase homogène des deux isomères géométriques du stilbène électro catalysée par des complexes de Manganèse(III) à base Schiff tétra dentés différemment substitués par, des groupements donneurs et attracteur d'électrons.

II.6 - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Da Silva, C.M.; Da Silva, D.L.; Modolo, L. V.; Alves, R.B.; De Resende, M.A.; Martins, C.V.B.; De Fátima, Â. Schiff Bases: A Short Review of Their Antimicrobial Activities. *J. Adv. Res.* **2011**, 2, 1–8, doi:10.1016/J.JARE.2010.05.004.
2. Guo, P.; Wong, K.Y. Enantioselective Electrocatalytic Epoxidation of Olefins by Chiral Manganese Schiff-Base Complexes. *Electrochem. commun.* **1999**, 1, 559–563, doi:10.1016/S1388-2481(99)00110-1.
3. Raju, S.K.; Settu, A.; Thiagarajan, A.; Rama, D.; Sekar, P. Biological Applications of Schiff Bases : An Overview. **2022**.
4. De Souza, A.O.; Galetti, F.C.S.; Silva, C.L.; Bicalho, B.; Parma, M.M.; Fonseca, S.F.; Marsaioli, A.J.; Trindade, A.C.L.B.; Freitas Gil, R.P.; Bezerra, F.S.; et al. Antimycobacterial and Cytotoxicity Activity of Synthetic and Natural Compounds. *Quim. Nova* **2007**, 30, 1563–1566, doi:10.1590/S0100-40422007000700012.
5. Taguchi, K.; Westheimer, F.H. Catalysis by Molecular Sieves in the Preparation of Ketimines and Enamines1. *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 1570–1572, doi:10.1021/jo00810a033.
6. Love, B.E.; Ren, J. Synthesis of Sterically Hindered Imines. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5556–5557, doi:10.1021/jo00072a051.
7. Calligaris, M.; Nardin, G.; Randaccio, L. N,N'-Ethylenebis(Salicylideneimine). **1977**, 1360–1363.
8. Chakraborti, A.K.; Bhagat, S.; Rudrawar, S. Magnesium Perchlorate as an Efficient Catalyst for the Synthesis of Imines and Phenylhydrazones. **2004**, 45, 7641–7644, doi:10.1016/j.tetlet.2004.08.097.
9. Schiff, T.S.; Ligands, B. When the Metal Makes the Difference : Template Syntheses of Known. **2021**.
10. Monfared, H.H.; Pouralimardan, O.; Janiak, C. Synthesis and Spectral Characterization of Hydrazone Schiff Bases Derived from 2 , 4-Dinitrophenylhydrazine . Crystal Structure Of. **2007**, 717–720.
11. Yennie, C.J.; Hopson, R.; Hess, K.M. Quantifying the Product Distribution of a Chemical Reaction by 1 H NMR Spectroscopy: A Cooperative Learning Approach for the Undergraduate Organic Chemistry Laboratory. **2017**, 1–5, doi:10.1021/acs.jchemed.6b00601.
12. Dilworth, J.R.; Hueting, R. Inorganica Chimica Acta Metal Complexes of Thiosemicarbazones for Imaging and Therapy. *Inorganica Chim. Acta* **2012**, 389, 3–15, doi:10.1016/j.ica.2012.02.019.
13. Access, O. We Are IntechOpen , the World ' s Leading Publisher of Open Access Books Built by Scientists , for Scientists TOP 1 % Significant Aspects of Heterocyclic Schiff Bases and Their Metal.

14. Albert, J.; Granell, J.; Sales, J. Cyclometallation Reactions of N-(Benzylidene)Benzylamines with Palladium Compounds. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 273, 393–399, doi:10.1016/0022-328X(84)80553-7.
15. Dong, Y.B.; Smith, M.D.; Zur Loye, H.C. New Inorganic/Organic Coordination Polymers Generated from Bidentate Schiff-Base Ligands. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4927–4935, doi:10.1021/ic0006504.
16. Choudhary, N.; Hughes, D.L.; Kleinkes, U.; Larkworthy, L.F.; Leigh, G.J.; Maiwald, M.; Marmion, C.J.; Sanders, J.R.; Smith, G.W.; Sudbrake, C. New Tetradentate Schiff Bases, Their Oxovanadium(IV) Complexes, and Some Complexes of Bidentate Schiff Bases with Vanadium(III). *Polyhedron* **1997**, 16, 1517–1528, doi:10.1016/S0277-5387(96)00436-6.
17. Torayama, H.; Asada, H.; Fujiwara, M.; Matsushita, T. Structures and Properties of Di- μ -Oxo Dimanganese(IV) Complexes with Bidentate Schiff Bases, N-Alkyl-Substituted-Salicylideneamine. *Polyhedron* **1998**, 17, 3859–3874, doi:10.1016/S0277-5387(98)00144-2.
18. Yamada, S. Advancement in Stereochemical Aspects of Schiff Base Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190–192, 537–555, doi:10.1016/S0010-8545(99)00099-5.
19. Nivorozhkin, A.L.; Nivorozhkin, L.E.; Minkin, V.I.; Takhirov, T.G.; Diachenko, O.A. Molecular and Crystal Structure of Fluxional Bis[1-Isopropyl-3-Methyl-4-N-Alkyl(Aryl) Aldiminopyrazole-5-Thion]ato Nickel(II) Complexes [Pyr(N-CH₃)₂S₂]Ni, [Pyr(N-Ph)₂S₂]Ni, [Pyr(N-t-Bu)₂S₂]Ni. *Polyhedron* **1991**, 10, 179–185, doi:10.1016/S0277-5387(00)81587-9.
20. Sánchez, G.; Serrano, J.L.; Moral, M.A.; Pérez, J.; Molins, E.; López, G. New Cyclometalated Palladium(II) Complexes with Iminophosphines. *Polyhedron* **1999**, 18, 3057–3064, doi:10.1016/S0277-5387(99)00229-6.
21. Bianchini, C.; Mealli, C.; Meli, A.; Proserpio, D.M.; Peruzzini, M.; Vizza, F.; Frediani, P. Migration of Hydrogen from Metal to Alkene Promoted by Dioxygen Addition. Oxygen Atom Transfer from a Cis-(Alkyl)(H₂-Dioxygen) Complex of Rhodium to Organic and Inorganic Substrates. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, C6–C10, doi:10.1016/0022-328X(81)80014-9.
22. Kwiatkowski, M.; Kwiatkowski, E.; Olechnowicz, A.; Ho, D.M.; Deutsch, E. A Convenient Synthetic Route to the Monocondensation Products of Pentane-2,4-Dione and Aliphatic α,ω -Diamines. Synthesis, x-Ray Structure and Magnetic Properties of a Trinuclear Copper(II) Complex with 8-Amino-5-Aza-4-Methyl-3-Octene-2-One. *Inorganica Chim. Acta* **1988**, 150, 65–73, doi:10.1016/S0020-1693(00)87626-4.
23. Costes, J.P.; Fenton, D.E. Compartmental Ligands. Part 6. Transition-Metal Complexes of a Non-Symmetric, Acyclic, Schiff Base Derived from Heptane-2,4,6-Trione,1-(o-Hydroxyphenyl)Butane-1,3-Dione, and 1,2-Diaminoethane. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1983**, 2235–2239, doi:10.1039/DT9830002235.
24. Kwiatkowski, E.; Klein, M.; Romanowski, G. The Optically Active and Racemic Products of Monocondensation of 1, 2-Diaminopropane and 2, 4-Pentadione as Ligands and Precursors for Preparation of Unsymmetrical Schiff Bases and Their Nickel (II) Complexes. *Inorganica*

- Chim. Acta* **1999**, 293, 115–122.
25. Canali, L.; Sherrington, D.C. Utilisation of Homogeneous and Supported Chiral Metal(Salen) Complexes in Asymmetric Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 85–93, doi:10.1039/a806483k.
 26. Corsi, M. Jacobson 's Catalyst Spotlight 53. **1970**, 2127–2128.
 27. Lopez, J.; Mintz, E.A.; Hsu, F.L.; Bu, X.R. Novel Unsymmetric Chiral Schiff Bases Possessing Two Different Donor Moieties: Unique Tetradentate Ligands from Combination of Salicylaldehyde and Acetylacetone Units. *Tetrahedron Asymmetry* **1998**, 9, 3741–3744, doi:10.1016/S0957-4166(98)00401-7.
 28. Haikarainen, A.; Sipilä, J.; Pietikäinen, P.; Pajunen, A.; Mutikainen, I. Synthesis and Characterization of Bulky Salen-Type Complexes of Co, Cu, Fe, Mn and Ni with Amphiphilic Solubility Properties. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2001**, 991–995, doi:10.1039/b008167l.
 29. He, Z.; He, C.; Wang, Z.M.; Gao, E.Q.; Liu, Y.; Yan, C.H. Self-Assembly of Molecular Squares Based on Easy-to-Prepare Multidentate Schiff Base Ligands. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2004**, 4, 502–504, doi:10.1039/b315281b.
 30. Kılıç, Z.; Is, M.; Toy, M.; Ho, T. Intramolecular Hydrogen Bonding and Tautomerism in Schiff Bases . Part II . Structures of 1- [N - (2-Pyridyl) Aminomethylidene } -2 (1H) - Naphthalenone (1) and Bis [2-Hydroxy- k O – N - (2-Pyridyl) -1- Naphthalidiminato- k N] Zinc (II) (2). **2000**, 523, 61–69.
 31. Boča, M.; Valigura, D.; Linert, W. *NMR Study of New Ligands as Products of Condensation of 2-Pyridinecarboxaldehyde-N-Oxide with Polyamines*;
 32. Hernández-Molina, R.; Mederos, A.; Gili, P.; Domínguez, S.; Núñez, P.; Germain, G.; Debaerdemaeker, T. Coordinating Ability in DMSO-Water 80:20 Wt./Wt. of the Schiff Base N,N'-3,4-Toluenebis(Salicylideneimine) with Divalent Cations. Crystal Structure of the Nickel(II) Complex. *Inorganica Chim. Acta* **1997**, 256, 319–325, doi:10.1016/S0020-1693(96)05440-0.
 33. Lloret, F.; Mollar, M.; Faus, J.; Julve, M.; Castro, I.; Diaz, W. Solution Chemistry of N,N'-Ethylenbis(Salicylideneimine) and Its Copper(II), Nickel(II) and Iron(III) Complexes. *Inorganica Chim. Acta* **1991**, 189, 195–206, doi:10.1016/S0020-1693(00)80188-7.
 34. Giorgio Cozzi, P. Metal–Salen Schiff Base Complexes in Catalysis: Practical Aspects. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, doi:10.1039/B307853C.
 35. Profile, S.E.E.; Profile, S.E.E.; Profile, S.E.E.; Profile, S.E.E. A Short Review on Chemistry of Schiff Base Metal Complexes and Their Catalytic Application A Short Review on Chemistry of Schiff Base Metal Complexes and Their Catalytic Application. **2018**.
 36. Bhushan, B. Biomimetics: Lessons from Nature - an Overview. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2009**, 367, 1445–1486, doi:10.1098/rsta.2009.0011.
 37. Breslow, R. Centenary Lecture. Biomimetic Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **1972**, 1, 553–580,

doi:10.1039/CS9720100553.

38. Mansuy, D. A Brief History of the Contribution of Metalloporphyrin Models to Cytochrome P450 Chemistry and Oxidation Catalysis. **2007**, *10*, 392–413, doi:10.1016/j.crci.2006.11.001.
39. Ure, B.Y.A. Ligaments, Neighbouring. **1841**.
40. Keller, W. On the Conversion of Benzoic Acid into Hippuric Acid. *Prov. Med. Surg. J.* **1842**, *s1-4*, 256–257, doi:10.1136/bmj.s1-4.13.256.
41. Williams, P.A.; Cosme, J.; Sridhar, V.; Johnson, E.F.; McRee, D.E. Mammalian Microsomal Cytochrome P450 Monooxygenase: Structural Adaptations for Membrane Binding and Functional Diversity. *Mol. Cell* **2000**, *5*, 121–131, doi:10.1016/S1097-2765(00)80408-6.
42. Mueller, G.C.; Miller, J.A. The Reductive Cleavage of 4-Dimethylaminoazobenzene By Rat Liver: The Intracellular Distribution of the Enzyme System and Its Requirement for Triphosphopyridine Nucleotide. *J. Biol. Chem.* **1949**, *180*, 1125–1136, doi:10.1016/s0021-9258(19)51226-1.
43. Brodie, B.B.; Axelrod, J.; Cooper, J.R.; Gaudette, L.; La Du, B.N.; Mitoma, C.; Udenfriend, S. Detoxication of Drugs and Other Foreign Compounds by Liver Microsomes. *Science (80-)*. **1955**, *121*, 603–604, doi:10.1126/science.121.3147.603.
44. Klingenberg, M. Pigments of Rat Liver Microsomes. *Arch. Biochem. Biophys.* **1958**, *75*, 376–386, doi:10.1016/0003-9861(58)90436-3.
45. Sato, R.Y.O. The Carbon of Liver. *J. Biol. Chem.* **1964**, *239*, 2379–2385, doi:10.1016/S0021-9258(20)82245-5.
46. Al-Karadaghi, S.; Hansson, M.; Nikonov, S.; Jönsson, B.; Hederstedt, L. Crystal Structure of Ferrochelatase: The Terminal Enzyme in Heme Biosynthesis. *Structure* **1997**, *5*, 1501–1510, doi:10.1016/S0969-2126(97)00299-2.
47. Mansuy, D. The Great Diversity of Reactions Catalyzed by Cytochromes P450. *Comp. Biochem. Physiol. - C Pharmacol. Toxicol. Endocrinol.* **1998**, *121*, 5–14, doi:10.1016/S0742-8413(98)10026-9.
48. Guengerich, F.P. Common and Uncommon Cytochrome P450 Reactions Related to Metabolism and Chemical Toxicity. **2001**, *14*.
49. Supratik, K.R.; Rudra, K.; Das, N. *Springer Briefs in Molecular Science*; 2015; ISBN 9783642449604.
50. Gibson, G.G.; Skett, P. *Introduction to Drug Metabolism*; 1986;
51. Pandian, B.A.; Sathishraj, R.; Djanaguiraman, M.; Prasad, P.V.V.; Jugulam, M. Role of Cytochrome P450 Enzymes in Plant Stress Response. *Antioxidants* **2020**, *9*, 1–15, doi:10.3390/antiox9050454.
52. Kiley, P.J.; Beinert, H. The Role of Fe-S Proteins in Sensing and Regulation in Bacteria. *Curr.*

- Opin. Microbiol.* **2003**, 6, 181–185, doi:10.1016/S1369-5274(03)00039-0.
53. Determined, A. Molecular Structure of the Oxidized, Recombinant, Heterocyst [2Fe-2S] Ferredoxin From. **1993**, 6788–6793.
 54. Rothmund, P. Structure of the Porphine Ring System. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 2912–2915.
 55. Adleb, A.D.; Longo, F.R.; Finarelli, J.D.; Goldmacher, J.; Assour, J.; Korsakoff, L. A Simplified Synthesis for Meso-Tetraphenylporphyrin. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 476, doi:10.1021/jo01288a053.
 56. Lindsey, J.S.; Schreiman, I.C.; Hsu, H.C.; Kearney, P.C.; Marguerettaz, A.M. Rothmund and Adler-Longo Reactions Revisited: Synthesis of Tetraphenylporphyrins under Equilibrium Conditions. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 827–836, doi:10.1021/jo00381a022.
 57. Kingsbury, C.J.; Senge, M.O. The Shape of Porphyrins. *Coord. Chem. Rev.* 2021, 431.
 58. Walker, F.A.; Simonis, U. *Iron Porphyrin Chemistry*; 2005; Vol. IV; ISBN 0470860782.
 59. Groves, J.T.; Nemo, T.E.; Myers, R.S. Hydroxylation and Epoxidation Catalyzed by Iron-Porphine Complexes. Oxygen Transfer from Lodosylbenzene. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1032–1033.
 60. Mansuy, D. Cytochrome P-450 and Synthetic Models. *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 759–770, doi:10.1351/pac198759060759.
 61. Traylor, P.S.; Dolphin, D.; Traylor, T.G. Sterically Protected Hemins with Electronegative Substituents: Efficient Catalysts for Hydroxylation and Epoxidation. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 279–280, doi:10.1039/C39840000279.
 62. Bortolini, O.; Meunier, B. Isolation of a High-Valent “oxo-like” Manganese Porphyrin Complex Obtained from NaOCl Oxidation. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1364–1366, doi:10.1039/C39830001364.
 63. Coliman, J.P.; Gagne, R.R.; Reed, C.A.; Halbert, T.R.; Robinson, W.T.; Lang, G. “Picket Fence Porphyrins”. Synthetic Models for Oxygen Binding Hemoproteins. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1427–1439, doi:10.1021/ja00839a026.
 64. Letters, T.; Britain, G.; For, E.; Activeoxygbn, D.; With, S.; As, A.; Bartoll, F.; Momenteau, M.; Supcrleure, E.N.; Gdex, P.; et al. ALKANE HYDROXYLATION CATALYZED BY M~TALLDPORP~RINS : EVIDENCE FOR DIFFERENT ACTIVEOXYGBN SPECIES WITH ALKYLHYDROPEROXIDES AND IODOSOBENZENE AS OXIDANTS. **1982**, 2781–2784.
 65. Battioni, P. Asymmetric Epoxidation of Alkenes Catalysed by a ‘Basket-Handle’ Iron-Porphyrin Bearing Amino Acids. **1985**, 6, 5–6.
 66. Manganese “Picnic Basket” Porphyrins: Cytochrome P-450 Active Site Analogues.

67. Groves, J.T.; Nemo, T.E. Epoxidation Reactions Catalyzed by Iron Porphyrins. Oxygen Transfer from Iodosylbenzene. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5786–5791, doi:10.1021/ja00356a015.
68. Brittain, H.; Saburi, M.; Fendler, J.H. Alkane Activation and Functionalization under Mild Conditions by a Homogeneous Manganese(III)Porphyrin-Iodosylbenzene Oxidizing SystemClick to Copy Article Link. **1980**, 6314–6315.
69. Functionahaton, C. Hydrocarbon Oxidations with Oxometalloporphyrins. Isolation and Reactions of a (Porphinato)Manganese(V) Complex. **1980**, 6375–6377.
70. Kuroda, Y.; Ogoshi, H. Epoxidation Reaction Catalysed by Cyclodextrin Sandwiched Porphyrin in Aqueous. **1990**, 1594–1595.
71. Naruta, Y.; Tani, F.; Ishihara, N.; Maruyama, K. Catalytic and Asymmetric Epoxidation of Olefins with Iron Complexes of “Twin-Coronet” Porphyrins. A Mechanistic Insight into the Chiral Induction of Styrene Derivatives. **1991**, 6865–6872.
72. Bartoli, J.F.; Battioni, P. Hydroxylation of Linear Alkanes Catalysed by Iron Porphyrins: Particular Efficacy and Regioselectivity of Perhalogenated Porphyrins. **1991**, 440–442.
73. Britain, G. SYNERGETIC COMBINATION OF CATALYSIS OF THE PHASE TRANSFER-ELECTRON TRANSFER TYPE FOR THE OXIDATION OF ALCOHOLS OR HYDROCARBONS. 1979, *12*, 3681–3684.
74. Catalyt, A.N.E.W.; Route, I.C.; Epoxiuation, F.O.R.T.H.E.; Transition, B.Y. A NEW CATALYT IC ROUTE FOR THE EPOXIUATION OF STYRENT IdITH SODIUM HYPOCHLORITE ACTIVATED BY TRANSITION METAL COMPLEXES.
75. Filley, J.; Montanari, F.; Quici, S. Investigation on Factors Ruling Catalytic Efficiency and Chemical for Practical Application Stability of Mn(II1) Porphyrins in HOCl Olefin Epoxidation: Conditions. **2000**, 1850–1859.
76. Cliffs, E. High-Valent Iron-Porphyrin Complexes Related to Peroxidase and Cytochrome P-450. **1981**, 2884–2886.
77. Tung, H.; Sawyer, D.T. Formation, Characterization, and Reactivity of the Oxene Adduct of [Tetrakis(2,6-Dichlorophenyl)Porphinato]Iron(111) Perchlorate in Acetonitrile. Model for the Reactive Intermediate of Cytochrome P-450. **1988**, 1266–1270.
78. Narbonne, D.; Chimie, D.; Coordination, D. OXONE AS OXYGEN DONOR IN THE CATALYTIC HYDROXYLATION OF SATURATED HYDROCARBONS. **1985**, 4459–4462.
79. Battioni, P.; Renaud, J.; Bartoli, J.F.; Mansuy, D. Hydroxylation of Alkanes by Hydrogen Peroxide : An Efficient System Using Manganese Porphyrins and Lmidazole as Catalysts. **1986**, 341–343.
80. Smith, L.; Soc, P.R.J.C.; Trans, P. Monooxygenase-like Oxidation of Hydrocarbons by H2O2

- Catalyzed by Manganese Porphyrins and Imidazole: Selection of the Best Catalytic System and Nature of the Active Oxygen Species. **1988**, 8462–8470.
81. Cass, M.E.; Pierpont, C.G. Electrochemical Generation of an Iron(IV) Porphyrin. **1986**, 123–125.
 82. The, O.; They, V.; Indeed, I. Electrochemical Generation of Iron(IV)-Oxo Porphyrins and Iron(IV)-Oxo Porphyrin .Pi. Cation Radicals. **1986**, 3122–3124.
 83. Boso, B.; Lang, G.; Mcmurry, T.J.; Groves, J.T.; Boso, B.; Lang, G.; Thomas, J.; Groves, J.T. Mössbauer Effect Study of Tight Spin Coupling in Oxidized Chloro5,10,15,20 Tetra(Mesityl)Porphyrinatoiron(III). **2013**, 1122, 1–6, doi:10.1063/1.445913.
 84. Coph, M.- Olefin Epoxidation by Manganese(IV) Porphyrins: Evidence for Two Reaction Pathways. **1987**, 3812–3814.
 85. Society, A.C. P-450 Type Oxygen Activation by Porphyrin-Manganese Comple. **1979**, 6456–6458.
 86. Sakurai, H.; Mori, Y.; Shibuya, M. A Chemical Model of Cytochrome P-450 with Electron-Transfer Activity. **1989**, 62, 23–25.
 87. Tabushi, I.; Yazaki, A. P-450-Type Dioxygen Activation Using HJColloidal Pt as an Effective Electron Donor. **1981**, 7371–7373.
 88. Sequoia, E.; Moisy, P.; Bedioui, F.; Robin, I.T.E.; Laboratoire, J.D.; Supcreure, E.N.; Curre, M.; Cedex, P. EPOXIDATION OF C'IS-CYCLOOCTENE BY MOLECULAR OXYGEN ELECTROCATALYSED BY POLYPYRROLE-MANGANESE PORPHYRIN FILM MODIFIED ELECTRODES. **1988**, 250, 191–199.
 89. Chimie, D.; Supbrieure, N. MONOOXYCENASE-LIKE OXIDATIONS OF OLEFINS AND ALKANES CATALYZED BY MANGANESE PORPHYRINS I COMPARISON OF SYSTEMS INVOLVING EITHER O₂ AND ASCORBATE OR IODOSYLBENZE. **1984**, 40.
 90. Porphyrins, M.; Battioni, P.; Bartoli, J.F.; Leduc, P.; Fontecave, M.; Mansuy, D. A New and Efficient Biomimetic System for Hydrocarbon Oxidation by Dioxygen Using Manganese Porphyrins, Imidarole, and Zinc. **1987**, 10–11.
 91. Karasevich, E.; Khenkin, A.M.; Shilov, A.E. Efficient Catalytic Systems for Electron Transfer from an NADH Model Compound to Dioxy Gen.
 92. Acad, I. Biomimetie Oxidation of N-Nitrosodibenzylamine with Molecular Oxygen Catalysed by Chemical Cytochrome P-450 in AOT Reverse Micelles. **1991**, 103, 645–653.
 93. Letters, T. A RIOMIMETIC ELECTROCHEMICAL SYSTEM FOR THE OXIDATION OF HYDROCARBONS BY DIOXYGEN CATALYZED BY MANGANESE-PORPHYRINS AND IMIDAZOLE. **1988**, 205–208.
 94. Horwitz, C.P.; Creager, S.E.; Murray, R.W. Electrocatalytic Olefin Epoxidation Using Manganese Schiff-Base Complexes and Dioxy Gen. **1990**.

95. Irie, R.; Noda, K.; Ito, Y.; Katsuki, T. ENANTIOSELECTIVE EPOXIDATION OF UNFUNCTIONALIZED OLEFINS USING CHIRAL (SALEN)MANGANESE(III) COMPLEXES. **1991**, 1055–1058.
96. Salmon, B.; Bike-ch, C.; Sequoiaff, E.; Netherfands, T. POLY(PYRROLE MANGANESE PORPHYRIN) FILM ELECTRODE AS A CATALYST IN ELECTRO-ASSISTED OXIDATION REACTIONS USING MOLECULAR OXYGEN: COMPARISON WITH DESCRIBED HOMOGENEOUS SYSTEMS.
97. Rolison, D.R. Zeolite-Modified Electrodes and Electrode-Modified Zeolites. **1992**, 867–878.
98. Synthesis and Catalytic Capability of Zeolite-Encapsulated Iron and Manganese Tetramethylporphine Complexes.
99. Bahramian, B.; Mirkhani, V.; Moghadam, M. Manganese (III) Salen Immobilized on Montmorillonite as Biomimetic Alkene Epoxidation and Alkane Hydroxylation Catalyst with Sodium Periodate. **2006**, 7, 289–296, doi:10.1016/j.catcom.2005.11.016.
100. Herron, N.; Stucky, G.D.; Tolman, C.A. Shape Selectivity in Hydrocarbon Oxidations Using Zeolite Encapsulated Iron Phthalocyanine Catalysts. **1986**, 1521–1522.
101. Taylor, P.; Herron, N. The Selective Partial Oxidation of Alkanes Using Zeolite Based Catalysts . Phthalocyanine (PC) “ Ship-in-Bottle ” Species ALKANES USING ZEOLITE BASED CATALYSTS . **2012**, 37–41.
102. Battioni, P.; Lallier, J.; Barloy, L.; Mansuy, D. Mono-Oxygenase-like Oxidation of Hydrocarbons Using Supported Manganese-Porphyrin Catalysts: Beneficial Effects of a Silica Support for Alkane Hydroxylation. **1989**, 01, 1149–1151.
103. Chidsey, C.E.D.; Murray, R.W. Rotating Ring–Disk Electrode Techniques Degradation Reaction Kinetics of Polyaniline Studied by Electrochemistry of Conductive Polymers : VI . 2.
104. Lan, A. Epoxidation of Styrene Catalyzed by Manganese(II) Porphyrins Supported on Chloromethylated Polystyrene Resin Bearing Crown Ether Groups. **1996**, 14.
105. Haber, J.; Matachowski, L.; Pamin, K.; Poltowicz, J. Supported Polyhalogenated Metalloporphyrins as Catalysts for the Oxidation of Cycloalkanes with Molecular Oxygen in Lyons System. **2004**, 92, 195–198, doi:10.1016/j.cattod.2004.03.032.
106. Zheng, L.; Ye, D.; Xiong, L.; Xu, J.; Tao, K.; Zou, Z.; Huang, D.; Kang, X.; Yang, S.; Xia, J. Analytica Chimica Acta Preparation of Cobalt-Tetraphenylporphyrin / Reduced Graphene Oxide Nanocomposite and Its Application on Hydrogen Peroxide Biosensor. *Anal. Chim. Acta* **2013**, 768, 69–75, doi:10.1016/j.aca.2013.01.019.
107. Cen, L.; Neoh, K.G.; Kang, E.T. Surface Functionalization of Polypyrrole Film with Glucose Oxidase and Viologen. **2003**, 18.
108. Medeiros, M.J.; Pintaric, C.; Olivero, S.; Dunach, E. Electrochimica Acta Nickel-Catalysed Electrochemical Carboxylation of Allylic Acetates and Carbonates. *Electrochim. Acta* **2011**,

- 56, 4384–4389, doi:10.1016/j.electacta.2010.12.066.
109. Kasiotis, K.M.; Pratsinis, H.; Kletsas, D.; Haroutounian, S.A. Resveratrol and Related Stilbenes : Their Anti-Aging and Anti-Angiogenic Properties. *FOOD Chem. Toxicol.* **2013**, doi:10.1016/j.fct.2013.03.038.
110. Delmas, D.; Aires, V.; Limagne, E.; Dutartre, P. Transport , Stability , and Biological Activity of Resveratrol. **2011**, 1215, 48–59, doi:10.1111/j.1749-6632.2010.05871.x.
111. Miliovsky, M.; Svinyarov, I.; Mitrev, Y.; Evstatieva, Y.; Nikolova, D.; Chochkova, M.; Bogdanov, M.G. SC. *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, doi:10.1016/j.ejmech.2013.05.040.
112. Kinetics, T. The Kinetics and Mechanism of the Acid-Catalyzed Isomerization. **1966**, 4729, 4633–4637.
113. Pawlus, D. Natural Stilbenoids : Distribution in the Plant Kingdom and Chemotaxonomic Interest in Vitaceae †. **2012**, 1317–1333, doi:10.1039/c2np20049j.
114. Adam, W.; Roschmann, K.J.; Saha-mo, C.R.; Seebach, D. Mechanistic Probes in the Mn III (Salen) -Catalyzed Epoxidation : Influence of the Oxygen Source and the Counterion on the Diastereoselectivity of the Competitive Concerted and Radical-Type Oxygen Transfer. **2002**, 5068–5073.
115. Blewett, M.M.; Corey, E.J. Origin of Enantioselectivity in the Jacobsen Epoxidation of Olefins. **2009**, 8.
116. Piaggio, P.; Langham, C.; McMorn, P.; Bethell, D.; Bulman-Page, P.C.; Hancock, F.E.; Sly, C.; Hutchings, G.J. Catalytic Asymmetric Epoxidation of Stilbene Using a Chiral Salen Complex Immobilized in Mn-Exchanged Al-MCM-41. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 143–148, doi:10.1039/a904900b.
117. Lignier, P.; Morfin, F.; Mangematin, S.; Massin, L.; Rousset, J.L.; Caps, V. Stereoselective Stilbene Epoxidation over Supported Gold-Based Catalysts. *Chem. Commun.* **2007**, 186–188, doi:10.1039/b610546g.
118. An Efficient Electrocatalytic Model Cytochrome P-450 Epoxidation Cycle. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 4225–4227.
119. Nishihara, H.; Pressprich, K.; Murray, R.W.; Coliman, J.P. Electrochemical Olefin Epoxidation with Manganese Meso-Tetraphenylporphyrin Catalyst and Hydrogen Peroxide Generation at Polymer-Coated Electrodes. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1000–1006, doi:10.1021/ic00330a020.
120. Horwitz, C.P.; Creager, S.E.; Murray, R.W. Electrocatalytic Olefin Epoxidation Using Manganese Schiff-Base Complexes and Dioxygen. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1006–1011, doi:10.1021/ic00330a021.
121. Gaillon, L.; Bedioui, F. First Example of Electroassisted Biomimetic Activation of Molecular Oxygen by a (Salen)Mn Epoxidation Catalyst in a Room-Temperature Ionic Liquid. *Chem. Commun.* **2001**, 16, 1458–1459, doi:10.1039/b102526k.

122. Ourari, A. Electrocatalytic Epoxidation and Oxidation with Dioxygen Using Manganese (II1) Schiff-Base Complexes. **1997**, 42.
123. Spectra and of Salicylaldehyde-Ethylenediimine Related Compounds. **1938**, 503, 527–533.
124. Ligands, P. Characterization and Electrochemistry of Manganese(II1) Complexes Containing Pentadentate Ligands. **1981**, 710, 1253–1258.
125. Complexes--ii, M.S.S.B. MANGANESE SCHIFF'S BASE COMPLEXES--II SYNTHESIS AND SPECTROSCOPY OF CHLORO-COMPLEXES OF SOME DERIVATIVES OF (SALICYLALDEHYDEETHYLENEDIIMATO) MANGANESE(III). **1974**, 20, 531–536.
126. Plattner, D.A.; Feichtinger, D.; El-Bahraoui, J.; Wiest, O. Coordination Chemistry of Manganese–Salen Complexes Studied by Electrospray Tandem Mass Spectrometry: The Significance of Axial Ligands. *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, 195–196, 351–362, doi:10.1016/S1387-3806(99)00218-3.
127. Feichtinger, D.; Plattner, D.A. Probing the Reactivity of Oxomanganese À Salen Complexes : An Electrospray Tandem Mass Spectrometric Study of Highly Reactive Intermediates. **2001**, 591–599.
128. Kennedy, B.J.; Murray, K.S.; Zwack, P.R.; Horn, E.; Snow, M.R. Structural and Electronic Properties of Six-Coordinate Lewis-Base Adducts of Iron(III) Schiff-Base Complexes. Crystal Structure and Magnetism of the High-Spin Complex [(Imidazole)Fe(Salen)(NCS)]- 0.5 MeOH and of a Related Complex Containing Two Dissimilar. *Proc. Indian Acad. Sci.* **1987**, 98, 99–114.
129. Meunier, B. Metalloporphyrins as Versatile Catalysts for Oxidation Reactions and Oxidative DNA Cleavage. **1992**, 1411–1456.
130. Arasasingham, R.D.; He, G.X.; Bruice, T.C.; He, G. Mechanism of Manganese Porphyrin-Catalyzed Oxidation of Alkenes . Role of Manganese (IV) -Oxo Species Mechanism of Manganese Porphyrin-Catalyzed Oxidation of Alkenes . Role of Manganese (1V) -Oxo Species. **2002**, 115, 7985–7991, doi:10.1021/ja00071a008.
131. He, G. Mechanism of Manganese Porphyrin-Catalyzed Oxidation of Alkenes. Role of Manganese(1V)-Oxo Species. **1993**, 7985–7991.

Chapitre III

Epoxy dation du stilbène

-

III.1 - INTRODUCTION.

Les stilbènes sont des composés poly phénoliques possédant une structure de base constituée de 1,2-diphényléthylène, soit sous forme d'isomère cis (2), soit sous forme d'isomère trans (1) tel qu'il est montré ci-dessous.

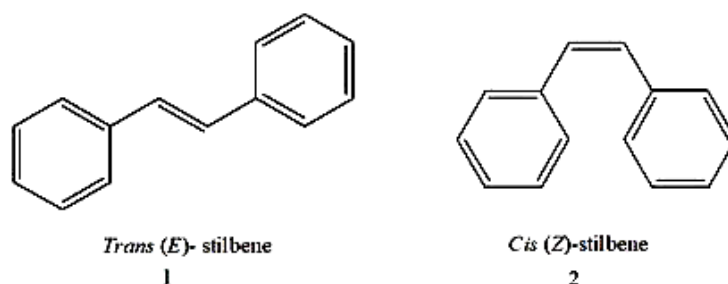


Figure III. 1 - Structure des deux isomères géométriques du stilbène

Au cours des dernières années, les stilbène ont suscité l'intérêt de nombreux chercheurs en raison de leurs structures polycycliques intrigantes et de leurs diverses activités biologiques[109,110]. L'isomère trans est généralement considéré comme thermodynamiquement plus stable, en raison de la réduction des interactions stériques entre les substituants situés de part et d'autre du système éthylénique. La photo-isomérisation du stilbène survient lorsqu'un photon ultraviolet excite la molécule, abaissant ainsi la barrière énergétique autour de la double liaison carbone-carbone et permettant la rotation de cette liaison, ce qui conduit à la conversion entre les isomères cis et trans tel qu'il est présenté ci-dessous.

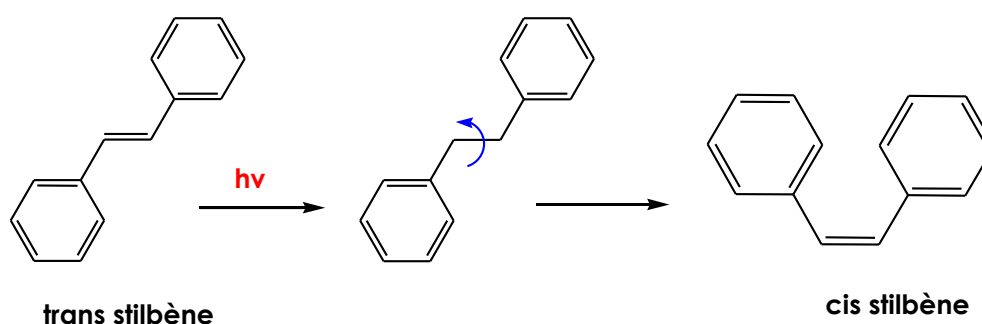


Figure III. 2 - Photo isomérisation du stilbène[111].

Ce processus dépend fortement du milieu et des interactions moléculaires. En revanche l'isomérisation thermique nécessite une énergie thermique élevée, car il faut surmonter la barrière énergétique liée à la rigidité de la double liaison. Généralement, cette voie est beaucoup moins favorable que la photo-isomérisation[112].

Les stilbénoides possèdent une structure de base commune avec le stilbène, mais diffèrent par la nature et la position des substituants sur le cycle aromatique, comme le montre les exemples présentés ci-dessous.

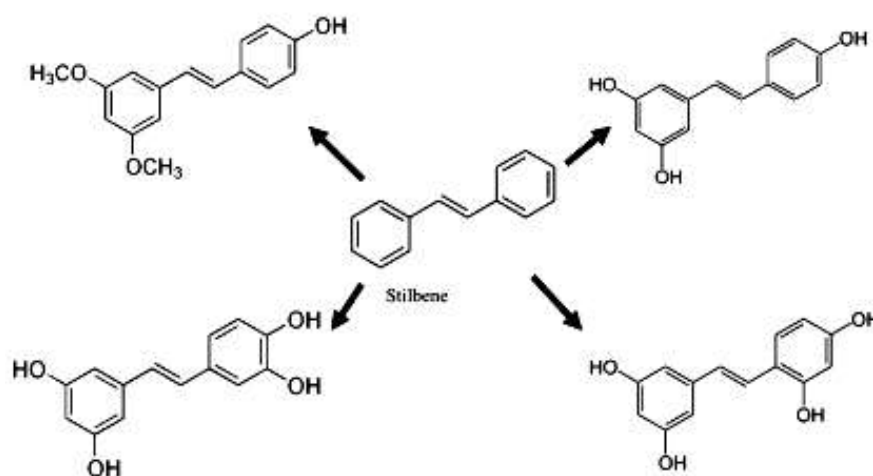


Figure III. 3 - Quelques exemples de structures chimiques dérivées du stilbène[113].

III.2 - EPOXYDATION CATALYTIQUE DU STILBENE

L'époxy dation du stilbène constitue une transformation clé en chimie organique en raison de son double intérêt théorique et pratique. Sur le plan théorique, cette réaction est un modèle classique de mécanisme concerté illustrant la stéréospecificité de l'époxy dation. Elle permet également d'étudier l'influence de la conjugaison aromatique sur la réactivité des doubles liaisons, ainsi que la stabilisation de l'état de transition par les systèmes (π) aromatiques[114]. Sur le plan pratique, l'époxy dation fournit un époxyde aromatique réactif pouvant être facilement ouvert par différents nucléophiles pour produire une large variété de composés fonctionnels tels que des diols, les amino-alcools ou les dérivés oxygénés. Les oxydes de stilbène représentent ainsi des intermédiaires utiles en chimie fine, en synthèse

organique et dans l'étude de matériaux basés sur des systèmes époxydes aromatiques. Cette réaction fut réalisée en phase homogène et hétérogène.

III.2.1 - En phase homogène.

En phase homogène, l'époxydation du stilbène a fait l'objet de nombreux travaux, tant pour des raisons mécanistiques que pour le développement de nouvelles méthodologies d'oxydation sélective. Historiquement, le trans-stilbène est époxydé par des acides peroxy, tels que l'acide peroxymonophosphorique ou le m-chloroperbenzoate, en solvants organiques homogènes (par exemple 1,4-dioxane ou dichlorométhane). Cette transformation relève du mécanisme concerté dans lequel le transfert d'oxygène s'effectue de manière stéréospécifique, conduisant au trans-stilbène oxyde avec de bons rendements. Le catalyseur métal-oxo peut former un intermédiaire réactif qui effectue ce transfert d'oxygène selon les chemins réactionnels illustrés sur la figure suivante.

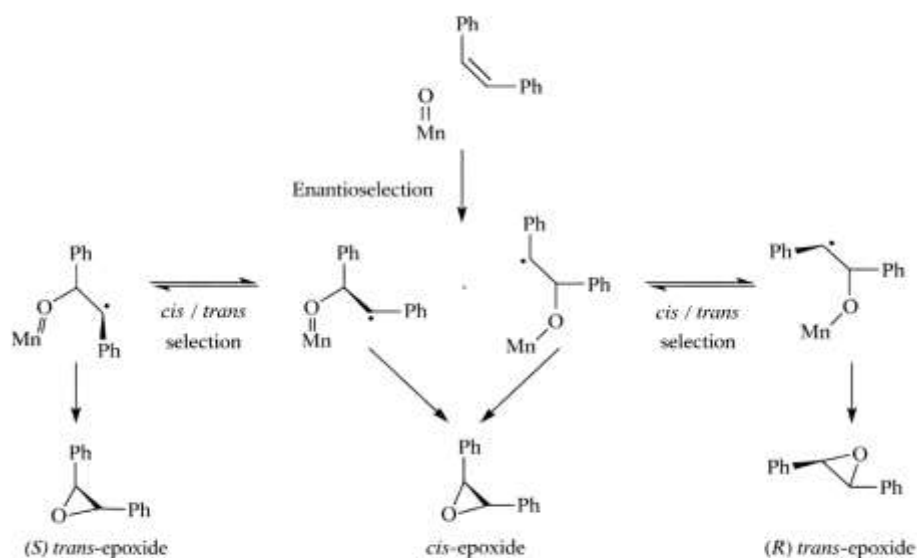


Figure III. 4 - Mécanisme radicalaire présumé de formation des oxydes de stilbène

Par la suite, le stilbène, en particulier son isomère Z, a servi de substrat modèle pour appréhender l'origine de l'énantiosélectivité dans certaines réactions d'époxydation impliquant le catalyseur de Jacobsen. Parmi ceux-ci, les complexes métalliques chiraux de

métaux de transition, tels que le Mn(III)-salen dont la structure est illustrée ci-dessous, ont fait l'objet de nombreuses études en solution, en présence d'agents oxydants comme l'hypochlorite de sodium (NaClO), l'iodobenzène (PhI) ou le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)..

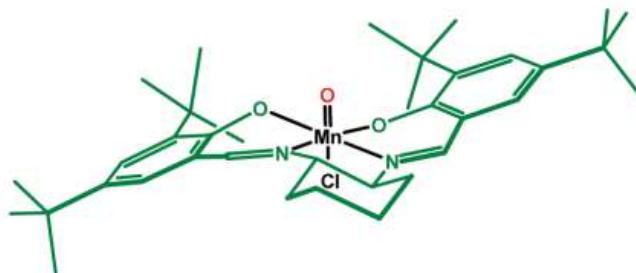


Figure III. 5 - Structure de l'espèce oxydante [Mn(V)=O][115].

Ces études visent à corrélérer la structure du catalyseur et la nature du substrat à la réactivité et la sélectivité observées, qu'elle soit chimio-, diastéréo- ou énantiosélective.

III.2.2 - En phase hétérogène.

L'époxydation du stilbène constitue une réaction modèle a été largement explorée avec plusieurs familles de catalyseurs pour l'évaluation de nouveaux systèmes catalytiques hétérogènes. En effet, la double liaison C=C conjuguée aux noyaux aromatiques rend ce substrat particulièrement sensible aux effets électroniques et stériques du milieu réactionnel. Dans ce contexte, l'immobilisation des catalyseurs dans une matrice organique ou minérale répond à la nécessité de développer des procédés plus propres, recyclables et facilement séparables de la phase réactionnelle.

L'époxydation catalytique du stilbène en phase hétérogène a été étudiée dès les années 1980 avec l'OsO₄ immobilisé sur silice ou alumine, permettant de réduire la toxicité et d'améliorer la récupération du catalyseur [6,7]. À la fin des années 1990 et au début des années 2000, l'immobilisation de complexes chiraux Mn(salen) sur Al-MCM-41 a permis d'obtenir des époxydations asymétriques efficaces, combinant activité et recyclabilité [116].

Plus récemment, l'utilisation de nanomatériaux métalliques a ouvert la voie à des catalyseurs hétérogènes plus performants et respectueux de l'environnement, utilisant O₂ moléculaire comme oxydant [117]. Ces travaux illustrent l'évolution des stratégies catalytiques, de supports simples vers des systèmes chiraux et nanostructurés, toujours orientés vers la sélectivité et la durabilité.

III.3 - EPOXYDATION ELECTRO-CATALYTIQUE DU STILBENE

L'époxydation électrocatalytique du stilbène constitue une alternative propre et hautement sélective aux méthodes d'oxydation classiques faisant appel aux peracides ou aux oxydants métalliques stœchiométriques. Dans ce procédé, le rôle principal de l'électrochimie réside dans la génération in situ d'espèces oxydantes ou dans la régénération continue du catalyseur, ce qui permet d'éviter l'addition d'oxydants dangereux et de réduire considérablement la production de déchets chimiques. L'application d'un potentiel anodique contrôlé active des médiateurs halogénés (I^- / I^+ , Br^- / Br_2) ou des complexes métalliques (par exemple Ti, Mn, V ou Co), capables d'induire la formation sélective d'espèces peroxydées réactives qui époxydent efficacement les isomères du stilbène.

Ce mode d'activation électrochimique permet également de moduler finement la sélectivité de la réaction, de limiter la sur-oxydation et d'améliorer le rendement en époxyde tout en utilisant des conditions opératoires douces. Grâce à la régénération électrochimique en continu du catalyseur, l'époxydation électrocatalytique du stilbène s'inscrit dans une démarche de chimie verte, offrant un procédé plus durable, plus sûr et énergétiquement plus efficient que les routes d'oxydation conventionnelles.

L'époxydation électrocatalytique du stilbène a été principalement explorée en phase homogène, en particulier à l'aide des complexes porphyriniques et des bases de Schiff-base activés électrochimiquement [118,119]. Les travaux pionniers de Horwitz et al.[120] ont montré que des complexes de Mn(III) dérivés de ligands de type Schiff base pouvaient

catalyser l'époxydation d'oléfines aromatiques sous contrôle électrochimique, ouvrant la voie à une approche plus sélective et plus propre que les oxydations classiques.

Ces études mirent en évidence par voltamperométrie cyclique les différentes étapes conduisant à l'époxydation d'une oléfine tel qu'elles sont montrées sur le cycle catalytique suivant :

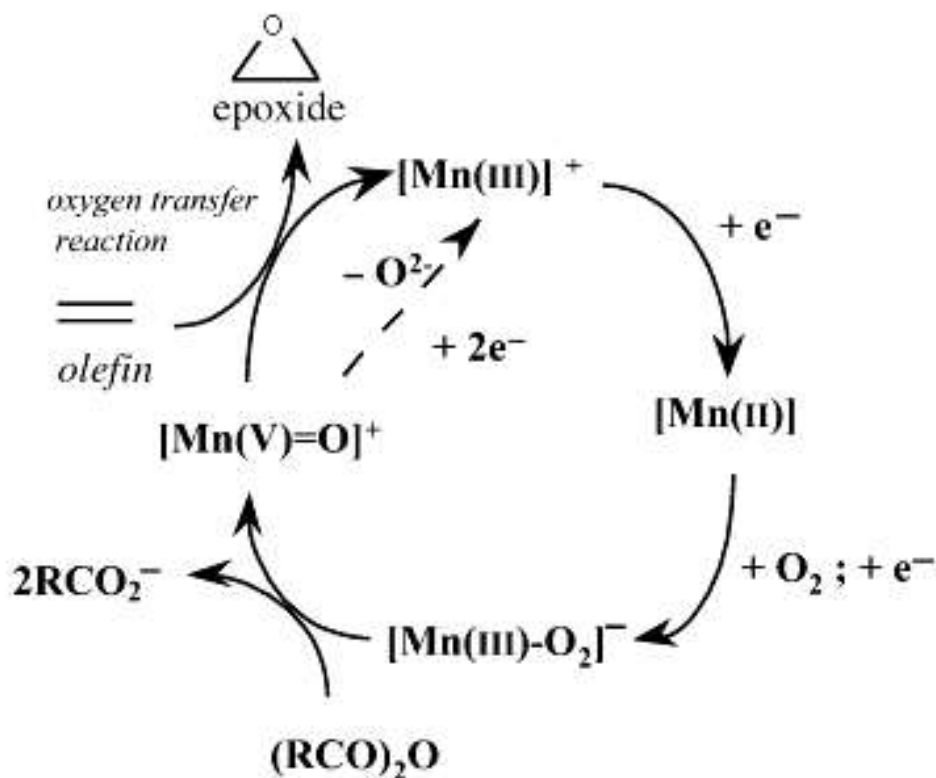


Figure III. 6 - Cycle catalytique élucidant les différentes étapes impliquées dans la réaction d'époxydation d'une oléfine en présence d'un complexe Mn(III)-Salen[121].

Ce cycle est initié par la réduction du Manganèse Mn(III) en Mn(II). Le Manganèse à l'état d'oxydation (II) est connu par sa grande affinité vis-à-vis l'oxygène moléculaire. Il en résulte la formation in situ de l'espèce Mn(II)-O₂. Cette dernière est ensuite réduite en l'espèce Mn(III)-O-O⁻ (étape 2). Le comportement électrochimique correspondant à ces deux premières étapes du cycle catalytique est montré sur la figure donnée ci-dessous.

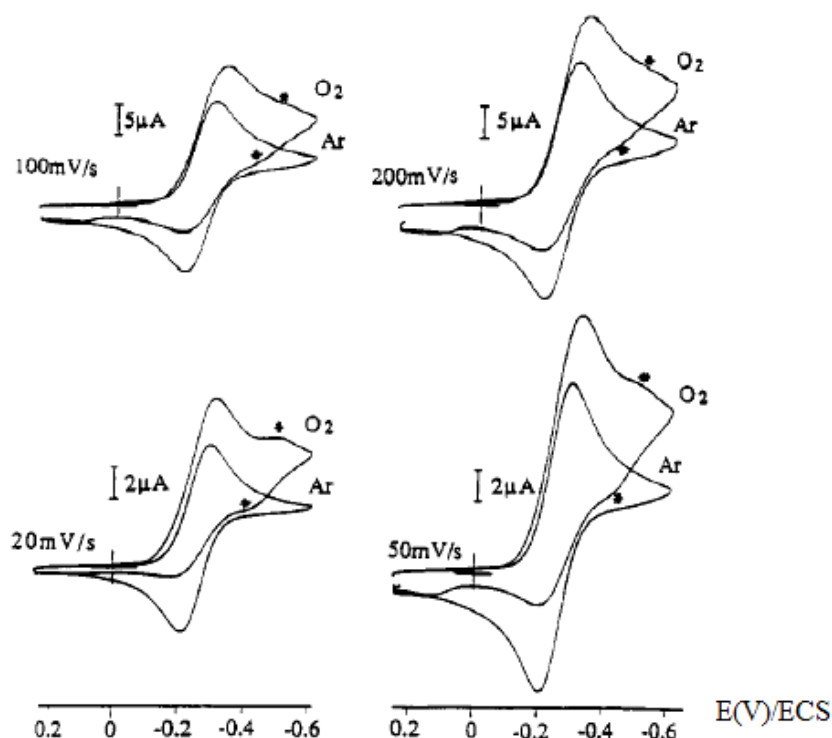
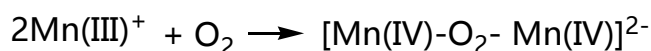
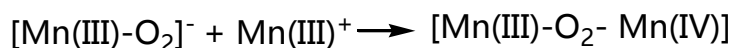
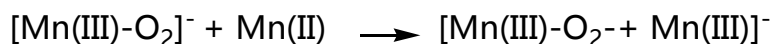


Figure III. 7 - courbes de voltampérométrie cyclique obtenues dans 5 mL d'acétonitrile contenant Et₄NClO₄ (0,1 M) , 0,77 mM du complexe Mn-Salen et 6 mM du 1-MeI.

Sous atmosphère d'azote, il est évident que le système redox Mn(III)/Mn(II) étant réversible. L'introduction de l'oxygène moléculaire dans le milieu réactionnel conduira à l'augmentation du courant cathodique et la diminution du courant anodique correspondant. En plus l'apparition d'un nouveau système rédox (marquée en astérisque) aux alentours de - 0.45 V/ECS. Ce couple fut attribué à la formation d'un dimère résultant de l'une des trois réactions possibles suivantes



En l'absence d'anhydride benzoïque, aucun époxyde n'était obtenu, ce qui suggère que la réaction nécessite l'acylation d'un intermédiaire manganèse-superoxyde pour former

une espèce peroxybenzoate. L'ajout de l'anhydride benzoïque conduira aux modifications des voltammogrammes tel qu'ils sont présentés sur la figure suivante :

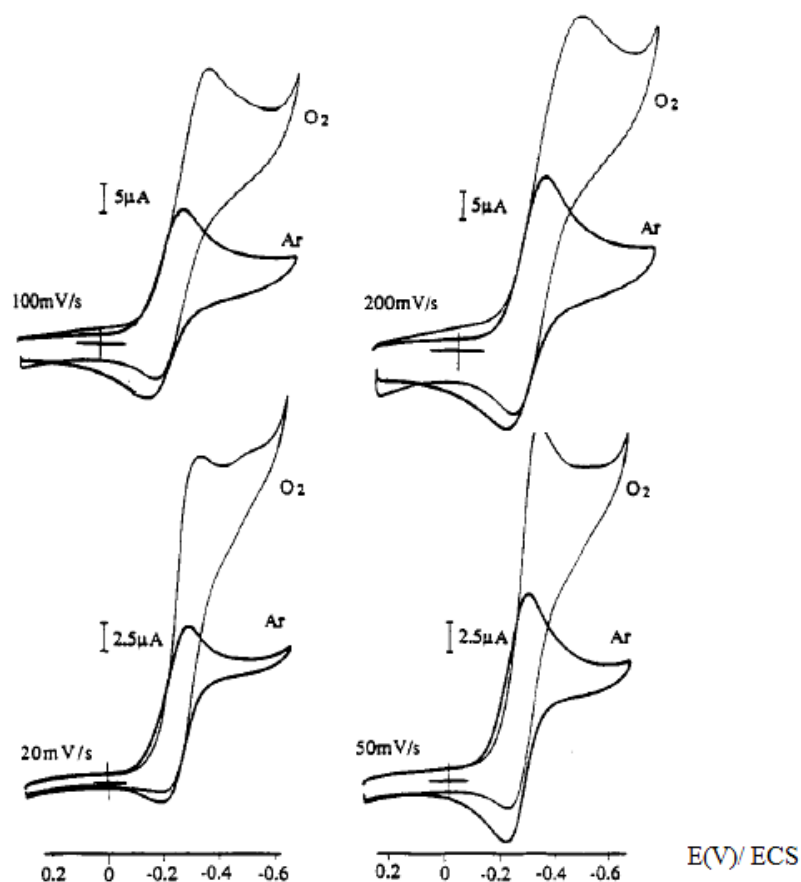
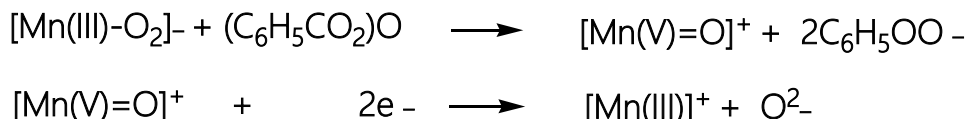


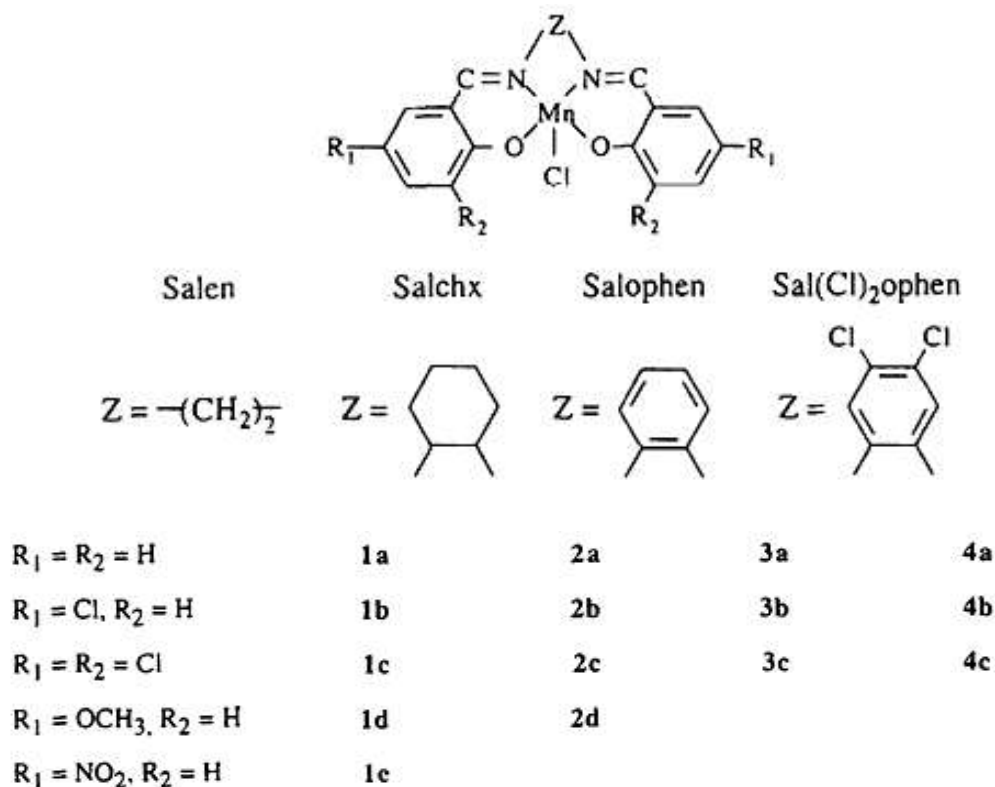
Figure III. 8 - Courbes de voltamperometrie cyclique obtenues dans 5 mL d'acétonitrile contenant Et₄NClO₄ (0,1 M), 1,1 mM du complexe Mn-Salen, 6 mM du 1-MeI et 0,1 M anhydride benzoïque.

Sous atmosphère d'azote, les voltammogrammes sont comparables à ceux en l'absence de l'anhydride benzoïque. En présence d'oxygène, l'intensité du courant cathodique du couple redox Mn(III)/ Mn(II) augmente d'une façon remarquable. Celle-ci fut imputée à la réduction électrochimique de l'espèce oxydante [Mn(V)=O]⁺ au même potentiel que celui du couple redox Mn(III)/ Mn(II) en conduisant à la régénération du complexe Mn(III)-Salen initiale et ce selon le mécanisme réactionnel suivant :



A ce stade, le cycle catalytique est au point de bifurcation (étape 4) ou bien vers un cycle efficace conduisant à l'époxydation de l'oléfine ou bien vers un cycle inefficace conduisant à la réduction de l'espèce oxydante.

Par la suite, Moutet et al. [122] ont approfondi cette thématique en démontrant la capacité de complexes Mn(III)[Salen] tétradentates de type H₂ Salen à promouvoir l'époxydation électrocatalytique du cyclo octène, de la tétraline et la tri phényle-phosphine, en mettant particulièrement en évidence l'influence de la modification structurale du catalyseur par des groupements électro donneurs et électro attracteurs ainsi que la nature de la base axiale sur l'efficacité catalytique exprimé en nombre de turnovers (TN) et en rendements chimique et faradique. Les structures des catalyseurs utilisées dans cette étude sont présentées ci-dessous.



En revanche, en phase hétérogène on peut citer tout particulièrement les travaux récents de Peng Guo [2] sur l'époxydation électrocatalytique du styrène et des deux isomères géométriques du stilbène en présence d'un complexe Mn(III)[salen] chiral immobilisé dans une matrice vinylique électro polymérisable en purgeant continuellement l'électrolyte avec l'oxygène moléculaire pendant le processus de réduction, en présence d'anhydride benzoïque, et du 2-méthylimidazole comme co-catalyseur. L'allure des courbes de voltampérométrie cycliques obtenues dans ces conditions sont présentées ci-dessous.

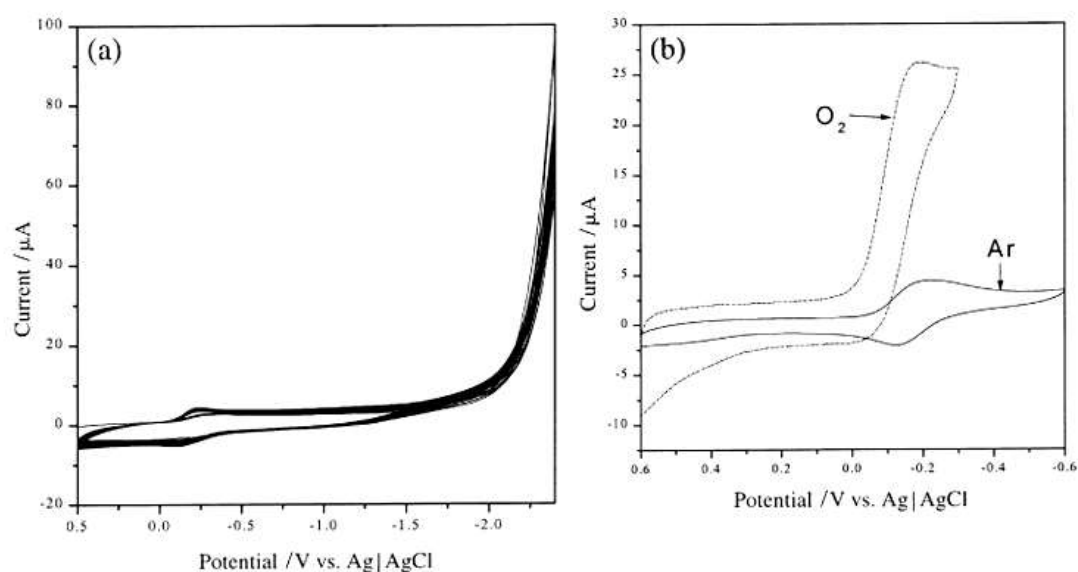
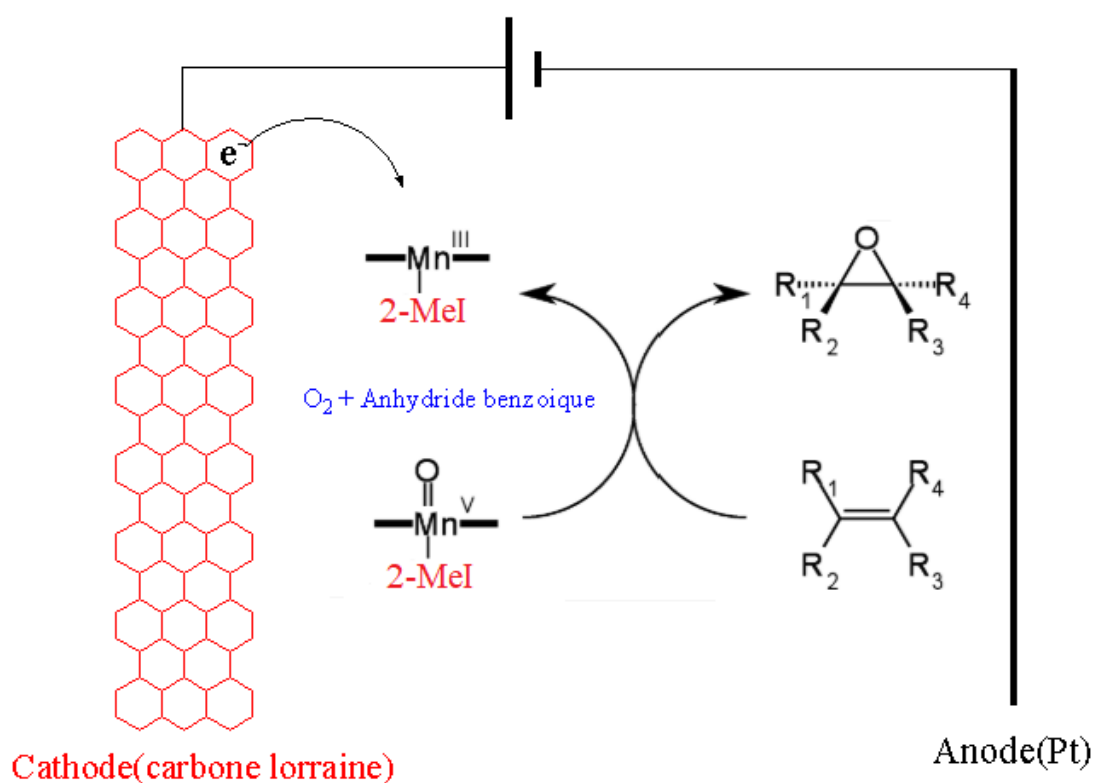


Figure III. 9 - Courbes de voltampérométrie cycliques relatives à l'électropolymerisation du complexe Mn(salen) sur carbone vireux **(a)** . **(b)** Comportement électrochimique du complexe Mn(Salen) dans les conditions d'électrolyse sous atmosphère inerte (**Ar**) et sous atmosphère d'oxygène (**O₂**).

En s'inspirant de l'ensemble des travaux décrits précédemment, Nous présenterons dans ce qui suivra les résultats de la réaction d'époxydation en phase homogène des deux isomères géométriques du stilbène par action de l'oxygène moléculaire électro-catalysée par les complexes Mn(III)[Salen]Cl différemment substitués.

DEUXIÈME PARTIE

Etude expérimentale de la réaction d'époxydation électrocatalytique du stilbène.



.....

Chapitre IV

Synthèse et caractérisation des catalyseurs

.....

IV.1 - INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation des complexes de Manganèse (III)-bases de Schiff tétra dentées dérivées de salicyl aldéhydes et d'éthylène diamine. Pour ce faire nous présenterons une brève description sur les techniques d'analyse et l'appareillage utilisés dans cette étude.

IV.2 - TECHNIQUES D'ANALYSES

IV.2.1 - Rappel théorique

Quatre méthodes spectroscopiques d'analyse structurales ont été utilisées pour l'identification des ligands bases de Schiff et de leurs complexes de Manganèse(III) correspondants à savoir : la Résonance Magnétique Nucléaire du proton(R.M.N) , la spectroscopie de Masse (SM) , la spectroscopie UV-visible , la spectroscopie infra rouge et la cristallographie.

IV.2.2 - Résonance Magnétique Nucléaire du proton (R.M.N¹H).

❖ Principe :

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique non destructive et non invasive permettant l'identification de la structure moléculaire et la composition chimique d'un échantillon. L'analyser de l'interaction de noyaux en rotation dans un fort champ magnétique externe stationnaire amène certains noyaux d'une molécule à absorber des radiofréquences sélectives tels qu'il est montré sur la figure donnée ci-dessous.

Un noyau est observable par RMN s'il présente des propriétés magnétiques caractérisées par l'existence d'un nombre de spin I non nul. Les noyaux les plus étudiés, dans le cadre de la chimie organique sont l'hydrogène ¹H (abondance 99,8 %), le fluor ¹⁹F (100 %), le phosphore ³¹P (100 %) et le carbone ¹³C (1,1 %) et l'azote ¹⁵N (0,37 %). L'énergie absorbée induit une transition dans les spins nucléaires, ce qui se traduit par le spectre RMN.

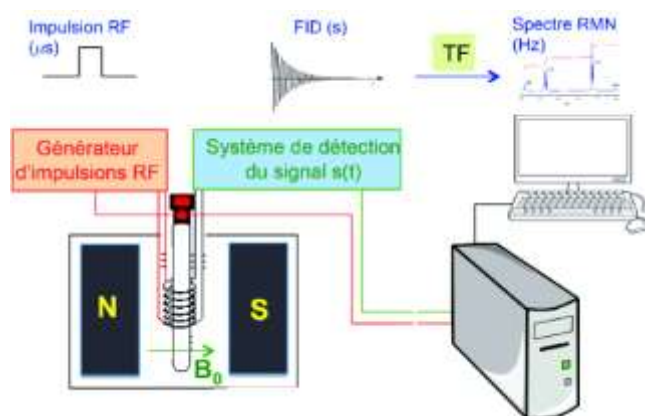


Figure IV. 1 - Schéma de principe d'un spectromètre RMN

IV.2.3 - Spectroscopie de Masse (SM).

❖ Principe :

La spectrométrie de masse (MS) est une technique analytique qui s'appuie sur le rapport masse/charge (m/z) pour identifier les composés présents dans un échantillon. L'identification d'un composé repose sur la détermination de sa masse moléculaire et l'analyse de son abondance isotopique. Un spectromètre de masse ionise l'échantillon sous forme d'ions gazeux puis identifie ces derniers d'après leurs rapports masse/charge et leurs abondances relatives.

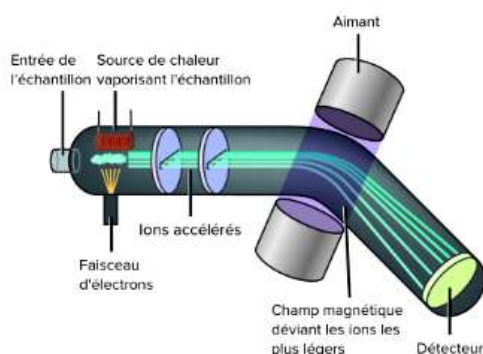


Figure IV. 2 - Schéma de principe de mesure d'un spectromètre de masse.

IV.2.4 - Spectroscopie UV-visible (UV-vis).

❖ Principe :

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce

qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm). La détermination des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques absorbés se fait grâce à l'utilisation d'un spectrophotomètre dont le schéma de principe est présenté ci-dessous :

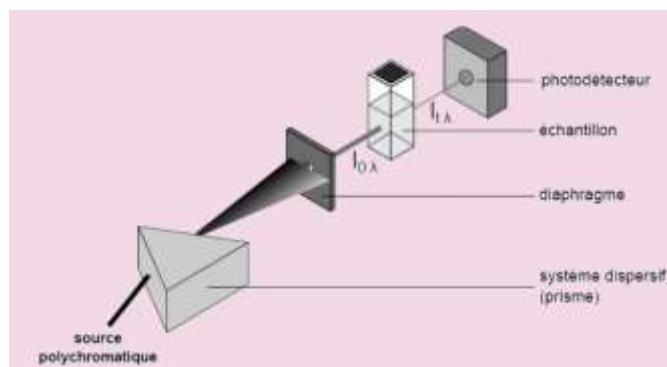


Figure IV. 3 - Schéma Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible.

L'absorption provient d'une transition énergétique entre deux niveaux électroniques dont la nature joue fortement sur les deux grandeurs λ_{max} et ϵ_{max} . Dans le cas de molécules organiques les niveaux électroniques concernés par des transitions dans l'UV-Visible correspondent grossièrement aux orbitales de valence de l'édifice et leur énergie est dépendante de leur nature (σ , π) et de leur caractère (liante, anti liante, non liante). Schématiquement, l'ordre relatif des niveaux électroniques est le suivant :

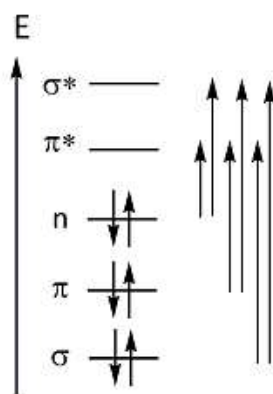


Figure IV. 4 - Ordre relatif des niveaux électroniques dans une molécule.

De nombreuses transitions sont donc possibles mais seules celles de plus faibles énergies conduisent à une absorption dans l'UV-Visible. La nature σ ou π des niveaux

impliqués reflètent la nature du groupe fonctionnel présent dans l'édifice. Certaines fonctions organiques provoqueront donc une absorption, ce sont des chromophores. L'enregistrement d'un spectre UV-Visible peut donc conduire à l'identification des fonctions présentes dans une molécule organique. Les ordres de grandeurs de nombreux chromophores caractéristiques sont tabulés ci-dessous

Tableau IV. 1 - Groupement chromophores couramment identifiés par spectroscopie UV-visible.

Chromophores	Alcène	Alcool	Aldéhyde - Cétone	Acide carboxylique	Nitro
Transition	$\pi-\pi^*$	n- σ^*	$\pi-\pi^*$ et n- π^*	n- π^*	n- π^*
λ_{max}	175	180	180 et 280	205	271
ϵ_{max}	3	2.5	3 et 1,5	271	< 1

IV.2.5 - Spectroscopie infra rouge (IR).

❖ Principe :

La spectroscopie infrarouge, ou IR, est une technique d'analyse chimique qui utilise l'interaction entre la lumière infrarouge et la matière. La lumière infrarouge fait partie du spectre électromagnétique entre le Visible et les Micro-ondes, avec des longueurs d'onde allant de 780 nm à 1 mm Deux techniques principales sont utilisées pour l'obtention des spectres infrarouge. Le premier est dite à transformée de Fourier (FTIR).

La seconde est dite à onde continue. Dans ce dernier cas, par exemple, le spectromètre se présente la plupart du temps sous la forme d'un double faisceau destiné à recevoir l'échantillon à analyser et le second la référence comme est illustré sur la figure donnée ci-dessous.

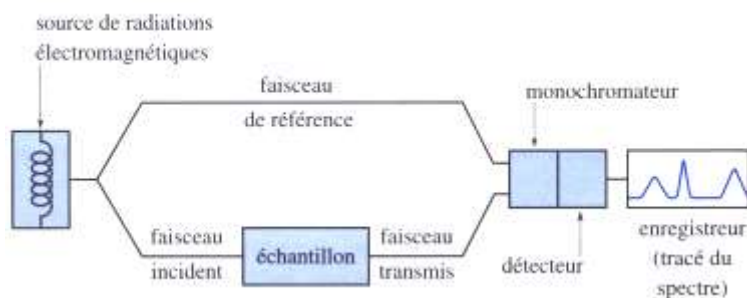


Figure IV. 5 - Schéma de fonctionnement d'un spectromètre à double faisceau.

IV.2.6 - Cristallographie.

Principe :

La cristallographie est une technique qui analyse la structure atomique des substances et matériaux dits cristallins, afin de mieux comprendre leurs propriétés. Les matériaux cristallins se caractérisent par un agencement régulier et ordonné des atomes. Grâce à cette analyse, on peut déterminer diverses propriétés liées aux substances cristallines, telles que la distance entre les atomes, leur organisation spatiale, le groupe cristallin ou groupe de symétrie auquel ils appartiennent, ainsi que la taille des cristallites. Un cristal exposé à des rayons X diffracte le faisceau dans différentes directions tels qu'il est montré ci-dessous.

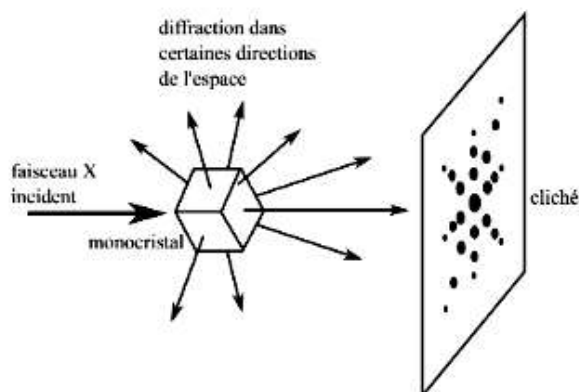


Figure IV. 6 - Schéma général des expériences de diffraction sur monocristal

Les directions des faisceaux diffractés sont une mine d'informations, puisqu'elles sont reliées directement à la structure du cristal. De très nombreuses techniques d'étude des cristaux par rayons X ont été développées à savoir :

- ❖ La diffraction des rayons X sur poudre ;
- ❖ La diffraction des rayons X sur un monocristal ;
- ❖ Réflectométrie X ;
- ❖ Diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS).

Toutes techniques reposent sur un même principe : trouver dans l'espace les faisceaux de rayons X ayant été diffractés par le cristal et relier leur position aux familles de plans réticulaires associées.

IV.2.7 - Voltampérométrie cyclique.

❖ Principe :

La voltampérométrie cyclique est une méthode électrochimique qui permet d'explorer les réactions d'oxydoréduction d'une espèce chimique en faisant varier le potentiel appliqué à une électrode de manière cyclique et en mesurant le courant qui en résulte. La relation courant-potentiel se traduit par l'obtention de figures appelées voltampérogrammes. Celles-ci font l'objet de la voltampérométrie. L'allure d'un voltammogramme résulte d'une interaction entre la cinétique électrochimique, le transport de masse des espèces, les paramètres expérimentaux (vitesse de balayage, potentiels appliqués), et les phénomènes physiques autour de l'électrode, comme la résistance et le courant capacitif. Les variables caractéristiques principales d'un voltammogramme sont les potentiels et courants de pic anodique et cathodique (I_{pa} , I_{pc}), Le potentiel de demi-vague noté $E(1/2)$ ainsi que la différence de potentiel entre ces pics. Ces paramètres sont essentiels pour interpréter les réactions redox observées en voltampérométrie cyclique. Le voltammogramme présentés ci-après représente le comportement électrochimique d'une solution de Ferrocène (Fc^+/Fc) et sur lequel sont montrées les principales caractéristiques relatives à la cinétique de la réaction d'oxydo-réduction mise en jeu.

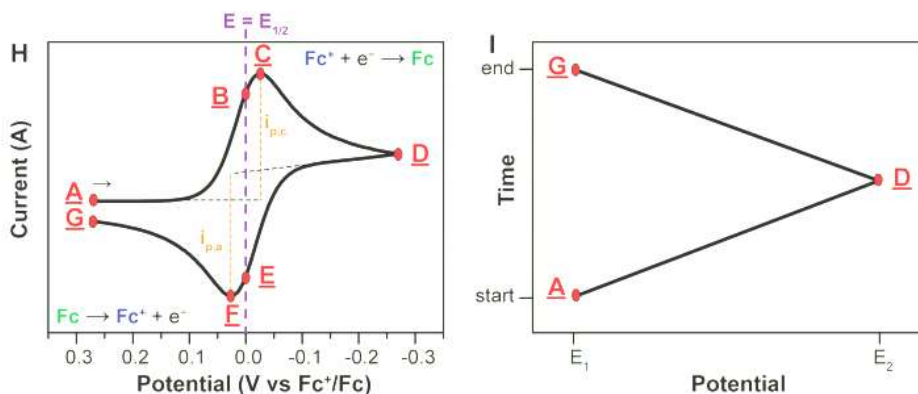


Figure IV. 7 - Voltammogramme de la réduction réversible d'une solution de 1 mM de Fc^+ en Fc , à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Le rapport (i_{pa}/i_{pc}) est aussi un indicateur clé de la réversibilité électrochimique et de la qualité du système redox étudié, aidant à évaluer si l'espèce oxydée et réduite se convertissent de manière équilibrée et sans perte significative sur l'électrode. Il est à noter que ce rapport est indépendant de la vitesse de balayage et d'autres paramètres. Si le rapport (i_{pa}/i_{pc}) égal à l'unité, le système peut être considéré comme étant réversible. S'il s'en écarte, cela indique que le processus d'électrode n'est pas un processus de réaction entièrement réversible. Les différences entre les deux systèmes électrochimiques peuvent être révélées par le calcul des écarts entre les potentiels des pics cathodiques et anodiques ($E_{pc} - E_{pa}$) tels qu'il est illustré sur Figure suivante.

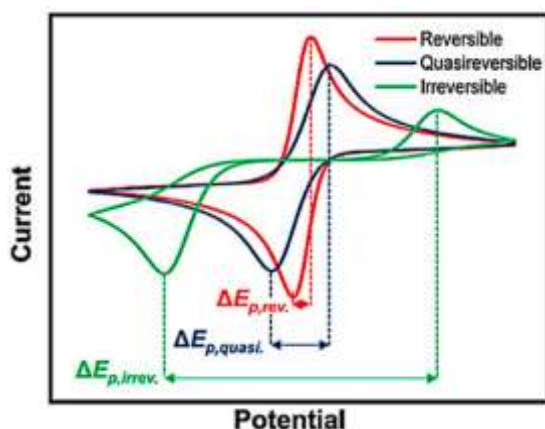


Figure IV. 8 - Allures des voltammogrammes possibles en présence d'un système électrochimique réversible, quasi réversible et irréversible.

Tableau IV. 2 - Principales caractéristiques des systèmes électrochimiques réversible, quasi réversible et irréversible.

Système réversible	Système quasi réversible	Système irréversible
$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1$	—	$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} < 1$
$i_p \propto \nu^{\frac{1}{2}}$	—	$i_p \propto \nu^{\frac{1}{2}}$
$\Delta E = E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{59}{n} \text{ mV à } 298 \text{ K}$	$ E_p - E_{p/2} = \frac{48}{\alpha n} \text{ mV à } 25^\circ\text{C}$	—

ν : vitesse de balayage.

Le tableau présenté ci-dessus rassemble les principales caractéristiques des systèmes électrochimiques réversibles, quasi réversibles et irréversibles. Cette technique a été employée pour l'étude du comportement électrochimique des différents complexes de Manganèse(III)-bases de Schiff tétradentés. Les courbes de voltampérométrie cycliques ont été enregistrées sur un **Voltalab 40 (PGZ 301)** équipé du logiciel **Voltamaster 4** qui fournit une interface utilisateur et des fonctionnalités pour la commande de l'appareil et l'analyse des données.

Le système conventionnel à trois électrodes est utilisé pour l'enregistrement des voltamogrammes cycliques ainsi que pour les électrolyses à potentiel contrôlé. Dans le cas de la voltampérométrie cyclique, les électrodes de platine (diam. 5mm), de carbone vitreux (diam. 3 à 5mm) sont préalablement décapées par un simple trempage dans l'acide nitrique fumant. En ce qui concerne les électrolyses préparatives, les électrodes de travail sont des feutres carbonés (20x20x10 mm) d'origine lorraine, taillés dans des plaques de 10 mm d'épaisseurs. Le contact entre le feutre de carbone et le circuit extérieur de la cellule est assuré par une tige de carbone. L'électrode de référence est le calomel saturé (ECS) muni d'un pont électrolytique pour les expériences en milieux organique.

IV.2.8 - Analyse par chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC).

❖ Principe

C'est une technique analytique utilisée pour séparer, identifier et quantifier les composants présents dans un mélange liquide. Elle s'appuie sur le passage sous haute pression d'une phase mobile liquide à travers une colonne contenant une phase stationnaire solide ou liquide, ce qui permet la séparation des molécules en fonction de leurs interactions différentielles avec ces phases.

IV.3 - METHODE GENERALE DE PREPARATION DES COMPLEXES METALLIQUES

BASES DE SCHIFF TETRADENTEES.

Les catalyseurs auxquels nous nous sommes intéressés pour la réalisation de notre travail sont les complexes de Manganèse(III) -base de Schiff tétradentées dont la structure générale est représentée ci-après.

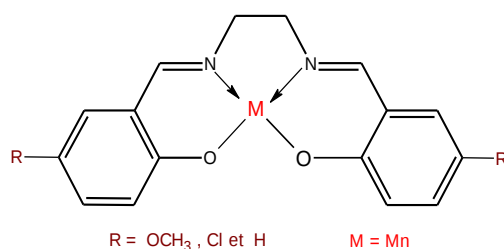


Figure IV. 9 - Structure générale des catalyseurs

IV.3.1 - Synthèse des ligands bases de Schiff .

Les premières synthèses de ce type de composés furent réalisées en 1864 par Schiff. La méthode générale de synthèse des ligands bases de Schiff repose sur la réaction de deux groupes aldéhydes avec deux amines primaires (aromatique ou aliphatique), formant deux liaisons azométhine (C=N). Ces ligands sont en générale obtenus avec de bons rendements . Le schéma général de la réaction est présenté sur la figure ci-après.

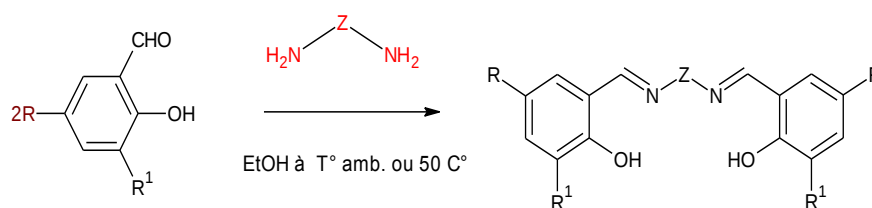


Figure IV. 10 - Schéma général de synthèse des ligands bases de Schiff tétradentées. Z : groupe pontant.

IV.3.2 - Synthèse des complexes bases de Schiff.

Les premières synthèses systématiques de complexes de métaux - bases de Schiff furent entreprises par Pfeiffer et coll. en 1931 selon la réaction suivante.

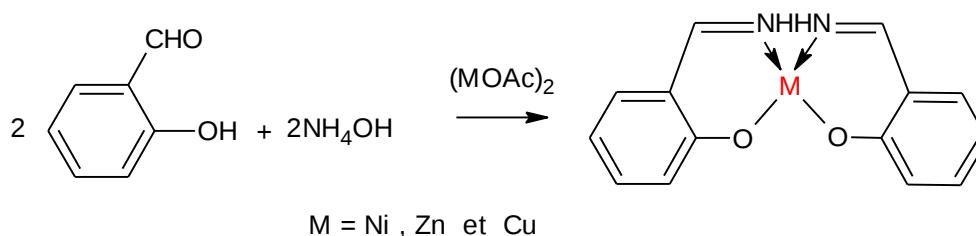


Figure IV. 11 - Schéma général de synthèse des complexes bases de Schiff tétradentées.

Des complexes de cuivre, de Nickel et de zinc ont été ainsi préparés in situ à partir de ligands bidentés. C'est grâce aux travaux de Tsumaki qui fut le premier à rapporter la synthèse et la structure du complexe de ligands tétradentés avec un pont éthylidène (Salen)[123]. Cette étude peut être considérée comme le début d'une généralisation de la méthode de synthèse selon la réaction suivante. Tsumaki a découvert que le complexe de [Co (salen)] fixe réversiblement l'oxygène (O₂), ce qui a conduit à des recherches intensives sur des complexes et ligands apparentés visant à développer des transporteurs d'oxygène synthétiques dotés d'une grande capacité de stockage[18]. Cet aspect a fait l'objet de plusieurs études de réactions d'importance industrielle à savoir l'époxydation des oléfines. Parmi les travaux récents relatifs à la préparation des complexes de Manganèse, on cite ceux de Taylor et col. [124] dans lesquels une série de complexes de Manganèse (III)-base de Schiff penta dentés

différemment substitués ont été synthétisés et caractérisés par voie électrochimiques. La structure générale des ligands obtenus dans ces travaux est présentée ci-dessous.

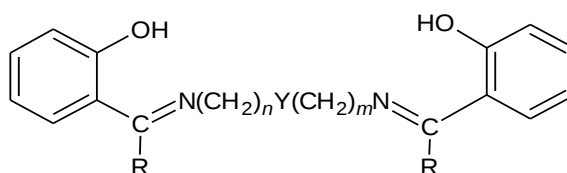


Tableau IV. 3 - Structures de ligands proposés développés par Taylor pour la synthèse des complexes de Manganèse (II) pentadentés.

R	n	m	Y
H	1	1	Néant
H	2	2	N-H
H	2	2	-S-
H	2	3	N-H
H	3	3	N-H
H	3	4	N-H
H	3	3	-O-
C ₆ H ₅	3	3	N-H

La préparation des complexes de Manganèse(III)-bases de Schiff penta dentés selon cette méthode est la suivante.

À une solution agitée de l'aldéhyde approprié (0,02 mol) dans 40 ml d'éthanol absolu, on a ajouté 0,01 mol de diéthylènetriamine dissous dans 40 ml d'éthanol absolu sous atmosphère inerte. La solution est portée à reflux pendant une heure puis refroidie à température ambiante. Ensuite, on a ajouté 0,02 mol de KOH dans 30 ml de méthanol anhydre et sans oxygène, suivi de l'addition lente, goutte à goutte, d'une solution de méthanol désoxygéné contenant de l'acétate de Manganèse tétra hydraté [Mn(OAc)₂·4H₂O]. Souvent un précipité jaune vif se forme à mi-chemin de l'addition du sel métallique. Le

mélange est alors agité pendant 1 heure, puis le précipité est isolé par filtration, lavé avec du méthanol sec, puis séché toute une nuit sous vide au-dessus de CaCl_2 . La structure du complexe et son comportement électrochimique sont présentés sur la figure suivante.

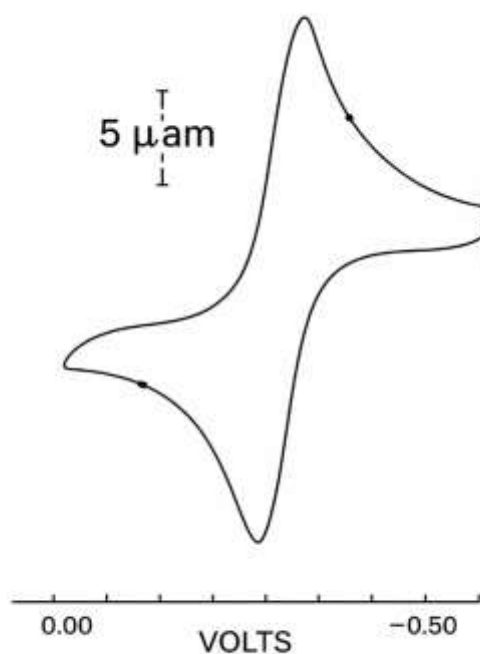
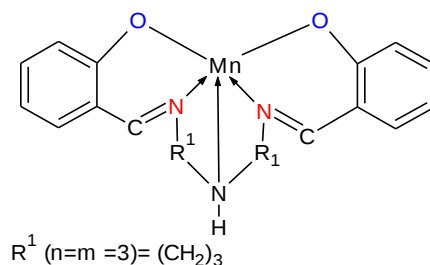


Figure IV. 12 - Voltamogramme cyclique du complexe obtenu dans le diméthyle sulfoxyde (DMSO) à vitesse de balayage 5mV/s.

La méthode de synthèse des complexes de Manganèse-bases de Schiff tétra dentées est inspirée des travaux de Boucher et Köchi dont l'essentiel est décrit ci-dessous.

IV.3.3 - Méthode de Boucher.

La préparation du complexe suivant cette méthode se déroule en deux étapes. Dans un premier temps, on forme un complexe où un ion acétate occupe la position axiale autour du centre métallique. Au cours de la réaction de complexation, le manganèse(II) est oxydé en manganèse(III) sous l'action de l'oxygène de l'air. Par la suite, le ligand acétate est remplacé par un ion chlorure[125].

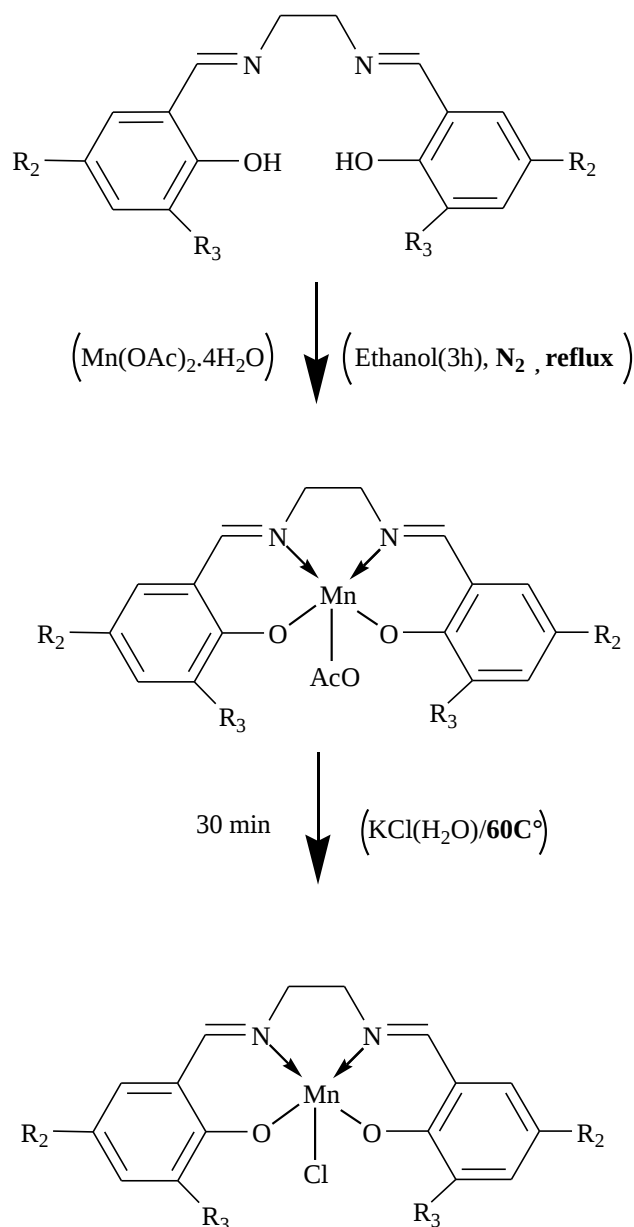


Figure IV. 13 - Synthèse des complexes de Manganèse(III)-bases de Schiff selon la méthode de Boucher.

IV.3.4 - Méthode de Köchi

Les complexes de manganèse(III) sont obtenus en deux étapes distinctes. La première étape consiste à former les complexes de manganèse(II) sous atmosphère inerte (argon). Lors de la seconde étape, ces complexes de manganèse(II) sont oxydés en complexes de manganèse(III) par l'action de l'hexafluorophosphate de ferricinium (Fc^+ , PF_6^-) suivant le schéma ci-dessous.

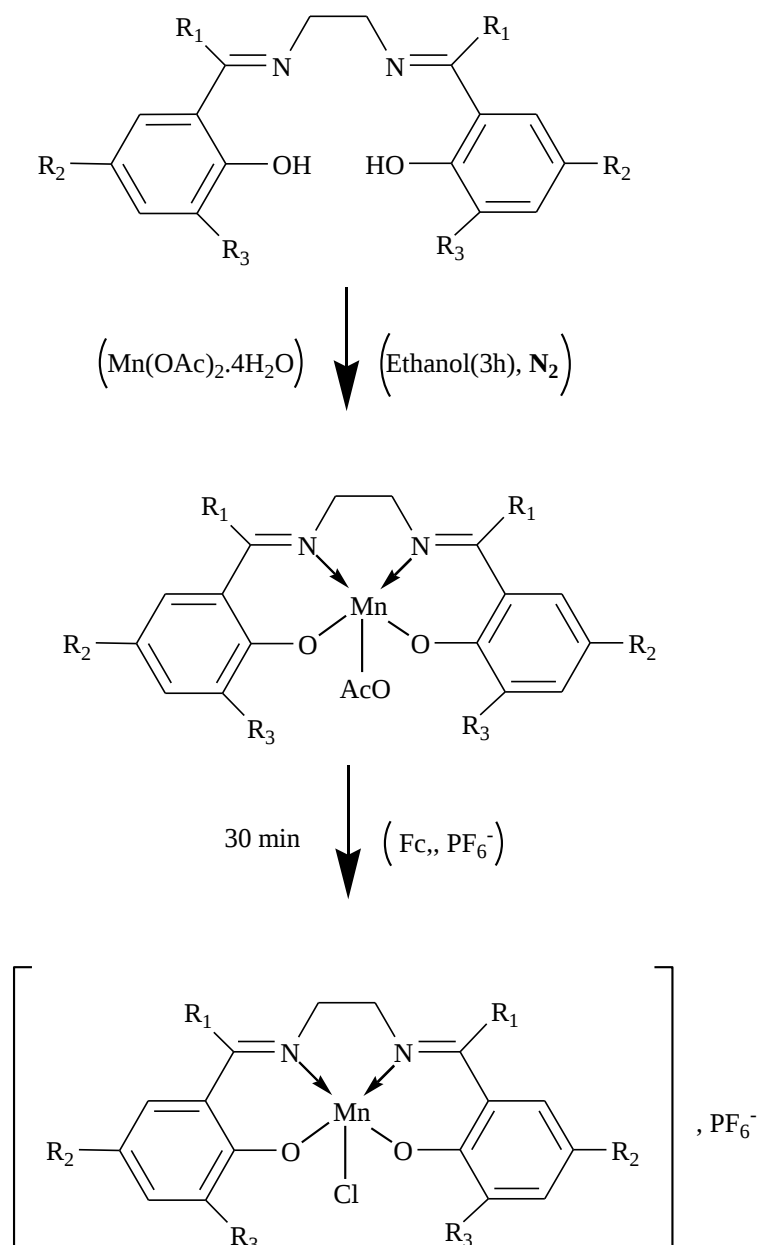


Figure IV. 14 - Synthèse des complexes de Manganèse(III)-bases de Schiff selon la méthode de Köchi.

IV.4 - PREPARATION DES LIGANDS ET DES COMPLEXES DE MANGANESE(III)- BASE DE SCHIFF TETRADENTES.

IV.4.1 - Préparation des Ligands

Dans 100 mL d'une solution éthanolique d'éthylène diamine (2 mmol), on ajoute, sous agitation, le salicylaldéhyde (4 mmol). La température du mélange réactionnel est maintenue à 60 C° à reflux pendant 2 heures. La base de Schiff ainsi formée (H_2L_1), précipitée sous forme d'un solide jaune, est filtrée, lavée à l'éthanol, puis recristallisée à partir du mélange dichlorométhane/acétone (V/V) et séchée sous P_2O_5 . Memé procédure a été retenue pour la synthèse des ligands H_2L_2 et H_2L_3 . Les rendements en ligands sont regroupés dans le tableau présenté ci-dessous.

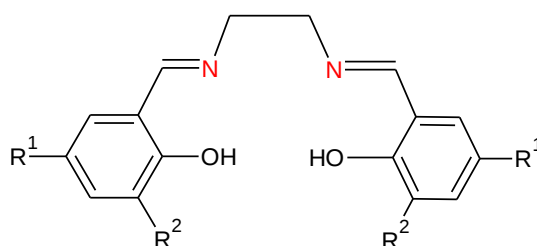


Tableau IV. 4 - Rendements en ligands Base de Schiff tétrardentés

Ligands	R ₁	R ₂	Rrendement (%)
H_2L_1	H	H	95
H_2L_2	Cl	H	92
H_2L_3	MeO	H	86

IV.4.2 - Synthèse des complexes

On dissout 0.5 mmole du ligand (H_1L_2) dans 10 mL de méthanol, puis on ajoute 0.525 mmole d'acetate de manganèse(II) tétrahydraté (soit un excès de 5%) préalablement dissous dans 5mL de méthanol. Le mélange est chauffé à 60 C° pendant une heure à

temperature ambiante. On ajoute ensuite du chlorure de lithium (ou KCl) de manière à obtenir une concentration finale de 1.5M en LiCl.

La réaction se poursuit à 60 C° pendant une heure supplémentaire au cours de laquelle la solution passe progressivement du jaune -orange au brun foncé. Le milieu réactionnel est alors concentré à l'évaporateur rotatif jusqu'à précipitation du complexe [Mn(H₂Salen)Cl].

Le solide obtenu est récupéré par filtration, puis lavé avec un mélange méthanol-eau. Les rendements de la réaction mise en jeu ont été calculés par rapport aux ligands (43 et 45%). Même procédure a été adoptée pour la synthèse des complexes [Mn(Cl₂Salen)Cl] et [Mn(MeO₂Salen)Cl]. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau présenté ci-dessous.

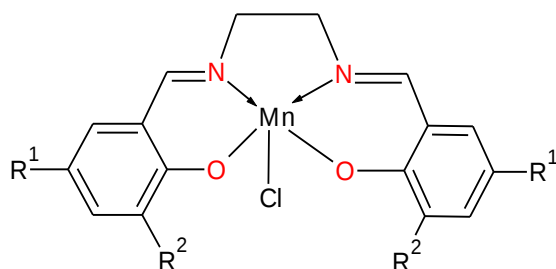


Tableau IV. 5 - Rendements en complexes Mn(III)-Base de Schiff tétrardentés.

Complexe	R ₁	R ₂	Rendement (%)
[Mn(H ₂ Salen)Cl]	H	H	43
[Mn(Cl ₂ Salen)Cl]	Cl	H	45
[Mn(MeO ₂ Salen)Cl]	MeO	H	40

Les résultats de l'analyse structurale par les différentes méthodes d'analyses décrites précédemment sont discutés dans le chapitre suivant.

Chapitre V- Résultats et discussion

V.1 - INTRODUCTION

Ce chapitre est dédié à la présentation des résultats expérimentaux et leur interprétation. Il s'agit de la caractérisation des ligands et de leur complexe de manganèse correspondant par les différentes techniques décrites précédemment.

V.2 - CARACTERISATION DES LIGANDS .

Tous les ligands bases de Schiff tétra dentés dont la structure générale est présentée ci-dessous ont été caractérisés par les méthodes suivantes :

1. R.M. N du proton ^1H
2. IR.
3. UV-visible.

En addition à ces deux méthodes, le ligand (H_2L_3) a pu être obtenu sous forme de monocristaux de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X, permettant ainsi la détermination précise de sa structure moléculaire.

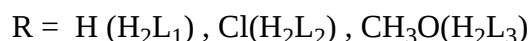
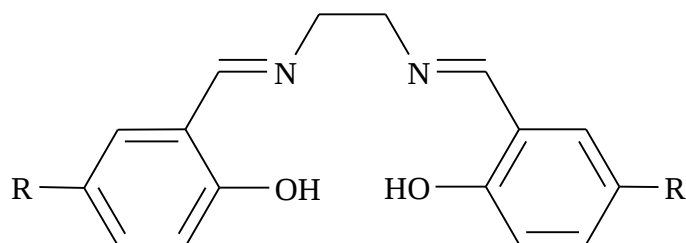


Figure V. 1 - Structure générale des ligands bases de Schiff tétradentées.

V.2.1 - Analyse structurale par R.M. N du proton ^1H .

Les spectres de RMN du proton (^1H) des différents ligands bases de Schiff tétra dentées ont été enregistrés dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 400 MHz (**ARX 250**) utilisant la technique de transformée de Fourier. Les spectres RMN du proton (^1H) des ligands H_2L_1 , H_2L_2 et H_2L_3 respectivement présentées ci-dessous.

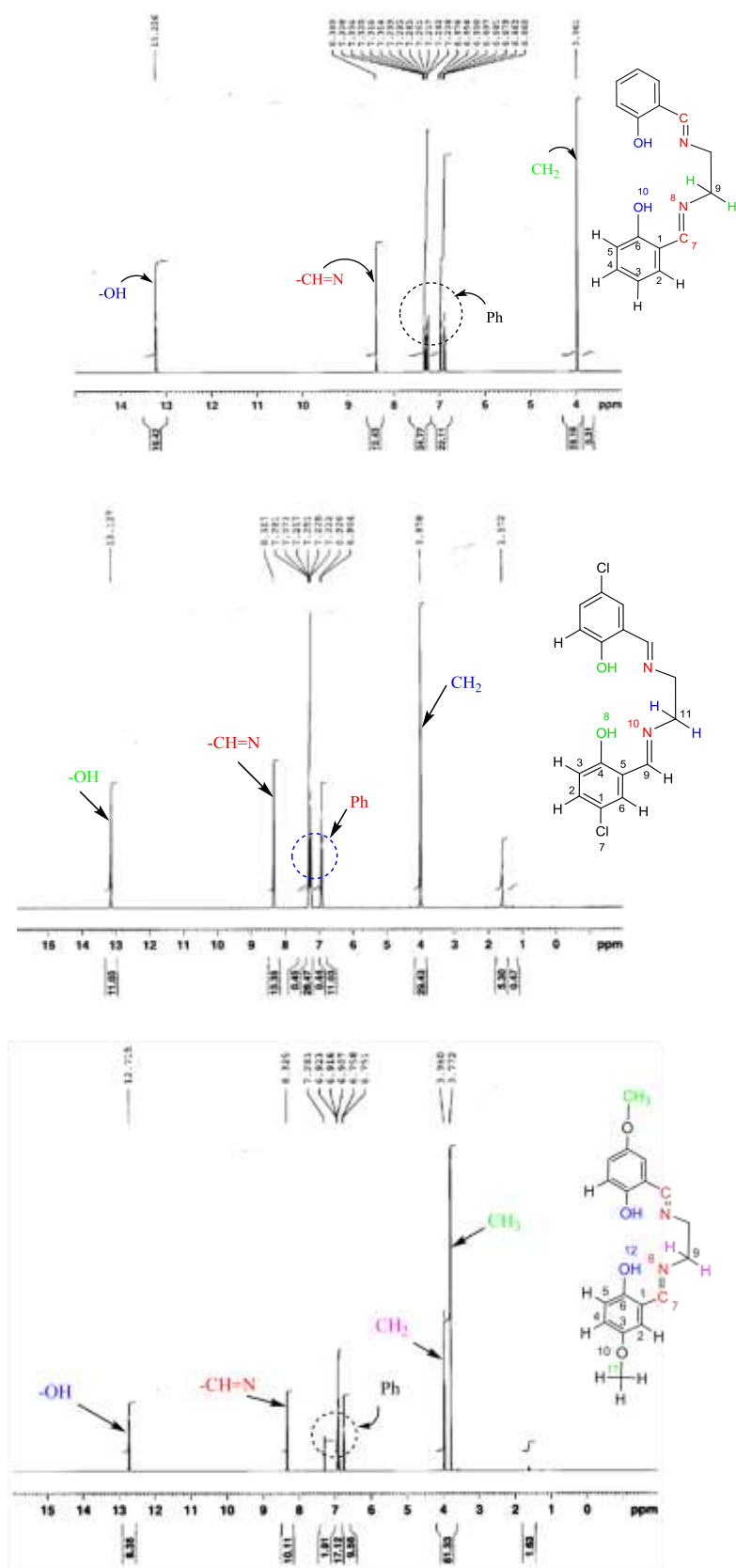


Figure V. 2 - Spectres RMN du proton (^1H) des ligands H_2L_1 , H_2L_2 et H_2L_3

Les principales caractéristiques que l'on peut tirer à partir des spectres R.M.N du proton ^1H présentés ci-dessus sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau V. 1 - déplacements chimiques et multiplicités caractéristiques des différents ligands

Ligand H_2L_1		
Groupe	δ (ppm, 1H CDCl_3)	Multiplicité
Phénol (OH)	13,22	singulet
imine ($\text{CH}=\text{N}$)	8,38	singulet
Aromatique	6,86–7,338	multiplet
Méthylène (CH_2)	3,961	singulet
Ligand H_2L_2		
Groupe	δ (ppm, 1H CDCl_3)	Multiplicité
Phénol (OH)	13,127	singulet
inmine ($\text{CH}=\text{N}$)	8,317	singulet
Aromatique	6,904 -7,81	multiplet
Méthylène (CH_2)	3,978	singulet
Ligand H_2L_3		
Groupe	δ (ppm, 1H CDCl_3)	Multiplicité
Phénol (OH)	12,715	singulet
imine ($\text{CH}=\text{N}$)	8,325	singulet
Aromatique	6,751 -7,283	multiplet
Méthylène ($-\text{CH}_2$)	3,960	singulet
Méthoxy ($-\text{OCH}_3$)	3,772	singulet

Le spectre RMN du proton du ligand $\text{H}_2 \text{L}_1$ met en évidence des multiplets caractéristiques des protons aromatiques du noyau phényle, observés dans la région comprise entre 6,8 et 7,4 ppm. Les protons des fonctions hydroxyle ($-\text{OH}$) et imine ($-\text{CH}=\text{N}$)

apparaissent sous forme de singlets à δ 13,22 ppm et δ 8,38 ppm, respectivement, tandis que le groupement méthylène ($-\text{CH}_2-$) est détecté à δ 3,9 ppm.

De manière similaire, le composé **H₂ L₂** présente des multiplets attribués aux protons aromatiques du groupement phényle, localisés entre 6,904 et 7,81 ppm. Les signaux correspondant aux fonctions $-\text{OH}$ et $-\text{CH}=\text{N}$ sont également observés sous forme de singlets à δ 13,127 ppm et δ 8,317 ppm, respectivement. Par ailleurs, le groupement $-\text{CH}_2-$ se manifeste par un signal à δ 3,978 ppm.

Quant au ligand le **H₂ L₃**, il se distingue par la présence de deux fonctions imine ($-\text{CH}=\text{N}$), de cycles aromatiques substitués par des groupements méthoxy, ainsi que d'un pont éthylène reliant les deux atomes d'azote. Les protons des groupements méthoxy apparaissent sous forme de singulet à δ 3,772 ppm, tandis que les protons méthylène du pont éthylène résonnent autour de δ 3,960 ppm. Les protons aromatiques sont principalement observés dans la région δ 6,751–7,283 ppm, alors que les protons iminiques donnent lieu à un singulet bien défini à δ 8,325 ppm. Enfin, le proton hydroxyle est détecté à δ 12,715 ppm.

V.2.2 - Analyse structurale par infrarouge.

Les spectres infrarouges sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre **Shimadzu modèle 8300**. Les échantillons solides ont été finement broyés dans un mortier en agate avec du bromure de potassium (**KBr**) anhydre, de qualité spectroscopique, selon un rapport massique d'environ 1–2 mg d'échantillon pour 100–200 mg de **KBr**. Le mélange obtenu a été ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille transparente. Le produit résultant a été placé dans le porte-échantillon pour l'acquisition des spectres. Les spectres IR des ligands **H₂L₁**, **H₂L₂** et **H₂L₃** sont respectivement présentés sur la figure donnée ci-dessous.

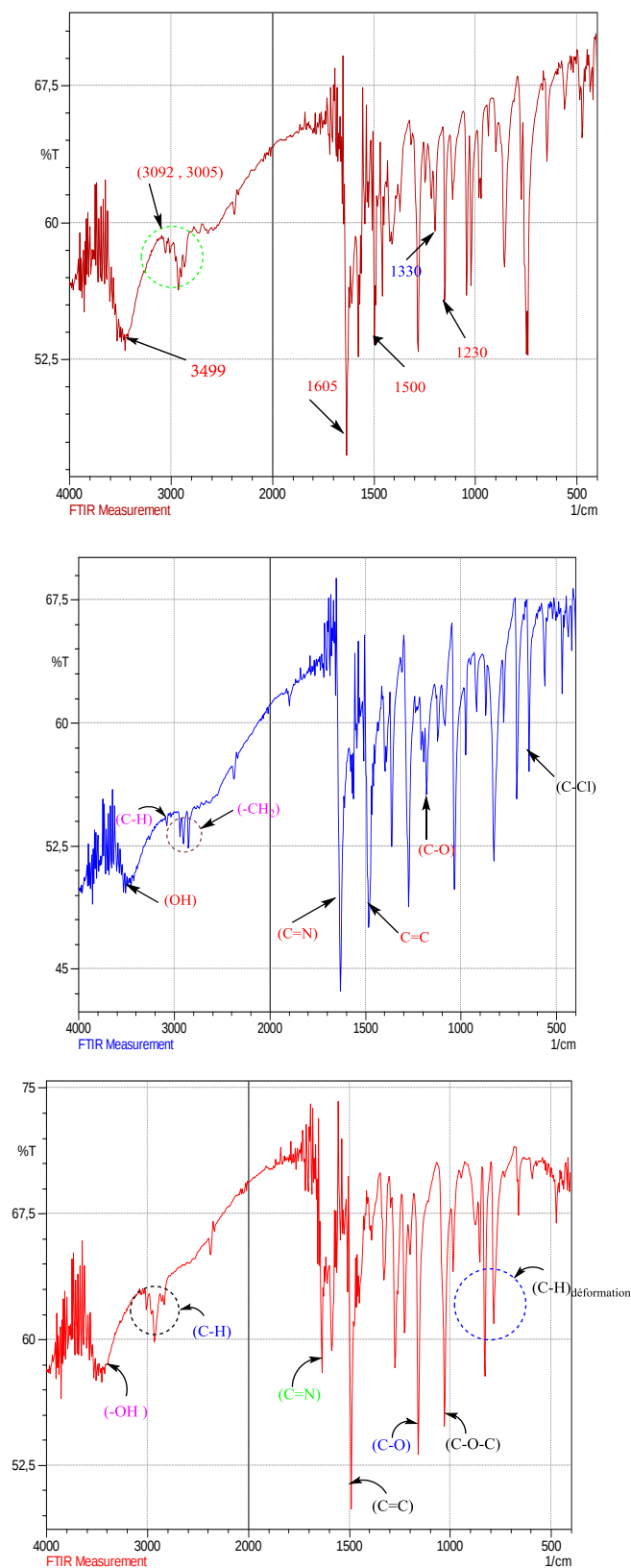


Figure V. 3 - Spectres infrarouge des ligands H₂L₁, H₂L₂ et H₂L₃

Les principales caractéristiques relatives aux spectres infrarouges des différents ligands sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Tableau V. 2 – bandes caractéristiques des différents ligands

Ligand H₂L₁		
Bandes (cm ⁻¹)	Type de vibration	Attribution
3499	$\nu(\text{O-H})$	Groupes phénol
3092	$\nu(\text{C-H})$ aromatique	Noyaux benzéniques
3005	$\nu(\text{C-H})$ aliphatiques	Chaîne $-\text{CH}_2-$
1605	$\nu(\text{C=N})$	Double liaison imine
1500	$\nu(\text{C=C})$ aromatiques	Cycles benzéniques
1230	$\nu(\text{C-O})$ phénolique	Liaison C-O dans Ar-OH
Ligand H₂L₂		
Bandes (cm ⁻¹)	Type de vibration	Attribution
3200-3600	$\nu(\text{O-H})$	Groupes phénol
3050-3100	$\nu(\text{C-H})$ aromatique	Noyaux benzéniques
2850-2920	$\nu(\text{C-H})$ aliphatiques	Chaîne $-\text{CH}_2-$
1620-1640	$\nu(\text{C=N})$	Double liaison imine
1500-1600	$\nu(\text{C=C})$ aromatiques	Cycles benzéniques
1260-1300	$\nu(\text{C-O})$ phénolique	Liaison C-O dans Ar-OH
600-700	$\nu(\text{C-Cl})$	Liaison C-Cl
Ligand H₂L₃		
Bandes (cm ⁻¹)	Type de vibration	Attribution
3200-3400	$\nu(\text{O-H})$	Groupes phénol
3050-3100	$\nu(\text{C-H})$ aromatique	Noyaux benzéniques
2850-2920	$\nu(\text{C-H})$ aliphatiques	Chaîne $-\text{CH}_2-$
1670-1610	$\nu(\text{C=N})$	Double liaison imine
1600-1450	$\nu(\text{C=C})$ aromatiques	Cycles benzéniques
1300-1200	$\nu(\text{C-O})$ phénolique	Liaison C-O dans Ar-OH

L'analyse du spectre infrarouge du ligand **H₂ L₁** met en exergue une bande intense située à 3499 cm⁻¹, attribuée à la vibration d'élongation de la liaison $\nu(\text{O-H})$. La bande observée à 1605 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation du groupement azométhine $\nu(\text{C=N})$. Les vibrations caractéristiques des liaisons C-O phénoliques apparaissent à 1230 cm⁻¹, tandis que les bandes localisées à 1500 cm⁻¹ et 1330 cm⁻¹ sont respectivement

assignées aux vibrations d'élongation $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatique et $\nu(\text{C}-\text{N})$. Par ailleurs, les vibrations d'élongation $\nu(\text{C}-\text{H})$ aromatiques asymétriques et symétriques sont détectées respectivement à 3092 cm^{-1} et 3005 cm^{-1} .

De manière analogue, le spectre infrarouge du ligand **H₂ L₂** présente plusieurs bandes caractéristiques. Une bande apparaissant à 3499 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison O-H, tandis que la vibration d'élongation du groupement azométhine ($\text{C}=\text{N}$) est observée à 1605 cm^{-1} . Les vibrations associées aux groupements C-O phénoliques se manifestent à 1230 cm^{-1} . En outre, les bandes enregistrées à 1500 cm^{-1} et 1330 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'élongation $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}-\text{N}$. Enfin, les vibrations C-H sont mises en évidence par deux bandes distinctes : une bande aromatique autour de 3100 cm^{-1} et une bande aliphatique située à 2920 cm^{-1} .

Le spectre infrarouge du ligand **H₂L₃** présente des bandes caractéristiques de ses fonctions chimiques. La vibration d'élongation $\nu(\text{O}-\text{H})$ phénolique apparaît sous forme d'une large bande entre 3200 et 3400 cm^{-1} , attribuée à une liaison hydrogène intramoléculaire O-H $\cdots$ N. Les vibrations $\nu(\text{C}-\text{H})$ aromatiques et aliphatiques sont observées respectivement dans les régions $3050\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ et $2950\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$. Une bande nette située entre 1670 et 1610 cm^{-1} est assignée à la vibration d'élongation $\nu(\text{C}=\text{N})$ des groupements imine, confirmant la formation de la base de Schiff. Les vibrations $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatiques apparaissent entre 1600 et 1450 cm^{-1} , tandis que les bandes intenses autour de $1250\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations $\nu(\text{C}-\text{O})$ des substituants méthoxy. Enfin, les bandes comprises entre 900 et 700 cm^{-1} sont attribuées aux déformations hors du plan des liaisons C-H aromatiques.

V.2.3 - Analyse structurale par UV-visible.

Les spectres obtenus ont été enregistrés dans le méthanol à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de type **Agilent Cary 100**. Les spectres UV-visibles des ligands **H₂ L₂** et **H₂ L₃** sont présentés respectivement ci-dessous.

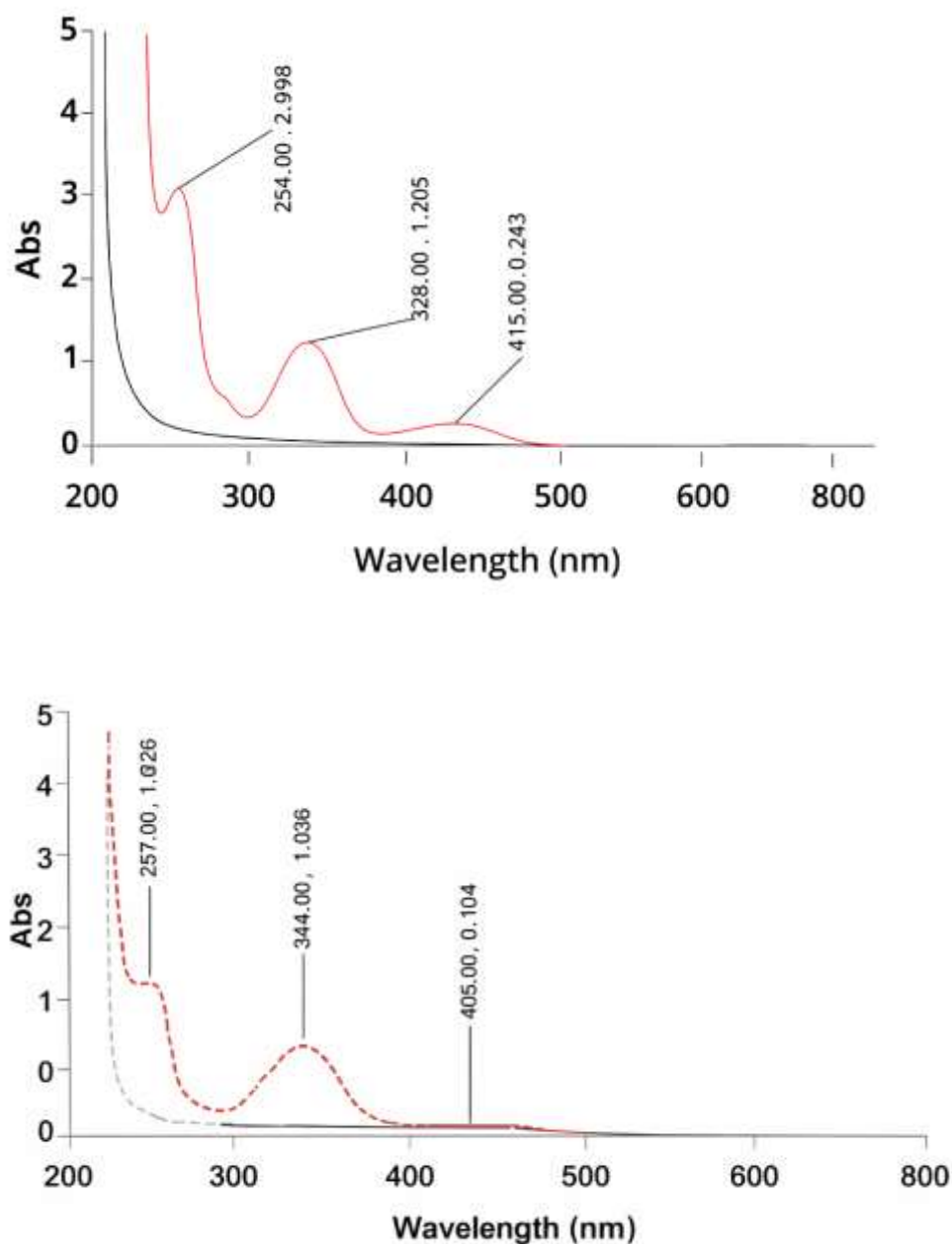


Figure V. 4 - Bandes d'absorption caractéristiques des ligands H_2L_2 et H_2L_3

Le spectre électronique de la solution méthanolique du ligand H_2L_2 , enregistré dans la plage 200–800 nm, révèle trois bandes principales. Les bandes à 254 et 328 nm sont respectivement attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des chromophores C=C et C=N. La bande située entre 328 et 415 nm correspond à une transition $n \rightarrow \pi^*$, impliquant la promotion d'un électron d'un doublet libre de l'azote vers une orbitale π^* (antiliant) du groupement

azométhine. Cette transition est partiellement favorisée par la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire forte dans le ligand.

Le spectre UV-Visible du ligand **H₂ L₃** montre plusieurs bandes caractéristiques de sa structure conjuguée. Une absorption intense observée entre 260 et 290 nm correspond aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ du système aryle-imine conjugué. Dans la région 300–340 nm, une bande moins intense, apparaissant sous forme d'épaule, est associée aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ des groupements imine (C=N). Enfin, une absorption faible, située entre 350 et 420 nm, reflète des transitions de transfert de charge intraligand, favorisées par la conjugaison étendue et l'effet donneur des substituants méthoxy.

V.2.4 - Analyse par diffraction des rayons X du ligand H₂L₃.

Les intensités diffractées ont été collectées à 295 K sur un diffractomètre Nonius à géométrie Kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type **CCD**. 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 $K\alpha$ de Mo dans un domaine angulaire en (θ) donné. La diffraction des rayons X sur monocristal du ligand H₂L₃ nous a permis de confirmer la structure proposée. La représentation en ORTEP du ligand est donnée ci-dessous.

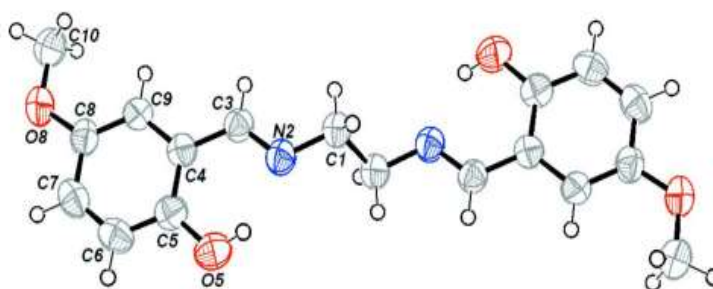


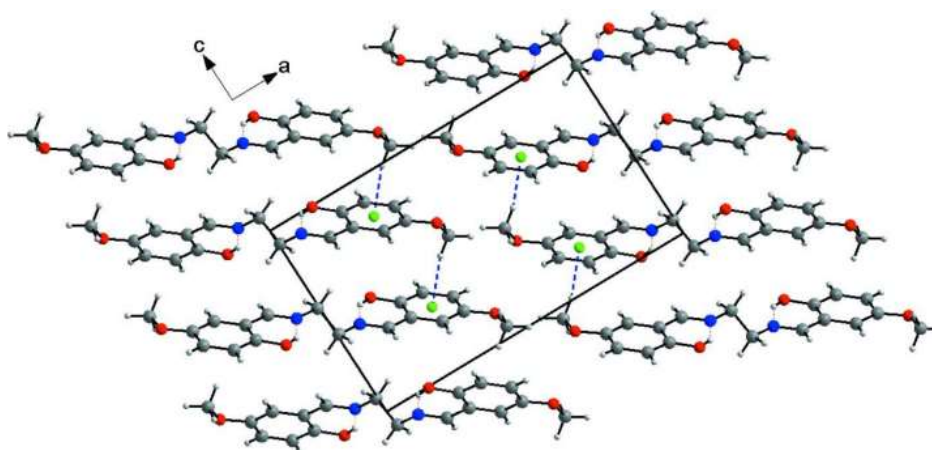
Figure V. 5 - Représentation en ORTP du ligand H₂L₃

L'essentiel des données cristallographiques sont résumés dans le tableau donné ci-dessous.

Tableau V. 3 - Données cristallographiques du ligand H₂L₃

Paramètres	Valeur
Formule chimique	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₄
Masse molaire (M _r)	328,36 g·mol ⁻¹
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c
Maille	a = 15.0040 (12) Å , b = 5.9722 (3) Å , c = 9.3128 (8) Å
Angle β (°)	92,001 (3)
Nombre d'unités par maille (Z)	2

L'unité asymétrique du composé consiste en une moitié de la molécule, l'autre moitié étant générée par un centre d'inversion cristallographique. Le diagramme de l'empilement des couches cristallines est présenté ci-dessous.

**Figure V. 6** - Diagramme de l'organisation des couches cristallines.

L'empilement cristallin dans la structure peut être décrit par des couches en zigzag parallèles au plan (101). Il existe une liaison hydrogène intramoléculaire **O—H···N** dans cet empilement stabilisée par des interactions **C—H···π** et des interactions de Van der Waals. Toutes ces interactions lient les molécules à l'intérieur des couches et également les couches entre elles, renforçant ainsi la cohésion de la structure.

V.3 - CARACTERISATION DES CATALYSEURS

Deux méthodes ont été utilisées pour la caractérisation des complexes Manganèse(III)-Bases de Schiff tétradentés à savoir la spectroscopie de masse (**SM**) et la voltampérométrie cyclique.

V.3.1 - Caractérisation par spectroscopie de Masse.

La technique retenue pour la caractérisation des catalyseurs étudiés est le **Turbo Spray**, une méthode d'ionisation par électro spray (**ESI**). Elle repose sur l'injection de la solution contenant l'échantillon dans un capillaire soumis à un champ électrique intense, conduisant à la formation d'un aérosol de fines gouttelettes chargées. L'évaporation progressive de ces gouttelettes entraîne l'ionisation des espèces moléculaires présentes en solution. Les spectres de masse des complexes étudiés, présentés ci-après, ont été enregistrés en solution méthanolique (MeOH). Les signaux attribués aux ions moléculaires (**M⁺**) caractéristiques de chaque complexe sont reportés dans le tableau ci-dessus.

Tableau V. 4 - Pics moléculaires caractéristiques des complexes Mn(salen).

Complexe	Masse moléculaire (Da)	Pic moléculaire théorique (Da) : [M-Cl]⁺	Pic moléculaire expérimentale(Da) : M⁺
[MnH ₂ (Salen)Cl]	356.6896	321.2366	321.4
[MnCl ₂ Salen)Cl]	425.5798	390.1268	390.3
[Mn(MeO) ₂ Salen)Cl]	416.7412	381.2882	381.4

Da : Unité de masse atomique (u.m.a). Masse atomique du chlore (Cl) : 35.453 (u.m.a)

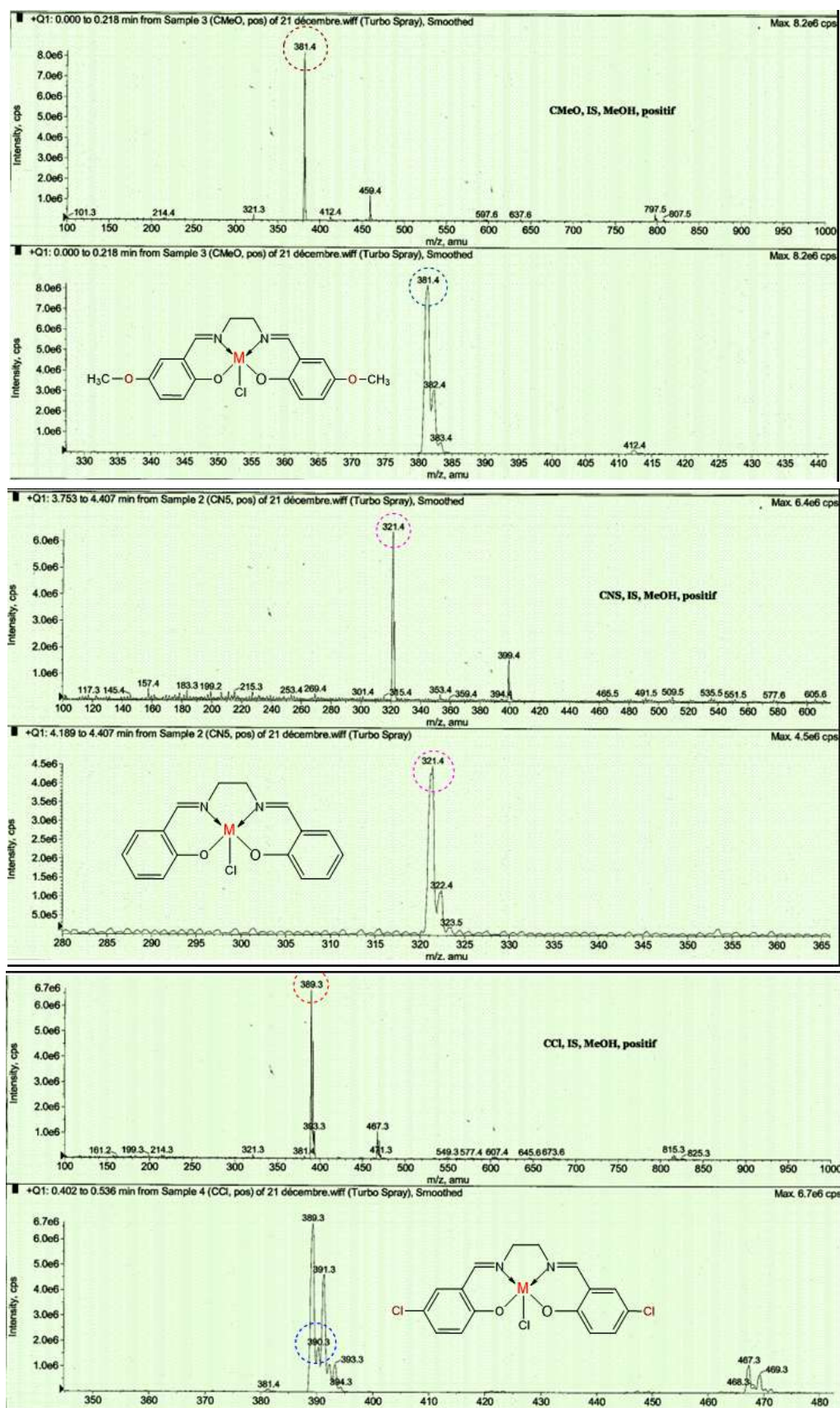


Figure V. 7 - Spectres de Masse des complexes Mn(Salen).

L'examen des spectres de masse présentés ci-dessus révèle l'apparition de pics satellites de type **(M + 1)** et **(M + 2)**, situés à des rapports **m/z** supérieurs à celui du pic moléculaire principal (**M**). Ces signaux, attribués aux contributions isotopiques des éléments constitutifs des complexes étudiés sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau V. 5 - Pics isotopiques caractéristiques des complexes Mn(salen)Cl.

Complexe	Pics satellites (Da)		
	M	M + 1	M + 2
[Mn(Cl ₂ -Salen)Cl]	390.3	391.3	392.3
[Mn(MeO) ₂ -Salen)Cl]	381.4	382.4	383.4
[MnH ₂ (Salen)Cl]	321.4	322.4	323.4

Les pics satellites résultent de la présence des isotopes naturels des éléments composant la molécule, tels que le carbone 13 (**C¹³**) pour le pic **M+1**, ainsi que l'oxygène 18 (**O¹⁸**) et le chlore 37 (**Cl³⁷**) pour le pic **M+2**. L'existence de ces pics isotopiques permet de confirmer la formule brute des molécules analysées. Ces résultats sont en parfait accord avec la littérature[126,127].

V.3.2 - Caractérisation électrochimique des complexes

V.3.2.1 Etude électro analytique

Cette technique a été employée pour l'étude du comportement électrochimique des différents complexes de Manganèse(III)-bases de Schiff tétradentés. Les courbes de voltampérométrie cycliques ont été enregistrées sur un **Voltalab 40 (PGZ 301)** équipé du logiciel **Voltamaster 4** qui fournit une interface utilisateur et des fonctionnalités pour la commande de l'appareil et l'analyse des données. Tous les complexes Mn(salen)Cl ont été caractérisés par voltampérométrie cyclique. L'objectif de cette étude est de mettre en

évidence leurs comportements électrochimiques sous atmosphère inerte ainsi que sous atmosphère d'oxygène, afin d'évaluer leurs propriétés rédox et leur aptitude à catalyser des réactions d'oxydation en présence de dioxygène.

Cette approche permet notamment de mieux comprendre les mécanismes électrocatalytiques impliquant la formation d'espèces oxydantes métal-oxo et l'influence de l'environnement électronique sur la stabilité et l'activité des complexes.

Les courbes de voltamperométrie cycliques ont été réalisées dans une cellule de volume 5ml contenant de l'acétonitrile comme solvant, le complexe $\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}$ (10^{-3} M) comme espèce électroactive et le perchlorate de tétraéthylammonium (TEAP) 10^{-1} M comme électrolyte indifférent.

Dans toutes ces expériences, un balayage préliminaire du potentiel à blanc a été effectué en vue de limiter la zone d'électro inactivité du solvant.

Une fois cette zone est définie, on procède à la localisation du système rédox. Deux à trois minutes de barbotage d'azote sont systématiquement effectués afin d'exclure d'éventuelles réactions parasitées telle que la dimerisation du complexe et de s'assurer que seul le complexe mis en jeu est l'espèce électroactive. L'électrode de travail est de carbone vitreux ($\varnothing = 5\text{mm}$). L'électrode de référence et l'électrode auxiliaire sont respectivement l'ECS et un fil de platine.

Les voltammogrammes représentant le comportement électrochimique des différents complexes dans les conditions citées précédemment sont présentés ci-après.

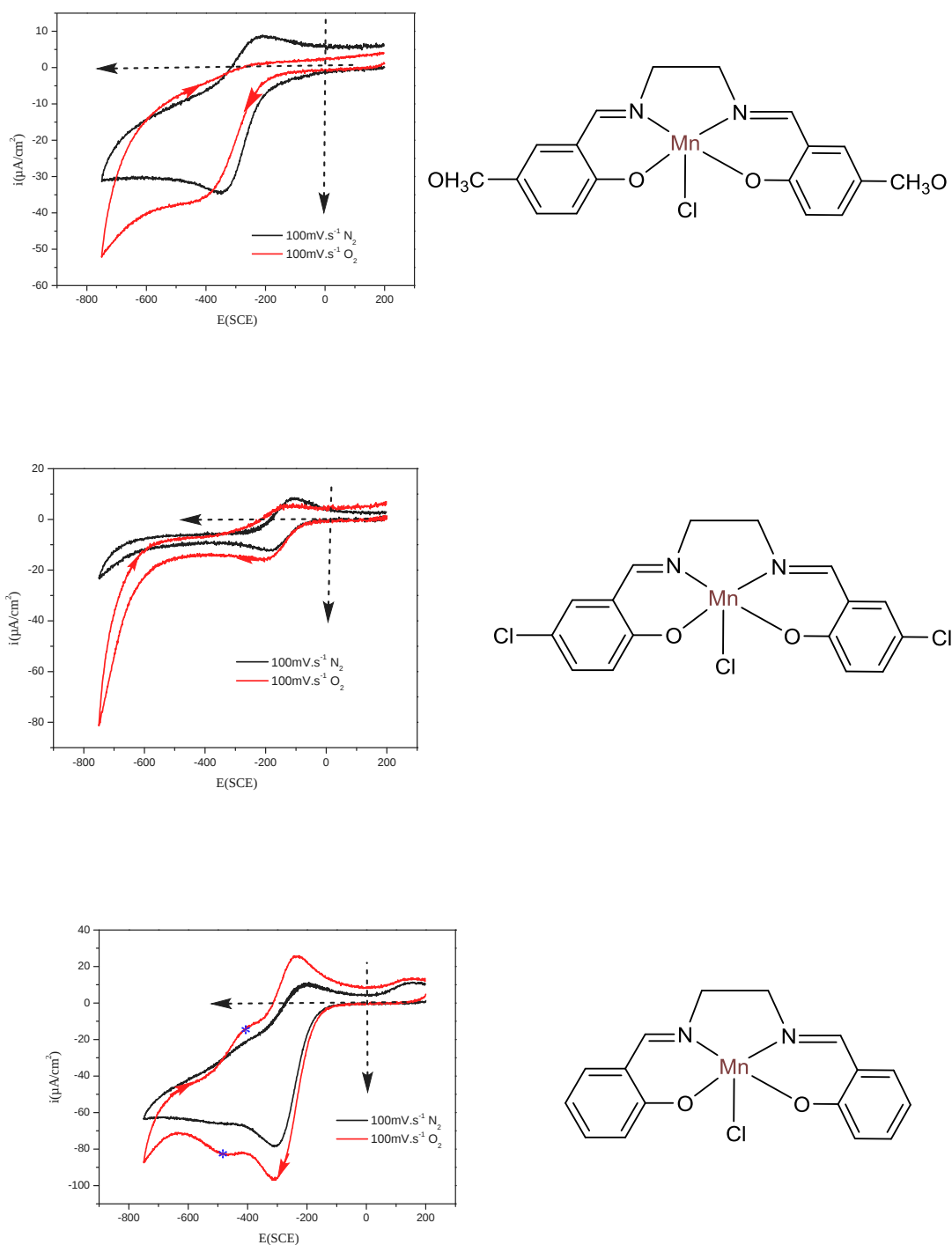


Figure V. 8 - Courbes de voltampérométrie cyclique obtenues sous atmosphère inerte (N_2) puis sous atmosphère d'oxygène (O_2) du complexe Mn (Salen) 10-3M à $100 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$ dans l'acétonitrile et le Tétréthyleammonium perchlorate (TEAP).

L'examen de l'allure des courbes de voltampérométrie cyclique des différents complexes, illustrées dans la figure précédente, met en évidence que la réponse en courant des systèmes rédox se situe entre un comportement irréversible et quasi-réversible. Cette conclusion est corroborée par la détermination des rapports des courants anodiques et cathodiques (**Ipa/Ipc**), ainsi que par l'évaluation des écarts entre les potentiels de pics anodique et cathodique (ΔE_p). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau donné ci-dessous.

Tableau V. 6 – Principales caractéristiques électrochimiques des complexes Mn(salen)Cl

Complexes	[Mn(Salen)Cl]			
	Vitesses de balayage(m V/s)			
	50	100	150	200
(Ipa/Ipc)/N ₂	0.1	0.12	0.15	0.18
(Ipa/Ipc)/O ₂	0.12	0.25	0.21	0.23
ΔE_p / O ₂ (m V)	50	50	60	90
ΔE_p /N ₂ (m V)	100	100	100	100
Complexes	[MnCl₂(Salen)Cl]			
	Vitesses de balayage(m V/s)			
		100	150	200
(Ipa/Ipc)/N ₂	0.87	0.53	0.8	0.76
(Ipa/Ipc)/O ₂	0.22	0.27	0.45	0.47
ΔE_p / O ₂ (m V)	100	60	50	90
ΔE_p /N ₂ (m V)	100	90	50	100
Complexes	[Mn(CH₃O)₂(Salen)Cl]			
	Vitesses de balayage(m V/s)			
		100	150	200
(Ipa/Ipc)/N ₂	0.25	0.25	0.22	0.26
(Ipa/Ipc)/O ₂	0.05	0.05	0.04	0.03
ΔE_p / O ₂ (m V)	Perte de réversibilité	Perte de réversibilité	150	170
ΔE_p /N ₂ (m V)	200	150	170	180

Les données du tableau précédent indiquent que les complexes [Mn(Salen)Cl] et [Mn(CH₃O)₂(Salen)Cl] présentent un comportement électrochimique de type irréversible, comme en témoignent des rapports (**Ipa/Ipc**) éloignés de l'unité ainsi que des écarts de potentiels de pic supérieurs à 59 mV. À l'inverse, le complexe [MnCl₂(Salen)Cl] montre un comportement quasi-réversible. Les variations du courant de pic cathodique en fonction de la

racine carrée de la vitesse de balayage, sous atmosphères d'azote et d'oxygène des différents complexes, sont illustrées ci-dessous

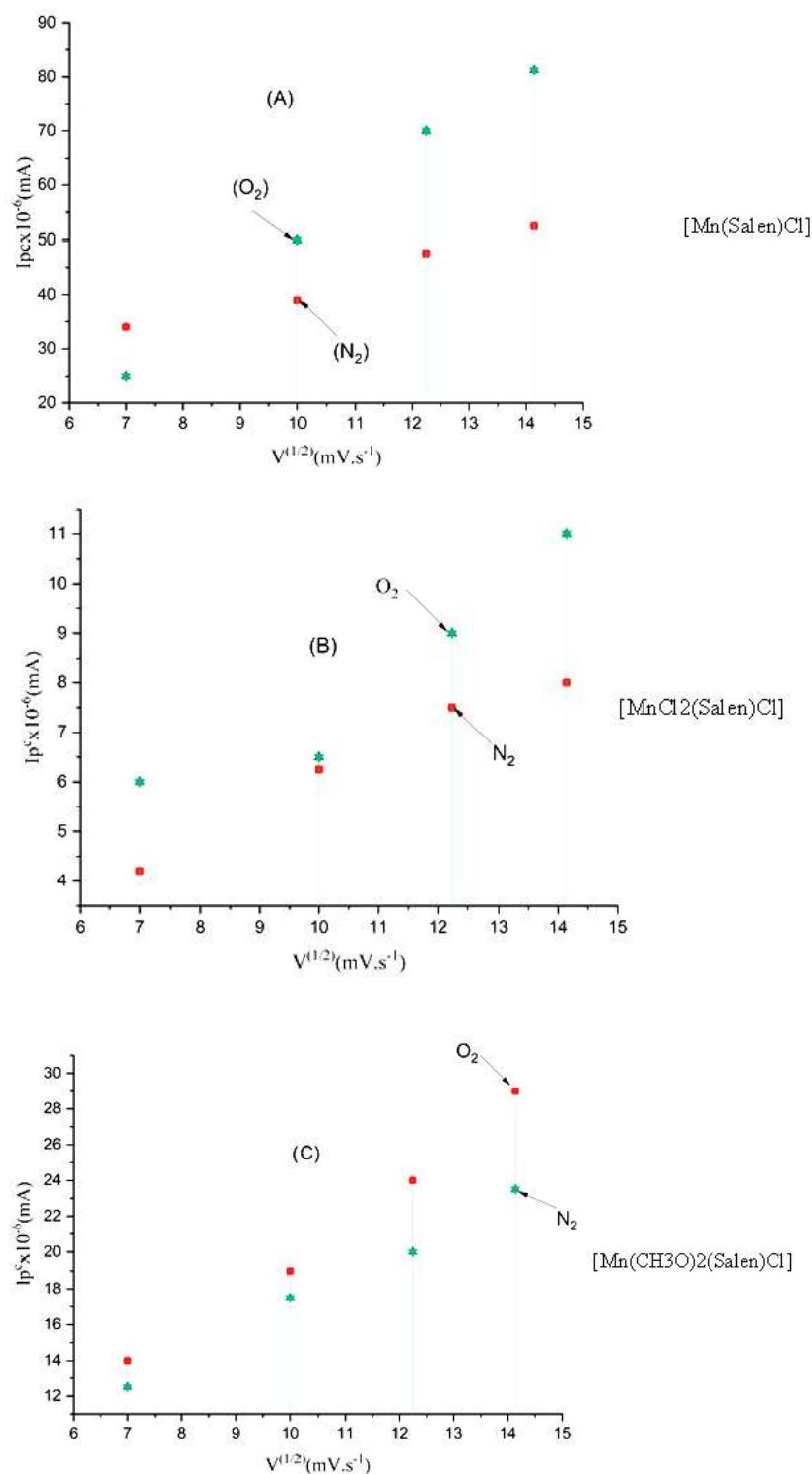


Figure V. 9 - Variation du courant pic en fonction de la vitesse de balayage sous atmosphère d'azote et d'oxygène des différents complexes $[\text{Mn}(\text{Salen})\text{Cl}]$.

V.3.2.2 Sous atmosphères d'azote

La réversibilité des courants des pics cathodiques et anodiques est moins prononcée pour les complexes $[\text{Mn}(\text{Cl-Salen})\text{Cl}]$ et $[\text{Mn}(\text{MeO-Salen})\text{Cl}]$ que pour $[\text{Mn}(\text{Salen})\text{Cl}]$, comme le montrent des rapports de courants de pics inférieurs à l'unité (<1). La linéarité du graphique ($I_p \propto v^{1/2}$) indique que la cinétique de la réaction est contrôlée par la diffusion. Par ailleurs, l'écart entre la différence de potentiel des pics cathodiques et anodiques théorique et mesurée dépasse souvent 59 mV, ce qui confirme que le système rédox est quasi réversible.

V.3.2.3 Sous atmosphères d'oxygène

En revanche, en présence d'oxygène (O_2), le rapport I_{pa}/I_{pc} est significativement modifié en raison de la réactivité chimique du complexe réduit Mn(II)(salen) vis-à-vis de l'oxygène dissous. L'espèce Mn(II) est rapidement capturée par O_2 , donnant naissance à un intermédiaire superoxo $\text{Mn(III)-O}_2^{\cdot-}$, qui se transforme ensuite en espèces oxo de type Mn(IV)=O ou Mn(V)=O . Cette réaction post-électrochimique entraîne une diminution du rapport des courants (I_{pa}/I_{pc}). Un tel comportement illustre clairement un mécanisme de type **EC** est probable, où l'étape chimique consomme l'espèce réduite avant sa réoxydation à l'électrode. Ainsi, la comparaison des rapports de pics sous N_2 et O_2 permet d'évaluer la capacité du complexe Mn(salen) à activer l'oxygène moléculaire et à générer des intermédiaires oxydants Mn-oxo . Ce comportement constitue un indicateur direct de l'engagement du système dans un cycle catalytique d'oxydation, faisant du rapport I_{pa}/I_{pc} un paramètre essentiel pour étudier la réactivité électrochimique et catalytique des complexes Mn(salen) . Ces observations sont en accord avec les travaux de Srinivasan et coll. sur les complexes Mn(salen) [20,21].

V.3.3 - Etude électro catalytique

L'étude du comportement électrochimique des différents complexes Mn(Salen) dans les conditions d'époxy dation électro-catalytique des deux isomères *cis* et *trans* du stilbène consiste à enregistrer les courbes de voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de balayage sous atmosphères d'azote et d'oxygène après ajout du 2-méthylimidazole (**2-MeI**) et de l'anhydride benzoïque (**AnB**). Les voltammogrammes obtenus sont présentés ci-dessous

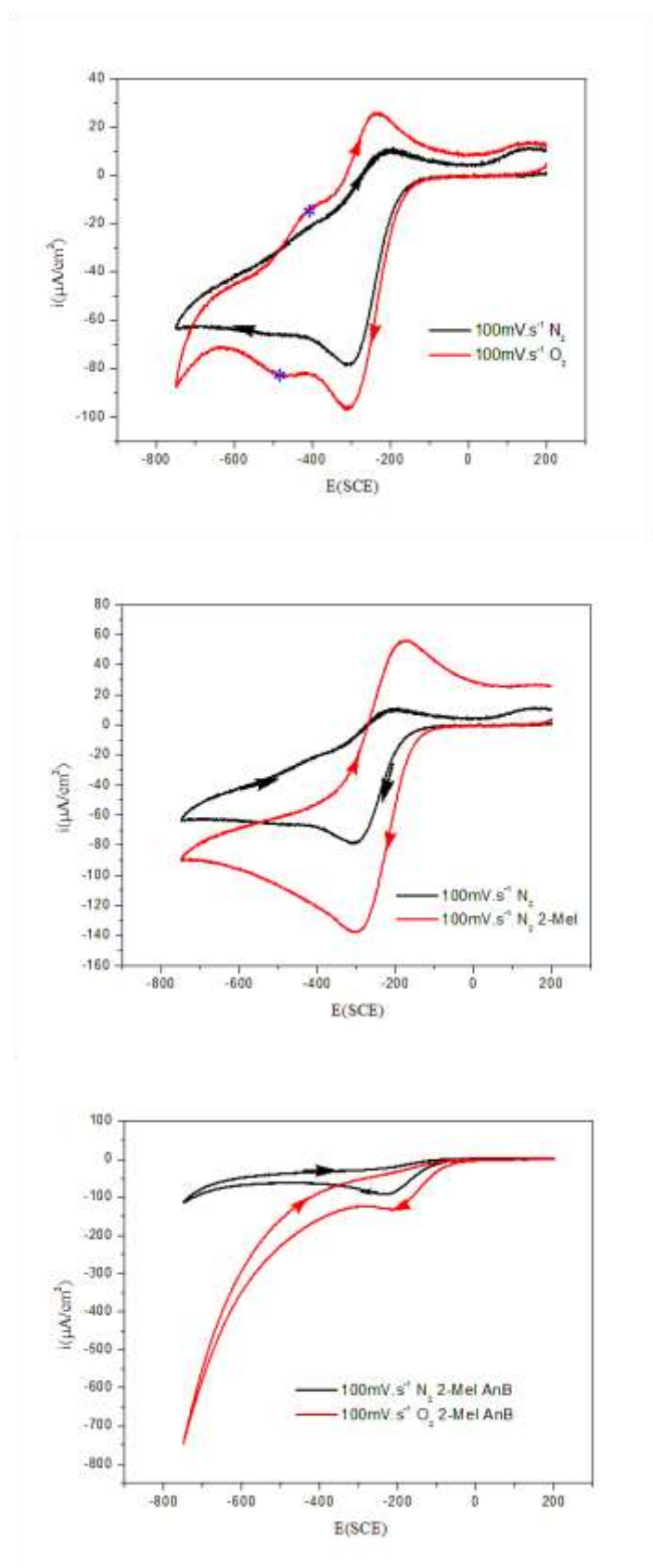


Figure V. 10 - Courbes de voltampérométrie cyclique du complexe $\text{Mn}[(\text{Salen})]\text{Cl}$ enregistrées à 100 mV.s^{-1} .

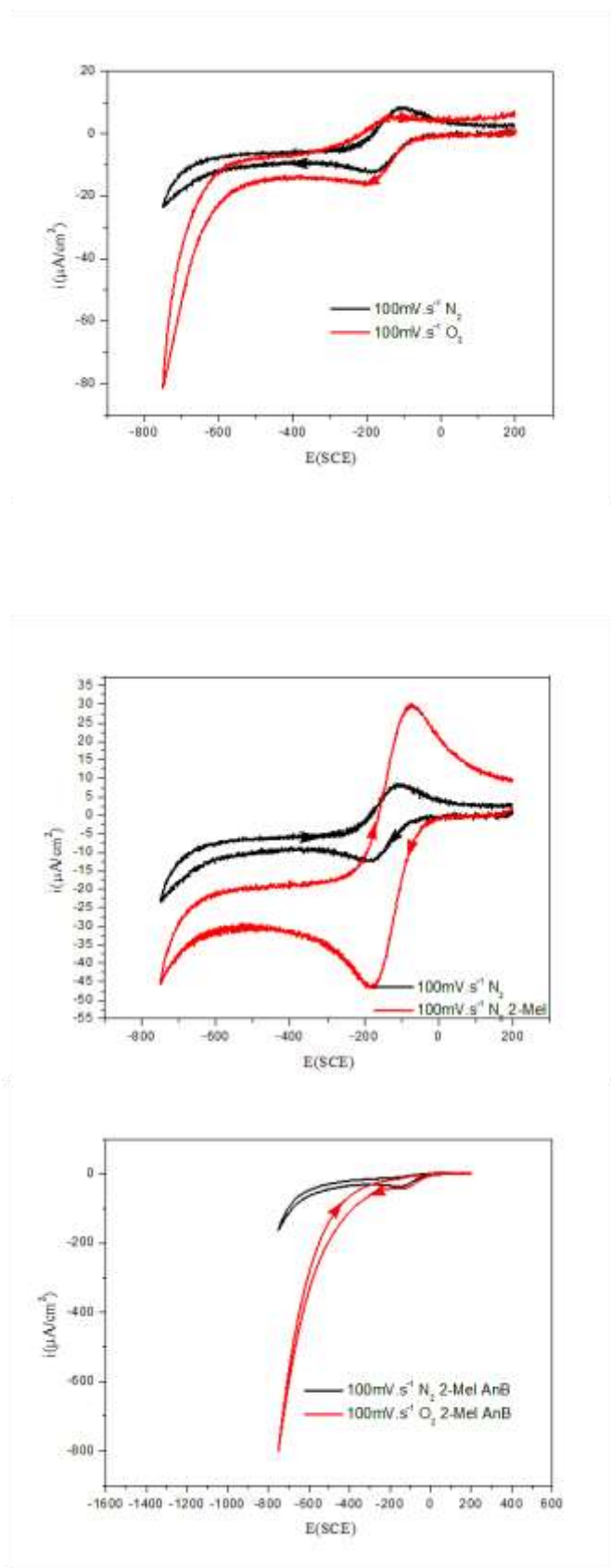


Figure V. 11 - Courbes de voltampérométrie cyclique du complexe $\text{Mn}[(\text{Cl})_2(\text{Salen})]\text{Cl}$ enregistrées à 100 mV.s^{-1} .

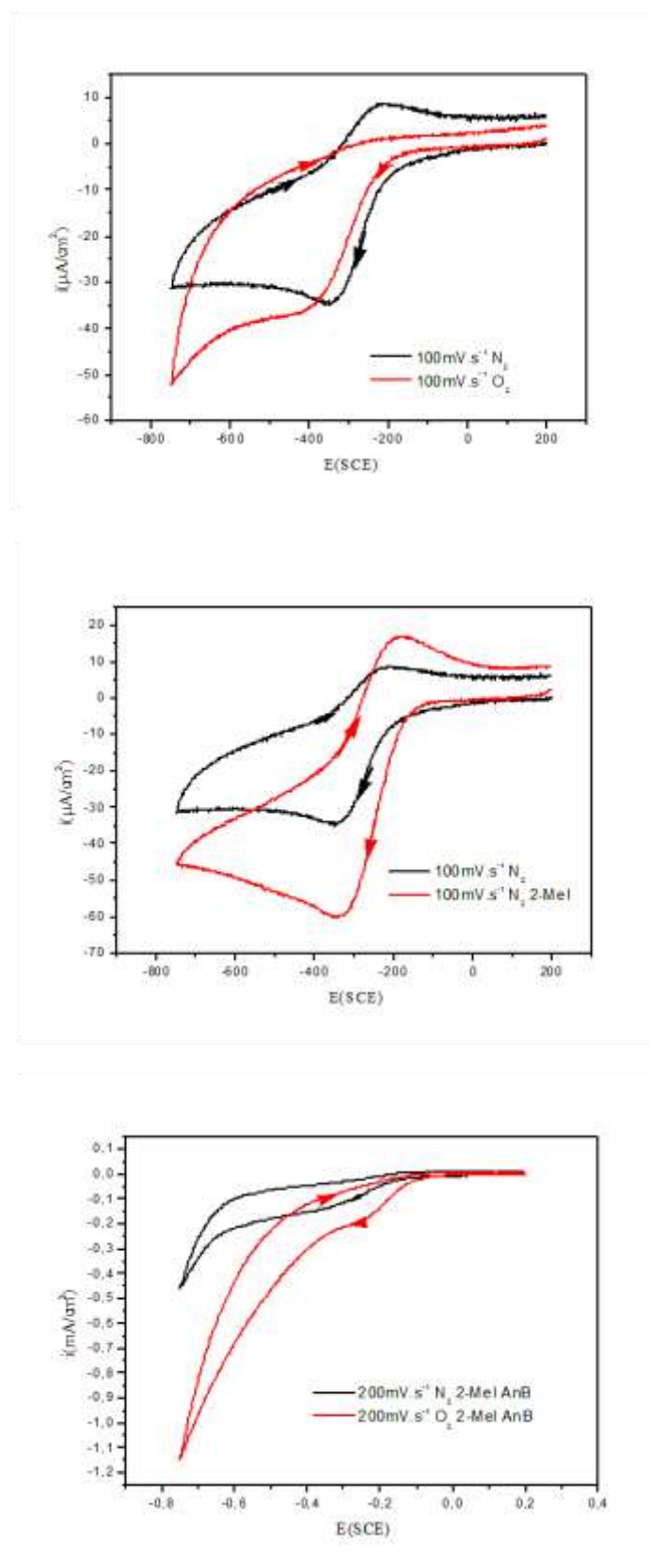


Figure V. 12 - Courbes de voltampérométrie cyclique du complexe $\text{Mn}[(\text{OCH}_3)_2(\text{Salen})] \text{Cl}$ enregistrées à 100 mV.s^{-1} .

V.3.4 - Etude de l'effet d'addition du 2-methylimidazole sous atmosphère d'azote

Les changements observés sur les rapports des courants des courants anodiques et cathodiques (i_{pa}/i_{pc}) après avoir introduit sous atmosphère inerte le 2-methylimidazole dans le milieu réactionnel sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau V. 7 - Rapports des (i_{pa}/i_{pc}) avant et après ajout 2-Methylimidazole.

Rapports des courants anodiques et cathodiques (i_{pa}/i_{pc})			
avant ajout du 2-MeI			
Vitesse de balayage (mV/ s)	Mn[(salen)]Cl	Mn[(Cl) ₂ (salen)]Cl	Mn[(CH ₃ O) ₂ (Salen)]Cl
200	0.16	1	0.21
150	0.17	1	0.15
100	0.15	0.93	0.28
50	0.14	1	0.14
après ajout du 2-MeI			
Vitesse de balayage (mV/ s)	Mn[(salen)]Cl	Mn[(Cl) ₂ (salen)]Cl	Mn[(CH ₃ O) ₂ (Salen)]Cl
200	0.35	1	0.5
150	0.32	1	0.43
100	0.34	1	0.30
50	0.16	1	0.27

On constate d'après le tableau précédent que l'addition du 2-méthylimidazole au mélange réactionnel dans les conditions opératoires suscitées conduira à une augmentation relativement significative des rapports des courants de pics (i_{pa}/i_{pc}) pour les deux complexes Mn[(salen)]Cl et Mn[(CH₃O)₂(Salen)]Cl comme l'illustre les graphiques présentés ci-dessous.

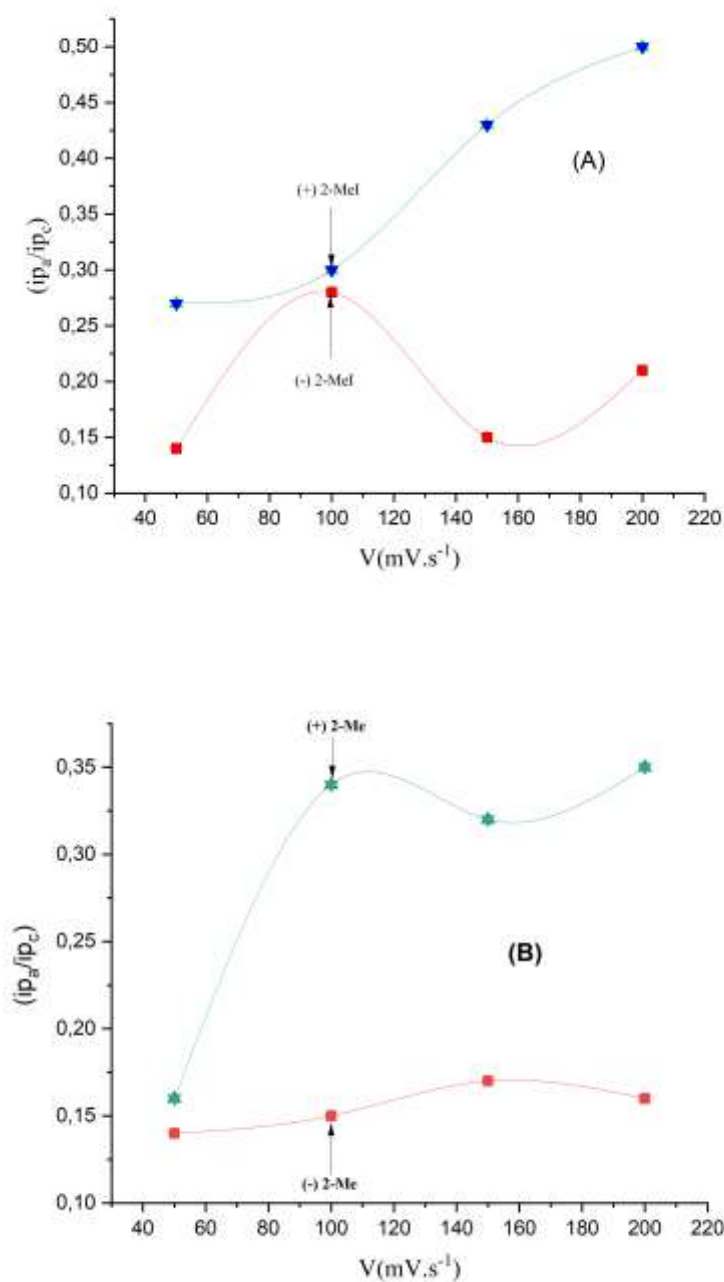


Figure V. 13 - Représentation graphique comparant les rapports des courants anodiques et cathodiques avant et après ajout de la base axiale(2-Me) .**(A)** : Mn[(salen)]Cl. **(B)** : Mn[(CH₃O)₂(Salen)]Cl

En revanche, pour le complexe Mn[(Cl)₂(salen)]Cl les rapports sont restés pratiquement constants. L'influence de la base axiale sur le comportement électrochimique

des différents complexes sous atmosphère inerte se traduit pour une augmentation relative des courants anodiques et cathodiques tels qu'il est montré sur la figure donnée ci-dessous.

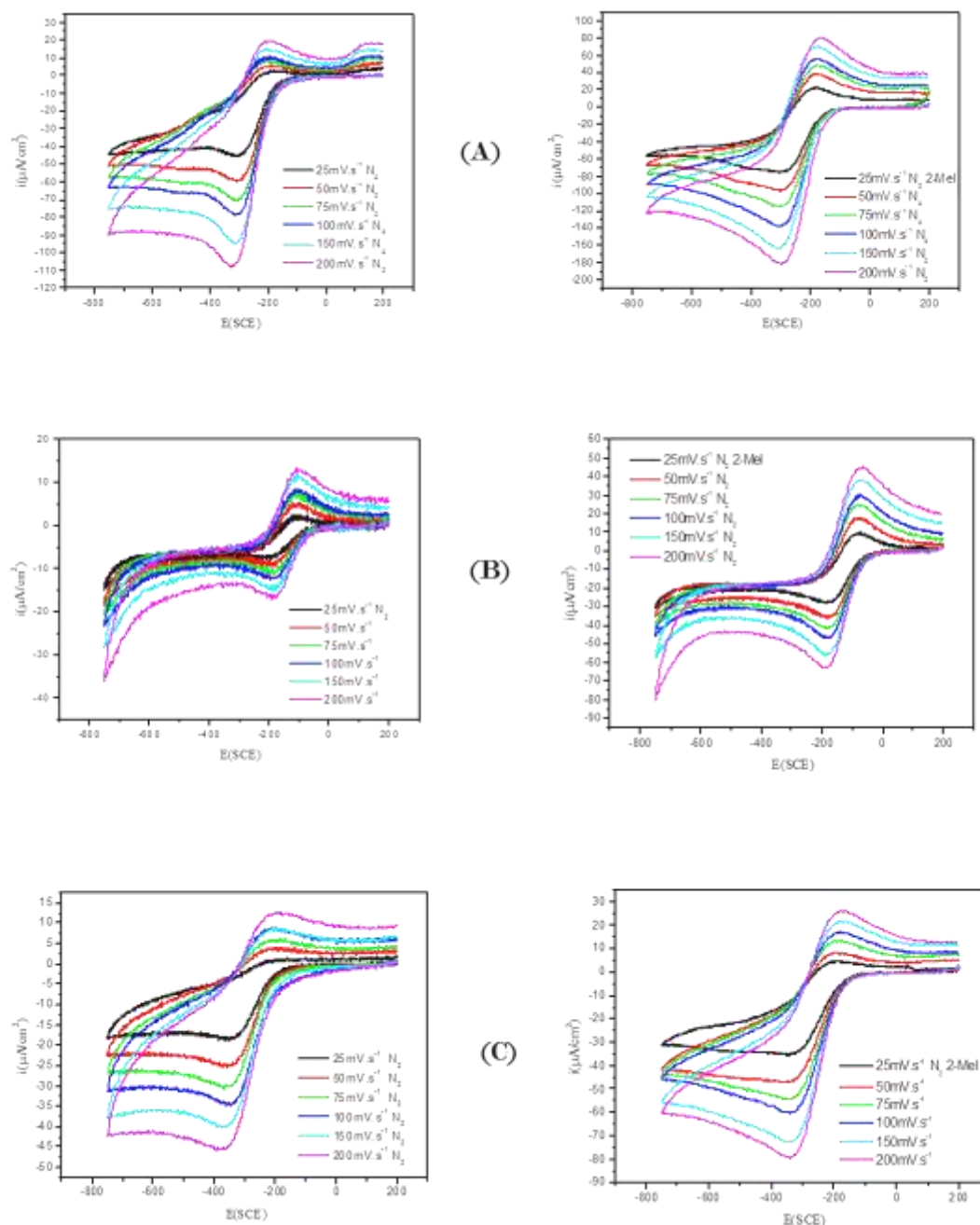


Figure V. 14 - Influence du 2-methylimidazole sur la réversibilité du système rédox (Mn(III)/Mn(II) des différents complexes Mn(salen). **(A)** : Mn[(salen)Cl]. **(B)** : Mn[(Cl)₂(salen)] Cl. **(C)** : Mn[(CH₃O)₂(Salen)]Cl.

Cette augmentation est probablement imputée à l'accroissement de la solubilité du complexe Mn(salen) suite au remplacement de l'ion chlorure par le 2-méthylimidazole. La résolution de la structure du complexe Mn(salen) après fixation du ligand axial sur le centre métallique a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches similaires sur les complexes Mn(salen) et Fe(salen) dont on cite ceux entrepris par Kennedy [128]. Dans cette étude, l'ion échangé est le thiocyanate (SCN⁻) au lieu du chlorure tel qu'elle montre la représentation en ORTP donné ci-dessous.

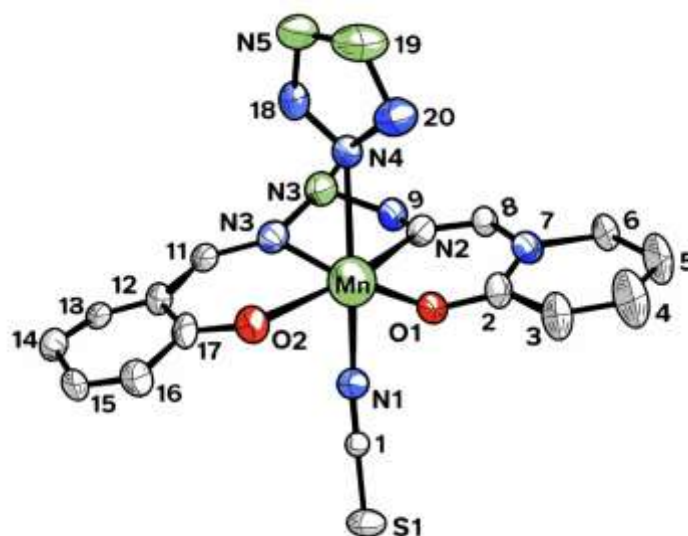


Figure V. 15 - Représentation en ORTP du complexe Mn(salen)SCN après ligation axiale par le 2-méthylimidazole.

Dans le complexe Mn(salen)Cl, le ligand salen tétradentate (N₂ O₂) occupe le plan équatorial tandis que l'ion chlorure se coordonne axialement au manganèse, conduisant à une géométrie globalement penta-coordonnée ou octaédrique fortement distordue. Après substitution, le ligand 2-méthylimidazole se fixe axialement au centre Mn via l'atome d'azote imidazolique, engendrant une coordination axiale plus forte et plus directionnelle que celle du chlorure. Cette coordination favorise une géométrie octaédrique plus régulière et une diminution du déplacement du manganèse hors du plan équatorial défini par le ligand salen.

La fixation du 2-méthylimidazole sur le centre métallique réduit par conséquent la distorsion axiale. De point de vue électronique, la substitution du chlorure, qui est un ligand faiblement donneur par rapport au 2-méthylimidazole, accroît la densité électronique autour du centre métallique et stabilise les états d'oxydation élevés du manganèse. Cette modification de l'environnement de coordination est susceptible d'influencer favorablement les propriétés rédox et la réactivité catalytique du complexe, notamment en présence d'oxygène moléculaire. En l'absence d'oxygène, La représentation du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage tel qu'il présenté ci-dessous montre que la droite ne passe pas par l'origine. Cette déviation suggère que la réaction n'est pas exclusivement contrôlée par la diffusion et qu'une contribution supplémentaire, telle qu'un courant capacitif ou un phénomène d'adsorption, intervient dans le processus électrochimique.

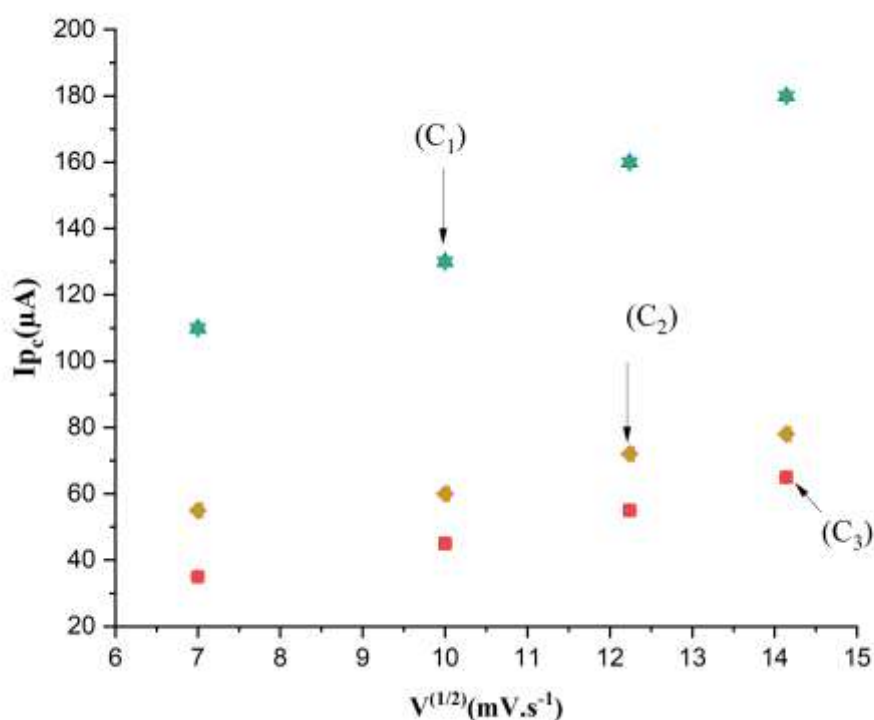


Figure V. 16 - Représentation graphique de la variation du courant de pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage des différents complexes C_1 (Mn[(salen)]Cl), C_2 (Mn[(Cl)₂(salen)]Cl) et C_3 (Mn[(CH₃O)₂(Salen)]Cl)

V.3.5 - Effet de l'addition du 2-methimidazole sous atmosphère d'oxygène

L'introduction de l'oxygène dans le milieu réactionnel conduira aux changements suivants :

- Une augmentation du courant de réduction attribué au système rédox Mn(III) /Mn(II).
- Une diminution du courant d'oxydation correspondant
- Et l'apparition d'un système rédox à un potentiel plus négatif indiqué en astérisque sur le voltamogramme donné ci-dessous.

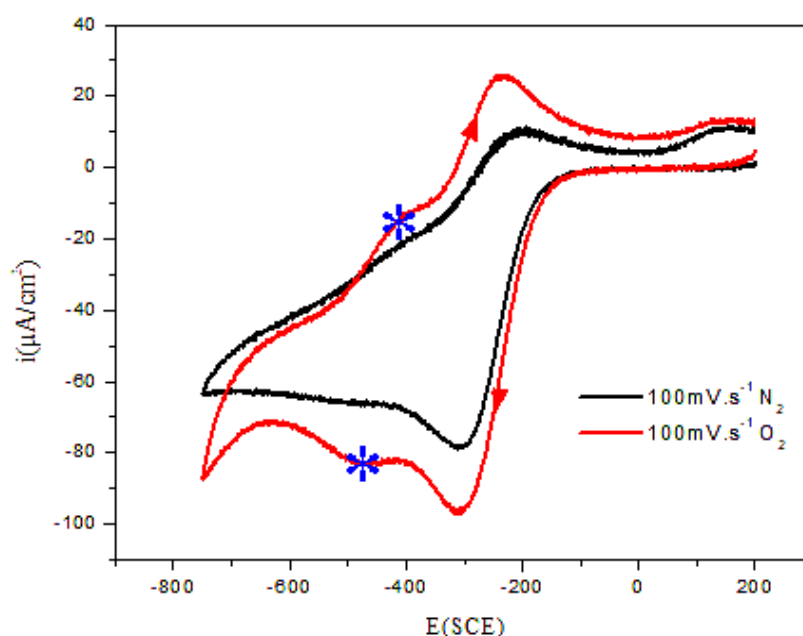


Figure V. 17 - Voltamogramme du complexe Mn(salen)Cl enregistré sous atmosphère inerte et sous atmosphère d'oxygène.

Le système rédox montré en astérisque sur la figure précédente est bien connu dans la littérature et traduit la formation d'une espèce dimérique tel qu'il a été souligné dans le chapitre (II) [120] .

V.3.6 - Effet de l'addition de l'anhydride benzoïque.

L'introduction de l'oxygène dans la cellule entraîne une augmentation significative du courant de réduction, nettement plus prononcée que celle observée en présence du 2-methylimidazole. L'efficacité catalytique d'un complexe Mn(Salen) peut être déterminée à partir des rapports des courants cathodiques sous atmosphère d'oxygène et d'azote ($i_{p,O_2}/i_{p,N_2}$). Les résultats obtenus en l'occurrence sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau V. 8 - Evaluation de l'efficacité catalytique des complexes Mn(salen)

Rapports des courants cathodiques ($i_{p,O_2}/i_{p,N_2}$)			
ajout du 2-MeI			
Vitesse de balayage (mV/ s)	Mn[(salen)]Cl	Mn[(Cl) ₂ (salen)]Cl	Mn[(CH ₃ O) ₂ (Salen)]Cl
200	1.5	1.25	1.78
150	1.38	1.34	1.73
100	1.39	1.22	0.63
50	1.44	1.28	1.36
Anhydride benzoïque + ajout du 2-MeI			
Vitesse de balayage (mV/ s)	Mn[(salen)]Cl	Mn[(Cl) ₂ (salen)]Cl	Mn[(CH ₃ O) ₂ (Salen)]Cl
200	1.43	1.44	1.33
150	1.45	1.	1.44
100	1.55	1	1.5
50	1.28	1.78	1.32

D'après les données présentées dans le tableau précédent, on observe qu'en présence de l'anhydride benzoïque le rapport ($i_{p(O_2)}/i_{p(N_2)}$) augmente lorsque la vitesse de balayage diminue. A titre comparatif pour le complexe Mn[(salen)]Cl, Ce comportement catalytique est clairement mis en évidence par la représentation graphique donnée ci-dessous.

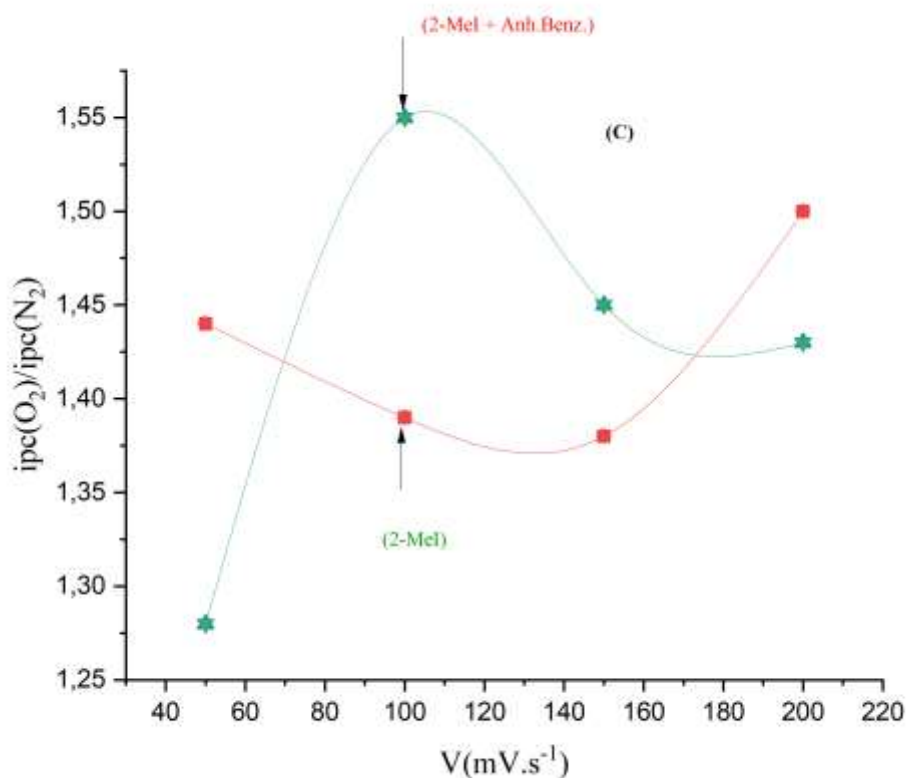
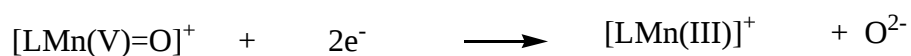


Figure V. 18 - Rapports ($ipc,O_2/ipc,N_2$) avant et après addition de l'anhydride benzoïque pour le complexe $Mn[(salen)]Cl$.

Sous atmosphère d'azote, les caractéristiques électrochimiques du couple rédox $Mn(III)/Mn(II)$ sont comparables à celles décrites précédemment. L'augmentation de l'intensité du courant en présence de l'anhydride benzoïque est imputée à la réduction électrochimique de l'espèce métal-oxo ($[Mn(V)=O]^+$) à un potentiel proche de celui du système rédox $Mn(III)/Mn(II)$ conduisant ainsi à la régénération de la forme initiale du complexe par réaction entre le complexe super oxo réduit $[Mn(III)-O_2]^-$ et l'anhydride benzoïque selon le processus suivant :



En conclusion, il découle de cette étude électro-analytique que tous les complexes Mn(Salen) sont catalytiquement actifs à des niveaux d'efficacité comparables. Les courbes de voltamperométrie cyclique enregistrées sous atmosphère inerte (N_2) montrent que tous les systèmes redox sont quasi réversibles. L'introduction de l'oxygène moléculaire (O_2) dans le milieu réactionnel conduira une perte de réversibilité. L'ajout du 2-méthylimidazole sous atmosphère inerte entraîne une nette amélioration des courants anodiques et cathodiques. En présence d'oxygène, l'allure des voltammogrammes est comparable à celle obtenus sous atmosphère inerte. L'ajout de l'anhydride benzoïque conduira une exaltation importante en courant cathodique au détriment du courant anodique. Ceci fut imputé au courant catalytique résultant de la formation de l'espèce oxydante $Mn(IV)=O$.

.....

Chapitre VI

Epoxydation Electrolytique

.....

VI.1 - INTRODUCTION

La catalyse homogène appliquée à la transformation de substrats organiques par des complexes de métaux de transition représente un champ de recherche particulièrement dynamique. Cet engouement s'explique par le potentiel qu'offrent ces systèmes tant pour l'optimisation de réactions catalytiques existantes que pour la mise au point de nouvelles voies réactionnelles, ainsi que par l'importance biologique des métaux de transition, qui constituent les centres actifs de nombreuses enzymes. Par ailleurs, l'association de techniques électrochimiques à des catalyseurs à base de complexes métalliques suscite un intérêt croissant.

Par rapport aux systèmes catalytiques faisant appel à des formes pré-activées de l'oxygène, telles que l'iodosylbenzène ou l'hypochlorite, l'activation directe du dioxygène par voie électrochimique constitue une approche particulièrement attractive. Cette stratégie se distingue en effet par sa simplicité de mise en œuvre, son caractère propre et le contrôle précis des conditions réactionnelles. À titre d'illustration, on peut citer l'exemple de systèmes électro-catalytiques reposant sur l'utilisation de porphyrines de manganèse, employées pour l'activation réductrice du dioxygène selon le schéma réactionnel présenté ci-dessous. Ces systèmes sont largement considérés comme des modèles bioinspirés des enzymes mono-oxygénases de type cytochrome P450.

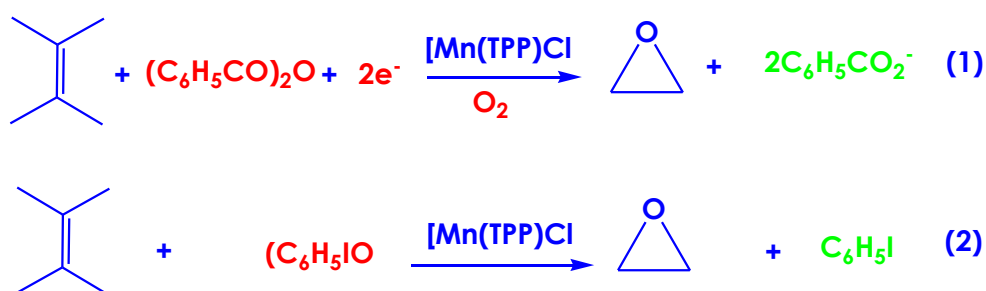


Figure VI. 1 - Epoxydation biomimétique des oléfines.

La détermination de l'efficacité catalytique d'un tel système de catalyse biomimétique est essentiel pour évaluer leur aptitude à activer l'oxygène et à promouvoir le transfert sélectif d'un atome d'oxygène vers les oléfines. Elle permet de relier les propriétés

structurales et électroniques du catalyseur, ainsi que la nature des ligands axiaux, à son activité et à sa sélectivité. Dans le cas de l'époxy dation électrocatalytique, cette évaluation permet également de corréler les réponses électrochimiques observées à la production effective d'époxyde, de distinguer les processus catalytiques des simples réactions rédox et d'optimiser les conditions expérimentales afin de favoriser la voie d'oxydation souhaitée. L'efficacité catalytique d'une réaction d'époxy dation peut être exprimée en termes de rendement chimique (**Y**), faradique (**R_f**) ou en nombre de cycle catalytique (turnover , **TON**).

VI.1.1 - Rendement chimique (**Y**).

Il se définit comme la capacité du système catalytique à convertir le substrat en époxyde de stilbène souhaité, par rapport à la quantité maximale théoriquement accessible. Il est donné par l'expression suivante.

$$Y(\%) = \frac{n_{\text{epoxyde formé}}}{n_{\text{stilbène initial}}} \times 100 \quad (3)$$

VI.1.2 - Rendement faradique (**η_f**).

Le rendement faradique (ou efficacité faradique) mesure la fraction de la charge électrique passée qui est effectivement utilisée pour la formation de l'époxyde de stilbène. Il est donné par l'expression suivante.

$$\eta_F(\%) = \frac{n_{\text{epoxyde formé}} \times Z \times F}{Q_{\text{total}}} \times 100 \quad (4)$$

- **z** : est le nombre d'électrons théoriquement échangés pour former une mole d'époxyde.
- **F** : est la constante de Faraday (96485 C·mol⁻¹).
- **Q** : est la charge totale passée lors de l'électrolyse.

VI.1.3 - Nombre de cycles catalytiques (TON, Turnover Number).

Le nombre de cycles catalytiques (TON) quantifie la capacité d'un catalyseur à transformer le substrat avant sa désactivation. Il est défini par l'expression suivante.

$$TON = \frac{n_{\text{époxyde formé}}}{n_{\text{catalyseur introduit}}} \quad (5)$$

- Nombre d'époxyde formé : est la quantité molaire d'époxyde de stilbène produite
- Nombre de catalyseur introduit : est la quantité molaire initiale du catalyseur [MnIII(salen)].

VI.2 - OXYDATION ELECTRO-CATALYTIQUE PREPARATIVE.

Les réactions d'époxydation préparatives des deux isomères géométriques du stilbène ont été réalisées en déterminant à partir des voltamogrammes des différents complexes Mn(salen) le potentiel d'électrolyse optimal à imposer, et qui correspond au potentiel du pic cathodique (E_{pc}) de réduction du couple rédox Mn(III)/Mn(II) tel qu'il montré sur la figure donnée ci-dessous.

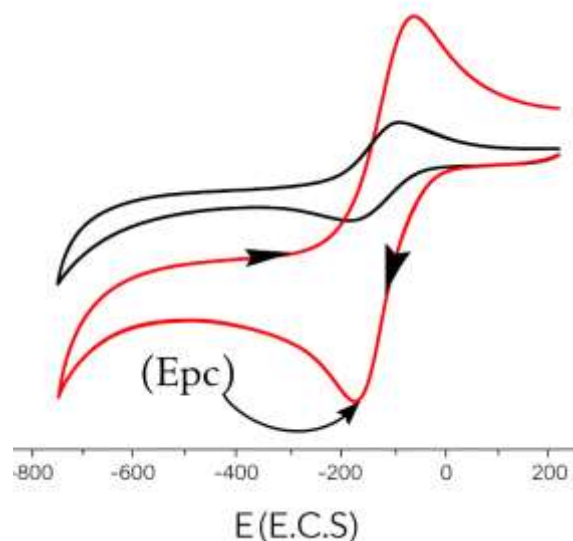


Figure VI. 2 - Détermination du potentiel du pic de réduction

Ces potentiels ne doivent pas être assez négatifs pour provoquer la réduction directe du dioxygène dans le milieu réactionnel. Cette dernière réaction électrochimique est indésirable, car elle pourrait, en utilisant des traces d'eau présentes dans le milieu, conduire à la formation de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et ainsi ouvert une seconde voie d'époxydation, similaire à celle étudiée pour les porphyrines par Mansuy [129]. Les résultats obtenus dans ce cas sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau VI. 1 - Potentiel de pic cathodique (Epc) correspondant à la formation de l'espèce super-oxo(Salen-Mn(III)-O₂)⁻.

Complexe	Mn[(salen)]Cl	Mn[(Cl) ₂ (salen)]Cl	Mn[(CH ₃ O) ₂ (Salen)]Cl
Epc (V)	- 0.3	- 0.18	- 0.35

(*) tous les potentiels ont été obtenus à partir des voltammogrammes présentés en Annexe.

On remarque d'après le tableau précédent que la nature électronique des substituants portés par le ligand salen influence directement le potentiel de réduction des complexes Mn(salen). Ceci peut être expliqué par le fait que la substitution par un groupement électro donneurs, comme le méthoxy (-CH₃O) ; augmente la densité électronique du ligand qui est transmise in situ au centre métallique (Mn) par effet inductif donneur (+I). Ceci rendra la réduction du système rédox Mn(III)/Mn(II) plus difficile et conduira par conséquent au déplacement du potentiel de pic cathodique vers des valeurs plus négatives (- 0,35 V/ECS). Par contraste, Le groupement électroattracteurs (-Cl) attire la densité électronique au ligand, par effet inductif attracteur (-I) rendant ainsi le centre métallique plus pauvre en électron. Il y aurait par conséquent un déplacement du potentiel de pic cathodique vers des valeurs plus positives (-0,18 V/ECS).

On place dans une cellule à un seul compartiment 5ml d'acétonitrile contenant (10^{-1} M) en perchlorate de tétra-n-ethylammonium(TEAP) et une mmole du complexe (10^{-3} M). Ensuite on ajoute 4,1 mg (10^{-2} M) de 2-methylimidazole, 113mg (10^{-1} M) d'anhydride benzoïque et 65µL (10^{-1} M) de stilbène. L'électrode de travail est du carbone Lorraine taillée (10mmX0.8mmX0.5mm) et suspendu à une tige de feutre de carbone. L'électrode de

référence est séparée de la solution électrolytique par l'intermédiaire d'un verre fritté et ce pour éviter d'éventuelle contamination du mélange réactionnel. L'électrolyse est lancée par l'imposition du potentiel de pic de réduction du couple Mn(III)/Mn(II) déterminé préalablement par voltampérométrie cyclique. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation et sous atmosphère d'oxygène pendant 20 minutes. L'électrolyse est arrêtée quand le courant atteindra 5 à 10% de sa valeur initiale.

VI.3 - ANALYSE QUANTITATIVE DES PRODUITS REACTIONNELS

Les analyses qualitatives et quantitatives des produits d'époxydation électrolytique des deux isomères géométriques du stilbène ont été réalisées sur un chromatographe Hewlett Packard (série 1100) équipé d'un détecteur UV ($\lambda = 254$ nm). La séparation est réalisée sur une colonne analytique à phase inverse KROMASIL (C18, 250 ,4.6 mm). L'éluent utilisé est le mélange Méthanol / eau (85 :15, % V/V). Le débit est fixé à 1 mL /min sous pression de 150 bars. Les dosages sont effectués par l'injection de 20 μ L en comparaison avec des échantillons standards.

Nous avons effectué dans un premier temps un étalonnage direct permettant de déterminer les quantités et les temps de rétention des produits cibles. Cette étape consiste à mesurer l'aire du pic que l'on transpose à une quantité connue et on utilise ceci pour calculer la quantité des substances recherchées à savoir les deux oxydes de stilbènes et le benzaldéhyde.

Soient $S_{\text{(étalon)}}$ et $S_{\text{(échantillon)}}$ les deux surfaces des chromatogrammes correspondant respectivement aux étalons et échantillons. Pour 20 μ L (10^{-3} M) de volume injectés, nous obtiendrons la formule empirique permettant de calculer le nombre de moles de produits formés.

$$n_p(\mu \text{ moles}) = \frac{5 * \text{Surface (échantillon)}}{\text{Surface (étalon)}} \quad (6)$$

Les conditions d'enregistrement des chromatogrammes ainsi que les surfaces des pics des étalons et les temps de rétentions sont récapitulées dans le tableau ci-dessous.

Tableau VI. 2 - Conditions d'enregistrement des chromatogrammes.

Conditions opératoires		
Eluent	Débit	Pression
méthanol/ eau(85 : 15 , V/V)	1mL /min	150 bars
Surfaces (étalons)		
O.C.S ^(a)	O.T.S ^(b)	B.A ^(c)
6268.9	9654.2	7961.55
Temps de rétention, tr(min)		
O.C.S	O.T.S	B.A
4.9	6.3	3.3

(a) : Oxyde de cis stilbène. (b) : oxyde de trans stilbène . (c) : Benzaldehyde

Les résultats d'analyse chromatographique des produits d'époxy dation électro-catalytique des deux isomères de stilbenes sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous.

Tableau VI. 3 - Surfaces des pics chromatographiques relatives aux produits de la réaction d'époxydation des deux isomères de stilbènes Cis et trans.

Cis-stilbène(Z)			
Surfaces (échantillons)	Complexes		
	Mn[(salen)]Cl	Mn[(Cl) ₂ (salen)]Cl	Mn[(CH ₃ O) ₂ (Salen)]Cl
O.C.S ^(a)	44602	46754.9	52856.2
O.T.S ^(b)	1663.7	1143	1667.5
B.A ^(c)	63753	62158.3	68818.8
Trans-stilbène(E)			
Surfaces (échantillons)	Complexes		
	Mn[(salen)]Cl	Mn[(Cl) ₂ (salen)]Cl	Mn[(CH ₃ O) ₂ (Salen)]Cl
O.C.S ^(a)	29380.7	28575.1	29839
O.T.S ^(b)	Néant	Néant	Néant
B.A ^(c)	25033.1	20802.4	22490.6

(a) : Oxyde de cis stilbène. (b): oxyde de trans stilbène. (c) : Benzaldehyde

Les surfaces des pics correspondant aux produits formés au cours des réactions électro-catalytiques catalysées par les complexes Mn(salen) ont été converties en quantités matière (μmoles) suivant l'équation (6) mentionnée ci-dessus. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Tableau VI. 4 - Analyse quantitative des produits de l'époxy dation des deux isomères de stilbène en présence des différents catalyseurs.

Cis-stilbène			
Quantités de matière (μmole)	Complexes		
	Mn[(salen)]Cl	Mn[(Cl) ₂ (salen)]Cl	Mn[(CH ₃ O) ₂ (Salen)]Cl
Oxyde de cis-stilbène	28	29	33
Oxyde de trans-stilbène	1	0.71	1
benzaldéhyde	40	39	43.2
Trans-stilbène			
Quantités de matière (μmole)	Complexes		
	Mn[(salen)]Cl	Mn[(Cl) ₂ (salen)]Cl	Mn[(CH ₃ O) ₂ (Salen)]Cl
Oxyde de cis-stilbène	18.2	16	18.5
Oxyde de trans-stilbène	Néant	Néant	Néant
benzaldéhyde	15	13	14

L'examen des données expérimentales récapitulées dans le tableau précédent met en évidence une réactivité plus élevée de l'isomère cis par rapport à l'isomère trans. En revanche, l'époxydation du trans-stilbène s'accompagne d'une inversion de configuration.

L'inversion de conversion observée peut être expliquée par le mécanisme réactionnel présenté ci-dessous.

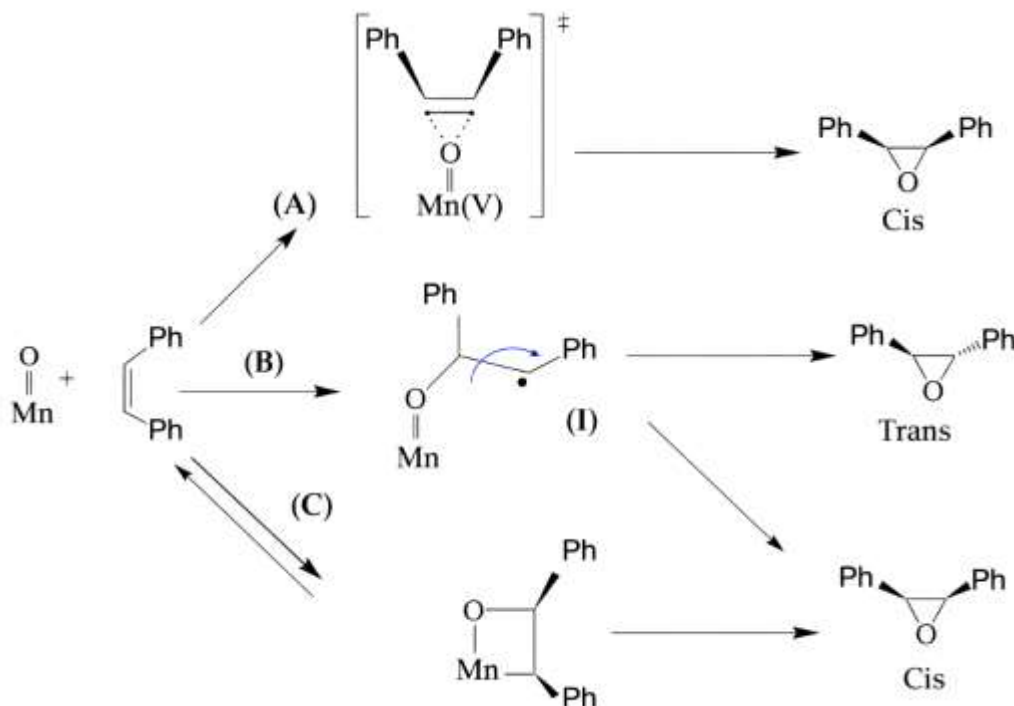


Figure VI. 3 - Mécanismes possibles de transfert d'oxygène. **(A)** concerté. **(B)** via la formation d'un intermédiaire radicalaire. **(C)** via l'espèce manganooxetane.

D'après cette approche mécanistique, ce phénomène est lié au temps de vie de l'intermédiaire radicalaire **(I)** qui possède une durée de vie suffisamment longue pour permettre une isomérisation partielle par rotation autour de la liaison C–C de l'alcène, conduisant à la forme plus stable trans et, par conséquent, à l'époxyde trans. Celui-ci est contrôlé par la conjugaison des effets stériques engendrés par les deux groupements phényles et de la polarisation du système éthylénique par effet inductif-mésomère.

L'évaluation de l'efficacité des différents systèmes catalytiques mis en jeu dans la réaction d'époxydation repose sur l'analyse conjointe des rendements faradiques, chimiques, ainsi que du nombre de cycles catalytiques, tels que reportés dans le tableau suivant.

Tableau. 5 - Evaluation de l'efficacité catalytique des catalyseurs Mn(salen)

Cis-stilbène				
Complexes	η_f (%)	TON	Y(%)	
			Oxyde de trans-stilbène	Oxyde de cis- stilbène
Mn[(salen)]Cl	57	5.5	0.2	5.6
Mn[(Cl) ₂ (salen)]Cl	55	5.8	0.14	5.8
Mn[(CH ₃ O) ₂ (Salen)]Cl	91	5.5	0.2	6.6
Trans-stilbene				
complexes	η_f (%)	TON	Y(%)	
Mn[(salen)]Cl	96	3.69	3.6	
Mn[(Cl) ₂ (salen)]Cl	98	3.74	3.2	
Mn[(CH ₃ O) ₂ (Salen)]Cl	80	3.58	3.7	

On remarque d'après ce tableau que le benzaldéhyde est systématiquement formé au cours de la réaction d'époxydation du stilbène comme sous-produit majoritaire. Ce phénomène est largement rapporté dans la littérature et peut être interprétée comme la conséquence de voies réactionnelles concurrentes à l'époxy dation directe de la double liaison C=C. En effet, sous conditions oxydantes, l'activation du dioxygène par le centre manganèse conduit à la formation d'espèces hautement oxydantes capables non seulement de transférer un atome d'oxygène à l'oléfine, mais également d'induire des réactions de clivage oxydatif de la double liaison. On peut a ce propos les travaux similaires d'Arasasingham et al.[130,131] impliquant des complexes de Manganèse porphyrinique et dans lesquels il a proposé le mécanisme de formation du benzaldéhyde présenté ci-dessous.

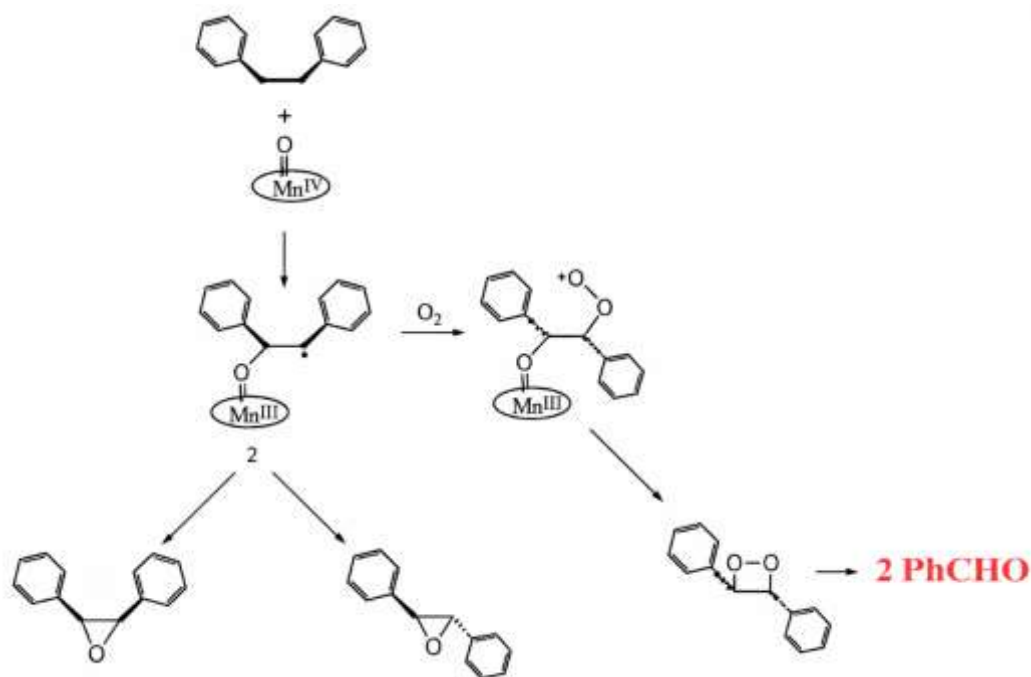


Figure VI. 4 - Mécanisme réactionnel possible conduisant à la formation du benzaldéhyde lors de l'époxydation électro catalytique du stilbène.

Dans le cas du stilbène, la délocalisation continue des électrons π de la double liaison favorise l'ouverture oxydative de l'intermédiaire époxydique ou de l'oléfine elle-même, menant à la formation de fragments carbonylés aromatiques, le benzaldéhyde constituant alors le produit majoritaire. Cette voie est particulièrement favorisée en milieu électrochimique, où la génèse in situ d'une espèce radicalaire et époxydique, ainsi que la présence de traces d'eau, pourrait conduire à l'ouverture nucléophile de l'époxyde suivie d'une oxydation secondaire.

Par ailleurs, plusieurs études sur les systèmes Mn(salen) ont montré que l'époxydation des oléfines aromatiques est souvent accompagnée d'une réaction de sur-oxydation, notamment lorsque l'espèce active du catalyseur n'est pas strictement contrôlée ou lorsque le transfert d'oxygène devient moins sélectif. La formation du benzaldéhyde peut ainsi être considérée comme un indicateur de la compétitivité entre les voies d'époxydation et de clivage oxydatif. L'efficacité des systèmes catalytiques mis en jeu est exprimée en terme de rendements chimiques et faradiques tel qu'il est illustré sur la figure donnée ci-dessous.

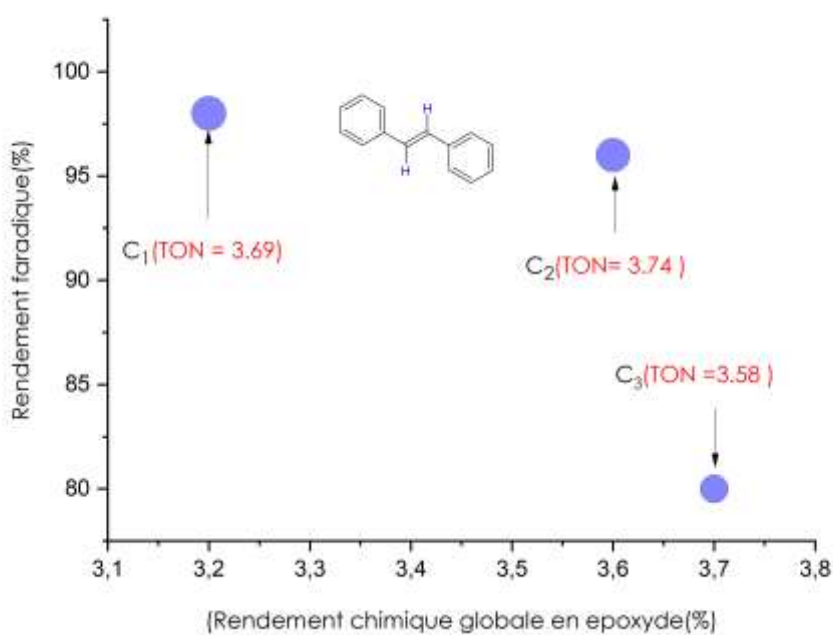
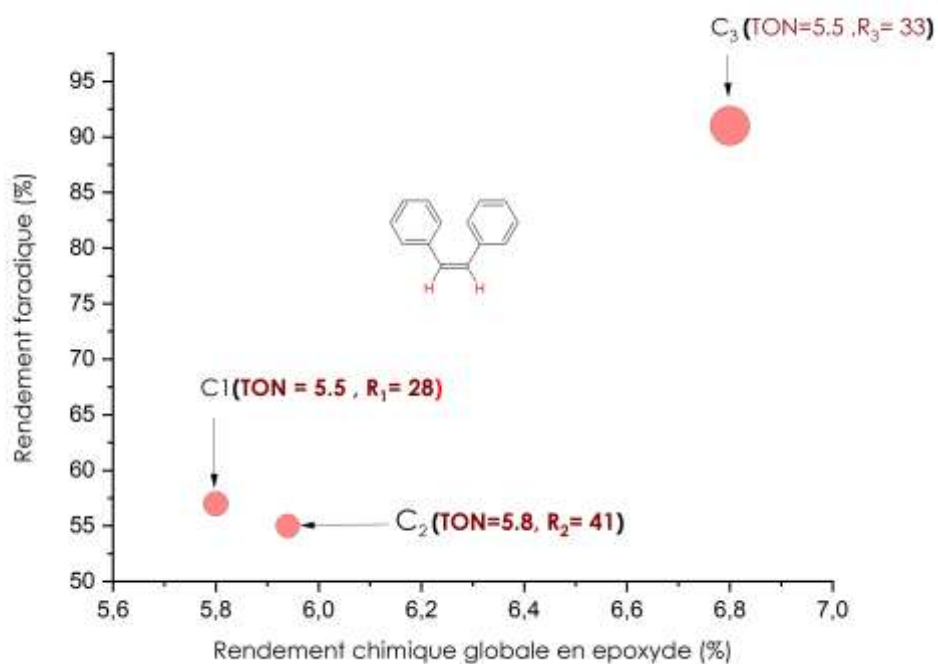


Figure VI. 5 - Allures de la variation du rendement faradique en fonction du rendement chimique de la réaction d'époxydation respectivement du cis et de trans stilbene en présence des complexes C₁(Mn[(salen)]Cl) , C₂(Mn[(Cl)₂(salen)]Cl) et C₃(Mn[(CH₃O)₂(Salen)]Cl).

TON : turnover. R = rapport molaire des deux oxydes de stilbènes cis/trans.

La comparaison des deux graphes présentés ci-dessus montre bien que le catalyseur C_3 constitue le meilleur candidat pour une époxy dation à la fois sélective et électrocatalytiquement efficace. Ce résultat pourrait être attribué à une meilleure stabilisation de l'espèce oxydante, résultant de l'augmentation de la densité électronique au centre métallique, induite par l'effet mésomère donneur (+M) du groupement méthoxy ($-OCH_3$) tel qu'il montré ci-dessous.

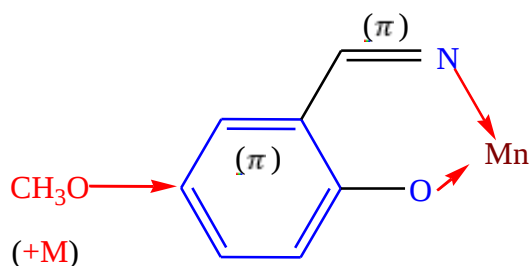


Figure VI. 6 - Chaîne de conjugaison impliquée dans la stabilisation du complexe $Mn(salen)$.

VI.4 - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Da Silva, C.M.; Da Silva, D.L.; Modolo, L. V.; Alves, R.B.; De Resende, M.A.; Martins, C.V.B.; De Fátima, Â. Schiff Bases: A Short Review of Their Antimicrobial Activities. *J. Adv. Res.* **2011**, 2, 1–8, doi:10.1016/J.JARE.2010.05.004.
2. Guo, P.; Wong, K.Y. Enantioselective Electrocatalytic Epoxidation of Olefins by Chiral Manganese Schiff-Base Complexes. *Electrochem. commun.* **1999**, 1, 559–563, doi:10.1016/S1388-2481(99)00110-1.
3. Raju, S.K.; Settu, A.; Thiyagarajan, A.; Rama, D.; Sekar, P. Biological Applications of Schiff Bases : An Overview. **2022**.
4. De Souza, A.O.; Galetti, F.C.S.; Silva, C.L.; Bicalho, B.; Parma, M.M.; Fonseca, S.F.; Marsaioli, A.J.; Trindade, A.C.L.B.; Freitas Gil, R.P.; Bezerra, F.S.; et al. Antimycobacterial and Cytotoxicity Activity of Synthetic and Natural Compounds. *Quim. Nova* **2007**, 30, 1563–1566, doi:10.1590/S0100-40422007000700012.
5. Taguchi, K.; Westheimer, F.H. Catalysis by Molecular Sieves in the Preparation of Ketimines and Enamines1. *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 1570–1572, doi:10.1021/jo00810a033.
6. Love, B.E.; Ren, J. Synthesis of Sterically Hindered Imines. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5556–5557, doi:10.1021/jo00072a051.
7. Calligaris, M.; Nardin, G.; Randaccio, L. N,N'-Ethylenebis(Salicylideneimine). **1977**, 1360–1363.
8. Chakraborti, A.K.; Bhagat, S.; Rudrawar, S. Magnesium Perchlorate as an Efficient Catalyst for the Synthesis of Imines and Phenylhydrazones. **2004**, 45, 7641–7644, doi:10.1016/j.tetlet.2004.08.097.
9. Schiff, T.S.; Ligands, B. When the Metal Makes the Difference : Template Syntheses of Known. **2021**.
10. Monfared, H.H.; Pouralimardan, O.; Janiak, C. Synthesis and Spectral Characterization of Hydrazone Schiff Bases Derived from 2 , 4-Dinitrophenylhydrazine . Crystal Structure Of. **2007**, 717–720.
11. Yennie, C.J.; Hopson, R.; Hess, K.M. Quantifying the Product Distribution of a Chemical Reaction by 1 H NMR Spectroscopy: A Cooperative Learning Approach for the Undergraduate Organic Chemistry Laboratory. **2017**, 1–5, doi:10.1021/acs.jchemed.6b00601.
12. Dilworth, J.R.; Hueting, R. Inorganica Chimica Acta Metal Complexes of Thiosemicarbazones for Imaging and Therapy. *Inorganica Chim. Acta* **2012**, 389, 3–15, doi:10.1016/j.ica.2012.02.019.
13. Access, O. We Are IntechOpen , the World ' s Leading Publisher of Open Access Books Built by Scientists , for Scientists TOP 1 % Significant Aspects of Heterocyclic Schiff Bases and Their Metal.

14. Albert, J.; Granell, J.; Sales, J. Cyclometallation Reactions of N-(Benzylidene)Benzylamines with Palladium Compounds. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 273, 393–399, doi:10.1016/0022-328X(84)80553-7.
15. Dong, Y.B.; Smith, M.D.; Zur Loye, H.C. New Inorganic/Organic Coordination Polymers Generated from Bidentate Schiff-Base Ligands. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4927–4935, doi:10.1021/ic0006504.
16. Choudhary, N.; Hughes, D.L.; Kleinkes, U.; Larkworthy, L.F.; Leigh, G.J.; Maiwald, M.; Marmion, C.J.; Sanders, J.R.; Smith, G.W.; Sudbrake, C. New Tetradentate Schiff Bases, Their Oxovanadium(IV) Complexes, and Some Complexes of Bidentate Schiff Bases with Vanadium(III). *Polyhedron* **1997**, 16, 1517–1528, doi:10.1016/S0277-5387(96)00436-6.
17. Torayama, H.; Asada, H.; Fujiwara, M.; Matsushita, T. Structures and Properties of Di- μ -Oxo Dimanganese(IV) Complexes with Bidentate Schiff Bases, N-Alkyl-Substituted-Salicylideneamine. *Polyhedron* **1998**, 17, 3859–3874, doi:10.1016/S0277-5387(98)00144-2.
18. Yamada, S. Advancement in Stereochemical Aspects of Schiff Base Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190–192, 537–555, doi:10.1016/S0010-8545(99)00099-5.
19. Nivorozhkin, A.L.; Nivorozhkin, L.E.; Minkin, V.I.; Takhirov, T.G.; Diachenko, O.A. Molecular and Crystal Structure of Fluxional Bis[1-Isopropyl-3-Methyl-4-N-Alkyl(Aryl) Aldiminopyrazole-5-Thion]ato Nickel(II) Complexes [Pyr(N-CH₃)₂S₂]Ni, [Pyr(N-Ph)₂S₂]Ni, [Pyr(N-t-Bu)₂S₂]Ni. *Polyhedron* **1991**, 10, 179–185, doi:10.1016/S0277-5387(00)81587-9.
20. Sánchez, G.; Serrano, J.L.; Moral, M.A.; Pérez, J.; Molins, E.; López, G. New Cyclometalated Palladium(II) Complexes with Iminophosphines. *Polyhedron* **1999**, 18, 3057–3064, doi:10.1016/s0277-5387(99)00229-6.
21. Bianchini, C.; Mealli, C.; Meli, A.; Proserpio, D.M.; Peruzzini, M.; Vizza, F.; Frediani, P. Migration of Hydrogen from Metal to Alkene Promoted by Dioxygen Addition. Oxygen Atom Transfer from a Cis-(Alkyl)(H₂-Dioxygen) Complex of Rhodium to Organic and Inorganic Substrates. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, C6–C10, doi:10.1016/0022-328X(81)80014-9.
22. Kwiatkowski, M.; Kwiatkowski, E.; Olechnowicz, A.; Ho, D.M.; Deutsch, E. A Convenient Synthetic Route to the Monocondensation Products of Pentane-2,4-Dione and Aliphatic α,ω -Diamines. Synthesis, x-Ray Structure and Magnetic Properties of a Trinuclear Copper(II) Complex with 8-Amino-5-Aza-4-Methyl-3-Octene-2-One. *Inorganica Chim. Acta* **1988**, 150, 65–73, doi:10.1016/S0020-1693(00)87626-4.
23. Costes, J.P.; Fenton, D.E. Compartmental Ligands. Part 6. Transition-Metal Complexes of a Non-Symmetric, Acyclic, Schiff Base Derived from Heptane-2,4,6-Trione, 1-(o-Hydroxyphenyl)Butane-1,3-Dione, and 1,2-Diaminoethane. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1983**, 2235–2239, doi:10.1039/DT9830002235.
24. Kwiatkowski, E.; Klein, M.; Romanowski, G. The Optically Active and Racemic

- Products of Monocondensation of 1, 2-Diaminopropane and 2, 4-Pentadione as Ligands and Precursors for Preparation of Unsymmetrical Schiff Bases and Their Nickel (II) Complexes. *Inorganica Chim. Acta* **1999**, 293, 115–122.
25. Canali, L.; Sherrington, D.C. Utilisation of Homogeneous and Supported Chiral Metal(Salen) Complexes in Asymmetric Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 85–93, doi:10.1039/a806483k.
 26. Corsi, M. Jacobson ' s Catalyst Spotlight 53. **1970**, 2127–2128.
 27. Lopez, J.; Mintz, E.A.; Hsu, F.L.; Bu, X.R. Novel Unsymmetric Chiral Schiff Bases Possessing Two Different Donor Moieties: Unique Tetradentate Ligands from Combination of Salicylaldehyde and Acetylacetone Units. *Tetrahedron Asymmetry* **1998**, 9, 3741–3744, doi:10.1016/S0957-4166(98)00401-7.
 28. Haikarainen, A.; Sipilä, J.; Pietikäinen, P.; Pajunen, A.; Mutikainen, I. Synthesis and Characterization of Bulky Salen-Type Complexes of Co, Cu, Fe, Mn and Ni with Amphiphilic Solubility Properties. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2001**, 991–995, doi:10.1039/b008167l.
 29. He, Z.; He, C.; Wang, Z.M.; Gao, E.Q.; Liu, Y.; Yan, C.H. Self-Assembly of Molecular Squares Based on Easy-to-Prepare Multidentate Schiff Base Ligands. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2004**, 4, 502–504, doi:10.1039/b315281b.
 30. Kılıç, Z.; Is, M.; Toy, M.; Ho, T. Intramolecular Hydrogen Bonding and Tautomerism in Schiff Bases . Part II . Structures of 1- [N - (2-Pyridyl) Aminomethylidene } -2 (1H) - Naphthalenone (1) and Bis [2-Hydroxy- k O – N - (2-Pyridyl) -1-Naphthalidinato- k N] Zinc (II) (2). **2000**, 523, 61–69.
 31. Boča, M.; Valigura, D.; Linert, W. *NMR Study of New Ligands as Products of Condensation of 2-Pyridinecarboxaldehyde-N-Oxide with Polyamines*;
 32. Hernández-Molina, R.; Mederos, A.; Gili, P.; Domínguez, S.; Núñez, P.; Germain, G.; Debaerdemaeker, T. Coordinating Ability in DMSO-Water 80:20 Wt./Wt. of the Schiff Base N,N'-3,4-Toluenebis(Salicylideneimine) with Divalent Cations. Crystal Structure of the Nickel(II) Complex. *Inorganica Chim. Acta* **1997**, 256, 319–325, doi:10.1016/S0020-1693(96)05440-0.
 33. Lloret, F.; Mollar, M.; Faus, J.; Julve, M.; Castro, I.; Diaz, W. Solution Chemistry of N,N'-Ethylenebis(Salicylideneimine) and Its Copper(II), Nickel(II) and Iron(III) Complexes. *Inorganica Chim. Acta* **1991**, 189, 195–206, doi:10.1016/S0020-1693(00)80188-7.
 34. Giorgio Cozzi, P. Metal–Salen Schiff Base Complexes in Catalysis: Practical Aspects. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, doi:10.1039/B307853C.
 35. Profile, S.E.E.; Profile, S.E.E.; Profile, S.E.E.; Profile, S.E.E. A Short Review on Chemistry of Schiff Base Metal Complexes and Their Catalytic Application A Short Review on Chemistry of Schiff Base Metal Complexes and Their Catalytic Application. **2018**.

36. Bhushan, B. Biomimetics: Lessons from Nature - an Overview. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2009**, 367, 1445–1486, doi:10.1098/rsta.2009.0011.
37. Breslow, R. Centenary Lecture. Biomimetic Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **1972**, 1, 553–580, doi:10.1039/CS9720100553.
38. Mansuy, D. A Brief History of the Contribution of Metalloporphyrin Models to Cytochrome P450 Chemistry and Oxidation Catalysis. **2007**, 10, 392–413, doi:10.1016/j.crci.2006.11.001.
39. Ure, B.Y.A. Ligaments, Neighbouring. **1841**.
40. Keller, W. On the Conversion of Benzoic Acid into Hippuric Acid. *Prov. Med. Surg. J.* **1842**, s1-4, 256–257, doi:10.1136/bmj.s1-4.13.256.
41. Williams, P.A.; Cosme, J.; Sridhar, V.; Johnson, E.F.; McRee, D.E. Mammalian Microsomal Cytochrome P450 Monooxygenase: Structural Adaptations for Membrane Binding and Functional Diversity. *Mol. Cell* **2000**, 5, 121–131, doi:10.1016/S1097-2765(00)80408-6.
42. Mueller, G.C.; Miller, J.A. The Reductive Cleavage of 4-Dimethylaminoazobenzene By Rat Liver: The Intracellular Distribution of the Enzyme System and Its Requirement for Triphosphopyridine Nucleotide. *J. Biol. Chem.* **1949**, 180, 1125–1136, doi:10.1016/s0021-9258(19)51226-1.
43. Brodie, B.B.; Axelrod, J.; Cooper, J.R.; Gaudette, L.; La Du, B.N.; Mitoma, C.; Udenfriend, S. Detoxication of Drugs and Other Foreign Compounds by Liver Microsomes. *Science* (80-.). **1955**, 121, 603–604, doi:10.1126/science.121.3147.603.
44. Klingenberg, M. Pigments of Rat Liver Microsomes. *Arch. Biochem. Biophys.* **1958**, 75, 376–386, doi:10.1016/0003-9861(58)90436-3.
45. Sato, R.Y.O. The Carbon of Liver. *J. Biol. Chem.* **1964**, 239, 2379–2385, doi:10.1016/S0021-9258(20)82245-5.
46. Al-Karadaghi, S.; Hansson, M.; Nikonov, S.; Jönsson, B.; Hederstedt, L. Crystal Structure of Ferrochelatase: The Terminal Enzyme in Heme Biosynthesis. *Structure* **1997**, 5, 1501–1510, doi:10.1016/S0969-2126(97)00299-2.
47. Mansuy, D. The Great Diversity of Reactions Catalyzed by Cytochromes P450. *Comp. Biochem. Physiol. - C Pharmacol. Toxicol. Endocrinol.* **1998**, 121, 5–14, doi:10.1016/S0742-8413(98)10026-9.
48. Guengerich, F.P. Common and Uncommon Cytochrome P450 Reactions Related to Metabolism and Chemical Toxicity. **2001**, 14.
49. Supratik, K.R.; Rudra, K.; Das, N. *Springer Briefs in Molecular Science*; 2015; ISBN 9783642449604.
50. Gibson, G.G.; Skett, P. *Introduction to Drug Metabolism*; 1986;
51. Pandian, B.A.; Sathishraj, R.; Djanaguiraman, M.; Prasad, P.V.V.; Jugulam, M. Role of Cytochrome P450 Enzymes in Plant Stress Response. *Antioxidants* **2020**, 9, 1–15,

doi:10.3390/antiox9050454.

52. Kiley, P.J.; Beinert, H. The Role of Fe-S Proteins in Sensing and Regulation in Bacteria. *Curr. Opin. Microbiol.* **2003**, *6*, 181–185, doi:10.1016/S1369-5274(03)00039-0.
53. Determined, A. Molecular Structure of the Oxidized, Recombinant, Heterocyst [2Fe-2SI Ferredoxin From. **1993**, 6788–6793.
54. Rothmund, P. Structure of the Porphine Ring System. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 2912–2915.
55. Adleb, A.D.; Longo, F.R.; Finarelli, J.D.; Goldmacher, J.; Assour, J.; Korsakoff, L. A Simplified Synthesis for Meso-Tetraphenylporphyrin. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476, doi:10.1021/jo01288a053.
56. Lindsey, J.S.; Schreiman, I.C.; Hsu, H.C.; Kearney, P.C.; Marguerettaz, A.M. Rothmund and Adler-Longo Reactions Revisited: Synthesis of Tetraphenylporphyrins under Equilibrium Conditions. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827–836, doi:10.1021/jo00381a022.
57. Kingsbury, C.J.; Senge, M.O. The Shape of Porphyrins. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *431*.
58. Walker, F.A.; Simonis, U. *Iron Porphyrin Chemistry*; 2005; Vol. IV; ISBN 0470860782.
59. Groves, J.T.; Nemo, T.E.; Myers, R.S. Hydroxylation and Epoxidation Catalyzed by Iron-Porphine Complexes. Oxygen Transfer from Lodosylbenzene. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1032–1033.
60. Mansuy, D. Cytochrome P-450 and Synthetic Models. *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 759–770, doi:10.1351/pac198759060759.
61. Traylor, P.S.; Dolphin, D.; Traylor, T.G. Sterically Protected Hemins with Electronegative Substituents: Efficient Catalysts for Hydroxylation and Epoxidation. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 279–280, doi:10.1039/C39840000279.
62. Bortolini, O.; Meunier, B. Isolation of a High-Valent “oxo-like” Manganese Porphyrin Complex Obtained from NaOCl Oxidation. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1364–1366, doi:10.1039/C39830001364.
63. Coliman, J.P.; Gagne, R.R.; Reed, C.A.; Halbert, T.R.; Robinson, W.T.; Lang, G. “Picket Fence Porphyrins”. Synthetic Models for Oxygen Binding Hemoproteins. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1427–1439, doi:10.1021/ja00839a026.
64. Letters, T.; Britain, G.; For, E.; Activeoxygbn, D.; With, S.; As, A.; Bartoll, F.; Momenteau, M.; Supcrlure, E.N.; Gdex, P.; et al. ALKANE HYDROXYLATION CATALYZED BY M~TALLDPORP~RINS : EVIDENCE FOR DIFFERENT ACTIVEOXYGBN SPECIES WITH ALKYLHYDROPEROXIDES AND IODOBENZENE AS OXIDANTS. **1982**, 2781–2784.
65. Battioni, P. Asymmetric Epoxidation of Alkenes Catalysed by a ‘Basket-Handle’ Iron-

- Porphyrin Bearing Amino Acids. **1985**, 6, 5–6.
66. Manganese “Picnic Basket” Porphyrins: Cytochrome P-450 Active Site Analogues.
 67. Groves, J.T.; Nemo, T.E. Epoxidation Reactions Catalyzed by Iron Porphyrins. Oxygen Transfer from Iodosylbenzene. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5786–5791, doi:10.1021/ja00356a015.
 68. Brittain, H.; Saburi, M.; Fendler, J.H. Alkane Activation and Functionalization under Mild Conditions by a Homogeneous Manganese(III)Porphyrin-Iodosylbenzene Oxidizing SystemClick to Copy Article Link. **1980**, 6314–6315.
 69. Functionahation, C. Hydrocarbon Oxidations with Oxometalloporphyrins. Isolation and Reactions of a (Porphinato)Manganese(V) Complex. **1980**, 6375–6377.
 70. Kuroda, Y.; Ogoshi, H. Epoxidation Reaction Catalysed by Cyclodextrin Sandwiched Porphyrin in Aqueous. **1990**, 1594–1595.
 71. Naruta, Y.; Tani, F.; Ishihara, N.; Maruyama, K. Catalytic and Asymmetric Epoxidation of Olefins with Iron Complexes of “Twin-Coronet” Porphyrins. A Mechanistic Insight into the Chiral Induction of Styrene Derivatives. **1991**, 6865–6872.
 72. Bartoli, J.F.; Battioni, P. Hydroxylation of Linear Alkanes Catalysed by Iron Porphyrins: Particular Efficacy and Regioselectivity of Perhalogenated Porphyrins. **1991**, 440–442.
 73. Britain, G. SYNERGETIC COMBINATION OF CATALYSIS OF THE PHASE TRANSFER-ELECTRON TRANSFER TYPE FOR THE OXIDATION OF ALCOHOLS OR HYDROCARBONS. **1979**, 12, 3681–3684.
 74. Catalyt, A.N.E.W.; Route, I.C.; Epoxiuation, F.O.R.T.H.E.; Transition, B.Y. A NEW CATALYT IC ROUTE FOR THE EPOXIUATION OF STYRENT IdITH SODIUM HYPOCHLORITE ACTIVATED BY TRANSITION METAL COMPLEXES.
 75. Filley, J.; Montanari, F.; Quici, S. Investigation on Factors Ruling Catalytic Efficiency and Chemical for Practical Application Stability of Mn(II) Porphyrins in HOCl Olefin Epoxidation: Conditions. **2000**, 1850–1859.
 76. Cliffs, E. High-Valent Iron-Porphyrin Complexes Related to Peroxidase and Cytochrome P-450. **1981**, 2884–2886.
 77. Tung, H.; Sawyer, D.T. Formation, Characterization, and Reactivity of the Oxene Adduct of [Tetrakis(2,6-Dichlorophenyl)Porphinato]Iron(111) Perchlorate in Acetonitrile. Model for the Reactive Intermediate of Cytochrome P-450. **1988**, 1266–1270.
 78. Narbonne, D.; Chimie, D.; Coordination, D. OXONE AS OXYGEN DONOR IN THE CATALYTIC HYDROXYLATION OF SATURATED HYDROCARBONS. **1985**, 4459–4462.
 79. Battioni, P.; Renaud, J.; Bartoli, J.F.; Mansuy, D. Hydroxylation of Alkanes by Hydrogen Peroxide : An Efficient System Using Manganese Porphyrins and Lmidazole

- as Catalysts. **1986**, 341–343.
80. Smith, L.; Soc, P.R.J.C.; Trans, P. Monooxygenase-like Oxidation of Hydrocarbons by H₂O₂ Catalyzed by Manganese Porphyrins and Imidazole: Selection of the Best Catalytic System and Nature of the Active Oxygen Species. **1988**, 8462–8470.
 81. Cass, M.E.; Pierpont, C.G. Electrochemical Generation of an Iron(IV) Porphyrin. **1986**, 123–125.
 82. The, O.; They, V.; Indeed, I. Electrochemical Generation of Iron(IV)-Oxo Porphyrins and Iron(IV)-Oxo Porphyrin .Pi. Cation Radicals. **1986**, 3122–3124.
 83. Boso, B.; Lang, G.; Mcmurry, T.J.; Groves, J.T.; Boso, B.; Lang, G.; Thomas, J.; Groves, J.T. Mössbauer Effect Study of Tight Spin Coupling in Oxidized Chloro5,10,15,20 Tetra(Mesityl)Porphyrinatoiron(III). **2013**, 1122, 1–6, doi:10.1063/1.445913.
 84. Coph, M.- Olefin Epoxidation by Manganese(IV) Porphyrins: Evidence for Two Reaction Pathways. **1987**, 3812–3814.
 85. Society, A.C. P-450 Type Oxygen Activation by Porphyrin-Manganese Comple. **1979**, 6456–6458.
 86. Sakurai, H.; Mori, Y.; Shibuya, M. A Chemical Model of Cytochrome P-450 with Electron-Transfer Activity. **1989**, 62, 23–25.
 87. Tabushi, I.; Yazaki, A. P-450-Type Dioxygen Activation Using HJColloidal Pt as an Effective Electron Donor. **1981**, 7371–7373.
 88. Sequoia, E.; Moisy, P.; Bedioui, F.; Robin, I.T.E.; Laboratoire, J.D.; Supcreure, E.N.; Curre, M.; Cedex, P. EPOXIDATION OF C'IS-CYCLOOCTENE BY MOLECULAR OXYGEN ELECTROCATALYSED BY POLYPYRROLE-MANGANESE PORPHYRIN FILM MODIFIED ELECTRODES. **1988**, 250, 191–199.
 89. Chimie, D.; Supbrieure, N. MONOOXYCENASE-LIKE OXIDATIONS OF OLEFINS AND ALKANES CATALYZED BY MANGANESE PORPHYRINS I COMPARISON OF SYSTEMS INVOLVING EITHER O₂ AND ASCORBATE OR IODOSYLBENZE. **1984**, 40.
 90. Porphyrins, M.; Battioni, P.; Bartoli, J.F.; Leduc, P.; Fontecave, M.; Mansuy, D. A New and Efficient Biomimetic System for Hydrocarbon Oxidation by Dioxygen Using Manganese Porphyrins, Imidarole, and Zinc. **1987**, 10–11.
 91. Karasevich, E.; Khenkin, A.M.; Shilov, A.E. Efficient Catalytic Systems for Electron Transfer from an NADH Model Compound to Dioxy Gen.
 92. Acad, I. Biomimetie Oxidation of N-Nitrosodibenzylamine with Molecular Oxygen Catalysed by Chemical Cytochrome P-450 in AOT Reverse Micelles. **1991**, 103, 645–653.
 93. Letters, T. A RIOMIMETIC ELECTROCHEMICAL SYSTEM FOR THE OXIDATION OF HYDROCARBONS BY DIOXYGEN CATALYZED BY

- MANGANESE-PORPHYRINS AND IMIDAZOLE. **1988**, 205–208.
94. Horwitz, C.P.; Creager, S.E.; Murray, R.W. Electrocatalytic Olefin Epoxidation Using Manganese Schiff-Base Complexes and Dioxygen. **1990**.
 95. Irie, R.; Noda, K.; Ito, Y.; Katsuki, T. ENANTIOSELECTIVE EPOXIDATION OF UNFUNCTIONALIZED OLEFINS USING CHIRAL (SALEN)MANGANESE(III) COMPLEXES. **1991**, 1055–1058.
 96. Salmon, B.; Bickel, C.; Sequoiaff, E.; Netherfands, T. POLY(PYRROLE MANGANESE PORPHYRIN) FILM ELECTRODE AS A CATALYST IN ELECTROASSISTED OXIDATION REACTIONS USING MOLECULAR OXYGEN: COMPARISON WITH DESCRIBED HOMOGENEOUS SYSTEMS.
 97. Rolison, D.R. Zeolite-Modified Electrodes and Electrode-Modified Zeolites. **1992**, 867–878.
 98. Synthesis and Catalytic Capability of Zeolite-Encapsulated Iron and Manganese Tetramethylporphine Complexes.
 99. Bahramian, B.; Mirkhani, V.; Moghadam, M. Manganese (III) Salen Immobilized on Montmorillonite as Biomimetic Alkene Epoxidation and Alkane Hydroxylation Catalyst with Sodium Periodate. **2006**, 7, 289–296, doi:10.1016/j.catcom.2005.11.016.
 100. Herron, N.; Stucky, G.D.; Tolman, C.A. Shape Selectivity in Hydrocarbon Oxidations Using Zeolite Encapsulated Iron Phthalocyanine Catalysts. **1986**, 1521–1522.
 101. Taylor, P.; Herron, N. The Selective Partial Oxidation of Alkanes Using Zeolite Based Catalysts . Phthalocyanine (PC) “ Ship-in-Bottle ” Species ALKANES USING ZEOLITE BASED CATALYSTS . **2012**, 37–41.
 102. Battioni, P.; Lallier, J.; Barloy, L.; Mansuy, D. Mono-Oxygenase-like Oxidation of Hydrocarbons Using Supported Manganese-Porphyrin Catalysts: Beneficial Effects of a Silica Support for Alkane Hydroxylation. **1989**, 01, 1149–1151.
 103. Chidsey, C.E.D.; Murray, R.W. Rotating Ring–Disk Electrode Techniques Degradation Reaction Kinetics of Polyaniline Studied by Electrochemistry of Conductive Polymers : VI . 2.
 104. Lan, A. Epoxidation of Styrene Catalyzed by Manganese(II) Porphyrins Supported on Chloromethylated Polystyrene Resin Bearing Crown Ether Groups. **1996**, 14.
 105. Haber, J.; Matachowski, L.; Pamin, K.; Poltowicz, J. Supported Polyhalogenated Metalloporphyrins as Catalysts for the Oxidation of Cycloalkanes with Molecular Oxygen in Lyons System. **2004**, 92, 195–198, doi:10.1016/j.cattod.2004.03.032.
 106. Zheng, L.; Ye, D.; Xiong, L.; Xu, J.; Tao, K.; Zou, Z.; Huang, D.; Kang, X.; Yang, S.; Xia, J. Analytica Chimica Acta Preparation of Cobalt-Tetraphenylporphyrin / Reduced Graphene Oxide Nanocomposite and Its Application on Hydrogen Peroxide Biosensor. *Anal. Chim. Acta* **2013**, 768, 69–75, doi:10.1016/j.aca.2013.01.019.
 107. Cen, L.; Neoh, K.G.; Kang, E.T. Surface Functionalization of Polypyrrole Film with

- Glucose Oxidase and Viologen. **2003**, 18.
108. Medeiros, M.J.; Pintaric, C.; Olivero, S.; Dunach, E. Electrochimica Acta Nickel-Catalysed Electrochemical Carboxylation of Allylic Acetates and Carbonates. *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 4384–4389, doi:10.1016/j.electacta.2010.12.066.
 109. Kasiotis, K.M.; Pratsinis, H.; Kletsas, D.; Haroutounian, S.A. Resveratrol and Related Stilbenes : Their Anti-Aging and Anti-Angiogenic Properties. *FOOD Chem. Toxicol.* **2013**, doi:10.1016/j.fct.2013.03.038.
 110. Delmas, D.; Aires, V.; Limagne, E.; Dutartre, P. Transport , Stability , and Biological Activity of Resveratrol. **2011**, 1215, 48–59, doi:10.1111/j.1749-6632.2010.05871.x.
 111. Miliovsky, M.; Svinyarov, I.; Mitrev, Y.; Evstatieva, Y.; Nikolova, D.; Chochkova, M.; Bogdanov, M.G. SC. *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, doi:10.1016/j.ejmech.2013.05.040.
 112. Kinetics, T. The Kinetics and Mechanism of the Acid-Catalyzed Isomerization. **1966**, 4729, 4633–4637.
 113. Pawlus, D. Natural Stilbenoids : Distribution in the Plant Kingdom and Chemotaxonomic Interest in Vitaceae †. **2012**, 1317–1333, doi:10.1039/c2np20049j.
 114. Adam, W.; Roschmann, K.J.; Saha-mo, C.R.; Seebach, D. Mechanistic Probes in the Mn III (Salen) -Catalyzed Epoxidation : Influence of the Oxygen Source and the Counterion on the Diastereoselectivity of the Competitive Concerted and Radical-Type Oxygen Transfer. **2002**, 5068–5073.
 115. Blewett, M.M.; Corey, E.J. Origin of Enantioselectivity in the Jacobsen Epoxidation of Olefins. **2009**, 8.
 116. Piaggio, P.; Langham, C.; McMorn, P.; Bethell, D.; Bulman-Page, P.C.; Hancock, F.E.; Sly, C.; Hutchings, G.J. Catalytic Asymmetric Epoxidation of Stilbene Using a Chiral Salen Complex Immobilized in Mn-Exchanged Al-MCM-41. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 143–148, doi:10.1039/a904900b.
 117. Lignier, P.; Morfin, F.; Mangematin, S.; Massin, L.; Rousset, J.L.; Caps, V. Stereoselective Stilbene Epoxidation over Supported Gold-Based Catalysts. *Chem. Commun.* **2007**, 186–188, doi:10.1039/b610546g.
 118. An Efficient Electrocatalytic Model Cytochrome P-450 Epoxidation Cycle. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 4225–4227.
 119. Nishihara, H.; Pressprich, K.; Murray, R.W.; Coliman, J.P. Electrochemical Olefin Epoxidation with Manganese Meso-Tetraphenylporphyrin Catalyst and Hydrogen Peroxide Generation at Polymer-Coated Electrodes. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1000–1006, doi:10.1021/ic00330a020.
 120. Horwitz, C.P.; Creager, S.E.; Murray, R.W. Electrocatalytic Olefin Epoxidation Using Manganese Schiff-Base Complexes and Dioxygen. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1006–1011, doi:10.1021/ic00330a021.
 121. Gaillon, L.; Bedioui, F. First Example of Electroassisted Biomimetic Activation of

- Molecular Oxygen by a (Salen)Mn Epoxidation Catalyst in a Room-Temperature Ionic Liquid. *Chem. Commun.* **2001**, 16, 1458–1459, doi:10.1039/b102526k.
122. Ourari, A. Electrocatalytic Epoxidation and Oxidation with Dioxygen Using Manganese (II1) Schiff-Base Complexes. **1997**, 42.
 123. Spectra and of Salicylaldehyde-Ethylenediimine Related Compounds. **1938**, 503, 527–533.
 124. Ligands, P. Characterization and Electrochemistry of Manganese(II1) Complexes Containing Pentadentate Ligands. **1981**, 710, 1253–1258.
 125. Complexes--ii, M.S.S.B. MANGANESE SCHIFF'S BASE COMPLEXES--II SYNTHESIS AND SPECTROSCOPY OF CHLORO-COMPLEXES OF SOME DERIVATIVES OF (SALICYLALDEHYDEETHYLENEDIIMATO) MANGANESE(III). 1974, 20, 531–536.
 126. Plattner, D.A.; Feichtinger, D.; El-Bahraoui, J.; Wiest, O. Coordination Chemistry of Manganese–Salen Complexes Studied by Electrospray Tandem Mass Spectrometry: The Significance of Axial Ligands. *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, 195–196, 351–362, doi:10.1016/S1387-3806(99)00218-3.
 127. Feichtinger, D.; Plattner, D.A. Probing the Reactivity of Oxomanganese À Salen Complexes : An Electrospray Tandem Mass Spectrometric Study of Highly Reactive Intermediates. **2001**, 591–599.
 128. Kennedy, B.J.; Murray, K.S.; Zwack, P.R.; Horn, E.; Snow, M.R. Structural and Electronic Properties of Six-Coordinate Lewis-Base Adducts of Iron(III) Schiff-Base Complexes. Crystal Structure and Magnetism of the High-Spin Complex [(Imidazole)Fe(Salen)(NCS)]- 0.5 MeOH and of a Related Complex Containing Two Dissimilar. *Proc. Indian Acad. Sci.* **1987**, 98, 99–114.
 129. Meunier, B. Metalloporphyrins as Versatile Catalysts for Oxidation Reactions and Oxidative DNA Cleavage. **1992**, 1411–1456.
 130. Arasasingham, R.D.; He, G.X.; Bruice, T.C.; He, G. Mechanism of Manganese Porphyrin-Catalyzed Oxidation of Alkenes . Role of Manganese (IV) -Oxo Species Mechanism of Manganese Porphyrin-Catalyzed Oxidation of Alkenes . Role of Manganese (1V) -Oxo Species. **2002**, 115, 7985–7991, doi:10.1021/ja00071a008.
 131. He, G. Mechanism of Manganese Porphyrin-Catalyzed Oxidation of Alkenes. Role of Manganese(1V)-Oxo Species. **1993**, 7985–7991.

.....

Conclusion générale

.....

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était la préparation des complexes de Manganèse (III)-bases de Schiff tétradentées et leurs utilisations comme électro catalyseur dans la réaction d'époxydation des deux isomères géométriques de stilbene en phase homogène.

Nous avons donc synthétisé dans un premier temps trois ligands différemment substitués. Ces ligands ont été ensuite utilisés dans un deuxième temps pour la préparation des ligands et leurs complexes correspondants.

L'identification structurales des composés obtenus a été faite par les méthodes d'analyse physico-chimiques traditionnelles à savoir : la spectroscopie infra rouge, la spectroscopie UV-vis, la RMN du proton, la diffraction des rayons X, la chromatographie liquide à haute pression (HPLC) et la voltampérométrie cyclique.

L'analyse des produits réactionnels par HPLC a montré que la réaction d'époxy dation du trans stilbene est stéréo sélective. En plus, il y eu une inversion de configuration. Cependant , l'époxy dation de l'isomère cis donne un mélange des deux époxydes correspondants. Le benzaldéhyde est le sous-produit majeur omniprésent. Il est à noter dans ce cas que cette inversion de configuration n'a jamais été reportée dans la littérature.

L'analyse des données expérimentales ont montré que les meilleurs rendements chimiques ont été atteints en présence du catalyseur $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{O})\text{salenCl}$ (**C3**). Ceci a été expliqué par le fait que la présence du groupement méthxoy en position para sur les deux noyaux phénoliques contribue efficacement à la stabilisation de l'espèce oxydante $[\text{Mn}(\text{V})=\text{O}]^+$ pendant le processus d'insertion d'un atome d'oxygène dans le système éthylénique.

L'inversion de la configuration dépendrait du temps de vie de l'espèce radicalaire. Plus qu'on arrive à minimiser ce temps, la tendance à la rotation autour de la double s'affaibli

On a remarqué également que les rendements chimiques dans tous les cas sont de même ordre de grandeur. Ceci laisse croire la gêne stérique n'a pas de grande influence sur les réactions mises en jeu.

Il est à noter également que les courants catalytiques exprimés en terme du rapport $(\text{Ipc}(\text{O}_2)/\text{Ipc}(\text{N}_2))$ pourrait être exploité comme critère prédictif de l'efficacité catalytique des systèmes catalytiques mis en jeu.

N le contrôle de la stéréo sélectivité de cette réaction nécessite des études approfondies permettant d'élucider les différentes interactions substrats-catalyseurs possibles en particulier les paramètres relatifs aux états

d'oxydation des deux isomères de stilbene, à la gêne stérique, à la géométrie du ligand axial, à la nature du solvant et la tendance des substrats à subir des réarrangements.

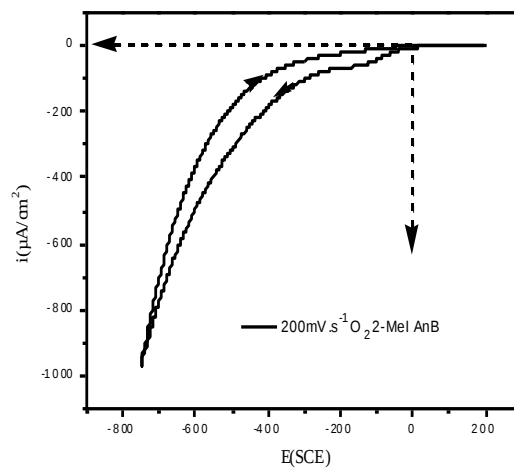
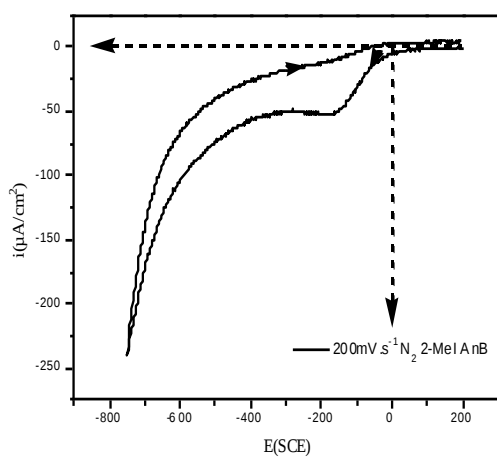
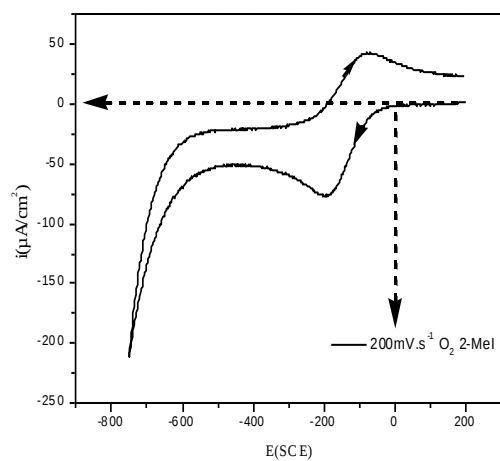
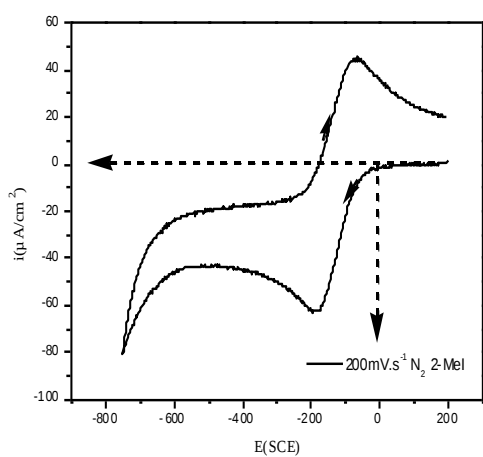
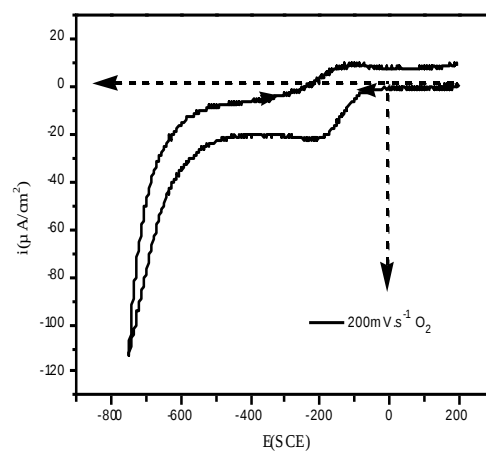
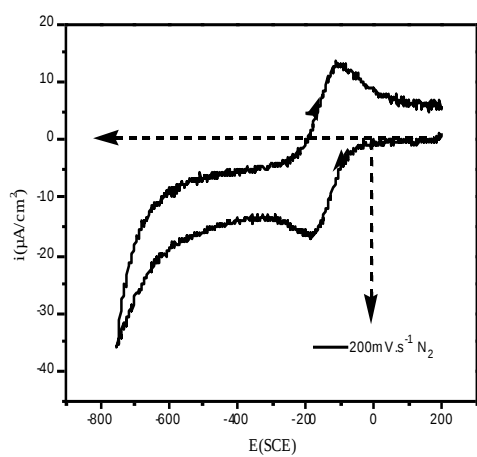
En perspective, nous espérons exploiter ces résultats en l'époxydation asymétrique de molécules d'importance biologiques, comme les stilbénoides.

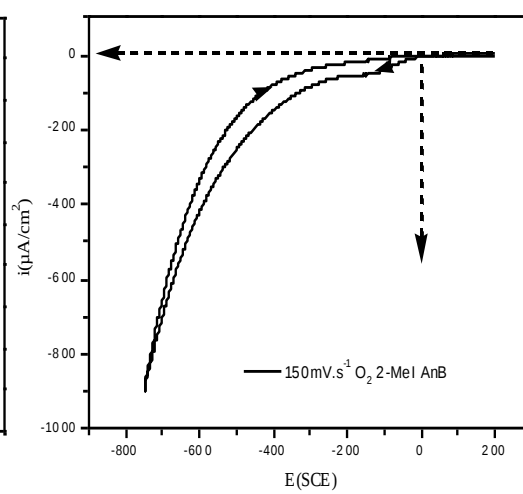
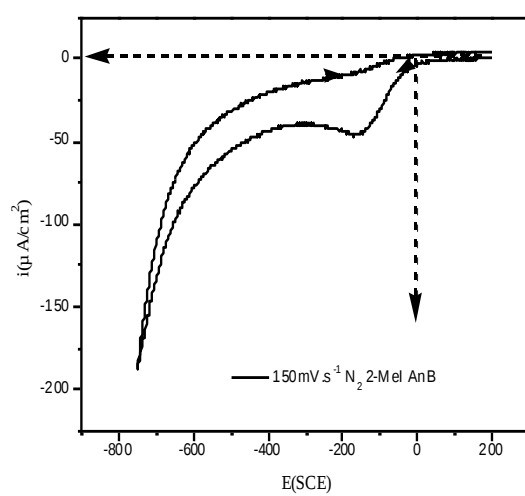
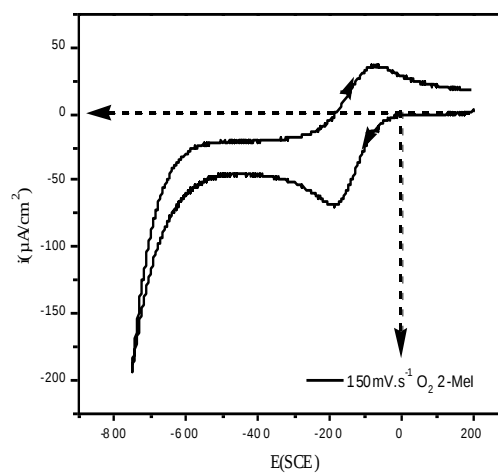
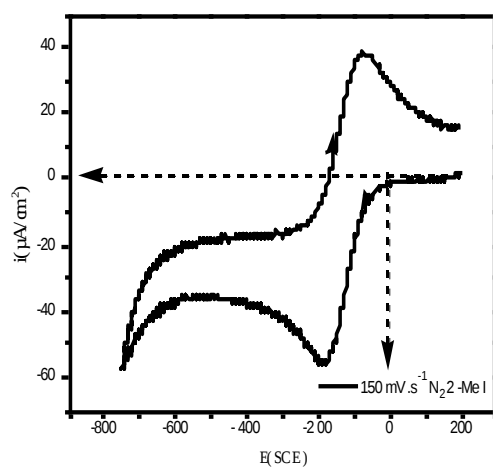
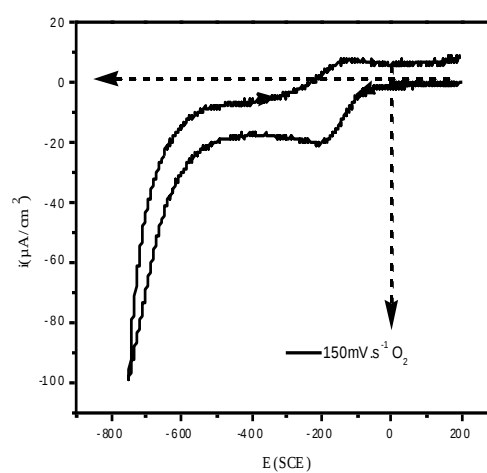
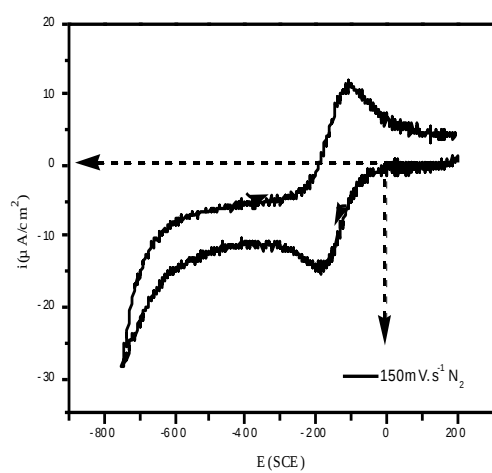
.....

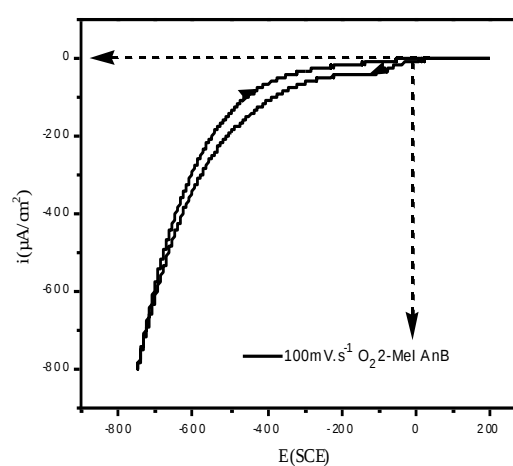
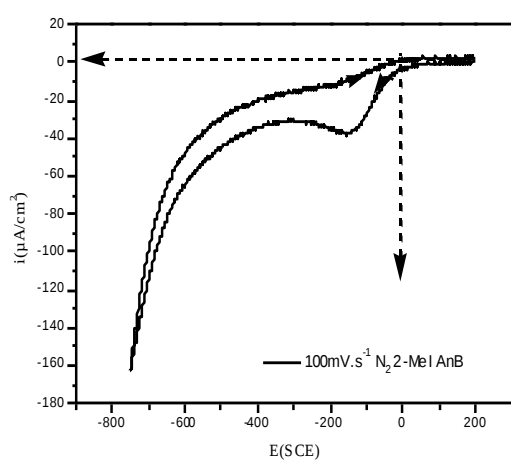
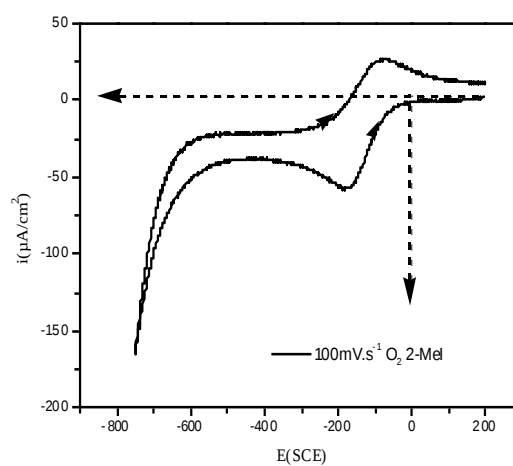
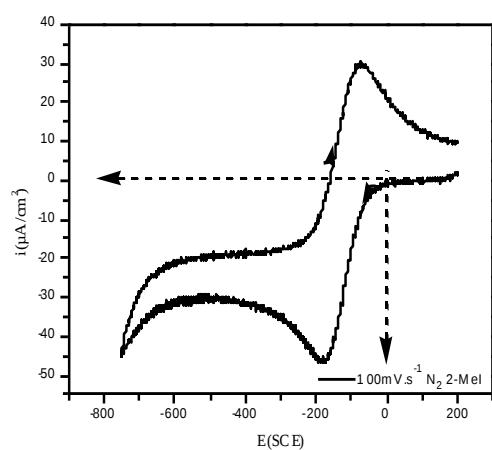
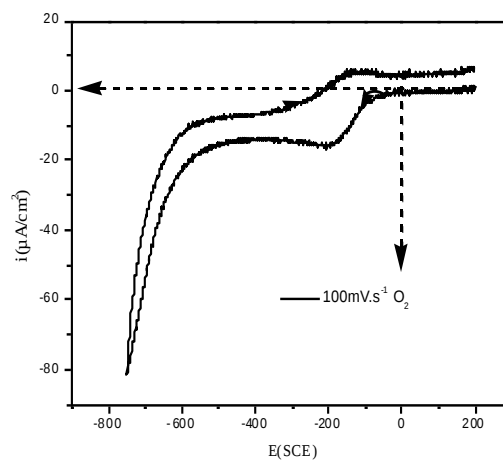
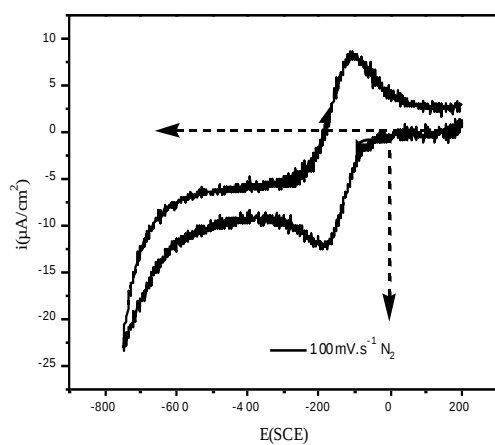
ANNEXES

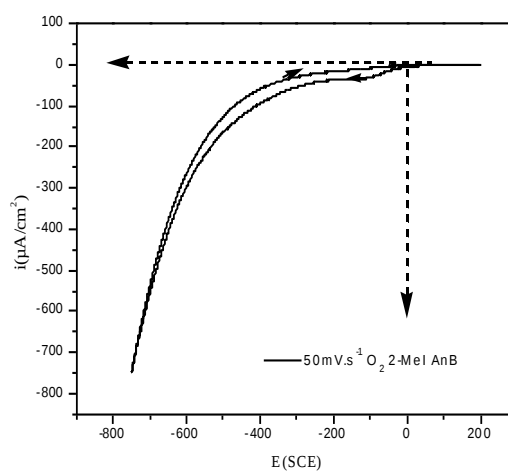
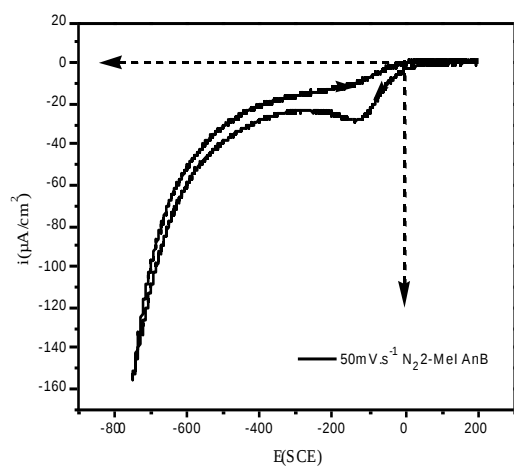
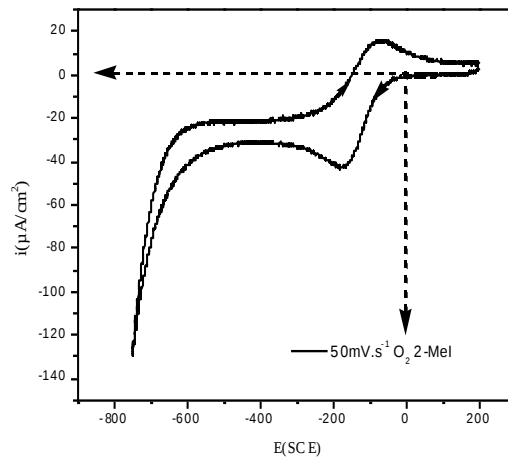
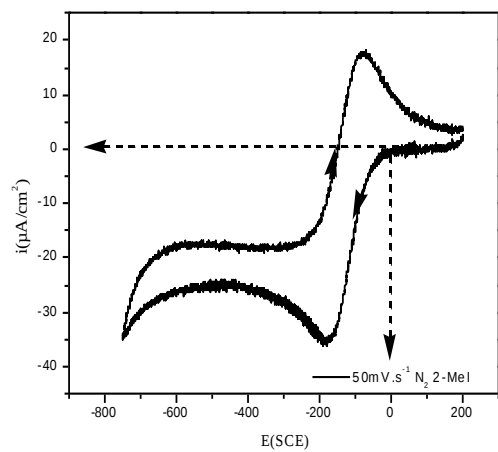
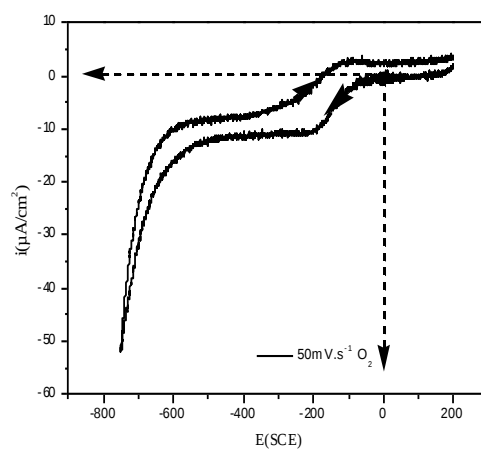
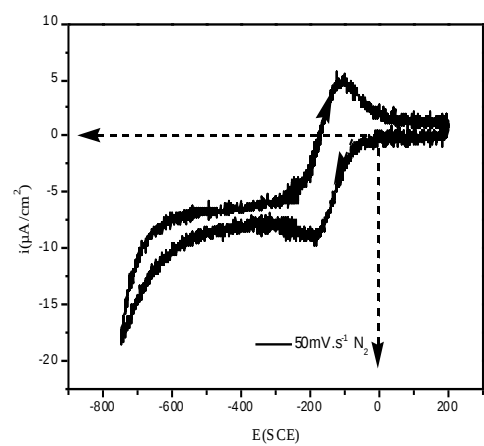
.....

Courbes de voltampérométrie cyclique du complexe **Mn[Cl₂Salen] Cl** réalisés à différentes vitesses de balayage dans l'acétonitrile et le tétraethyle ammonium perchlorate.

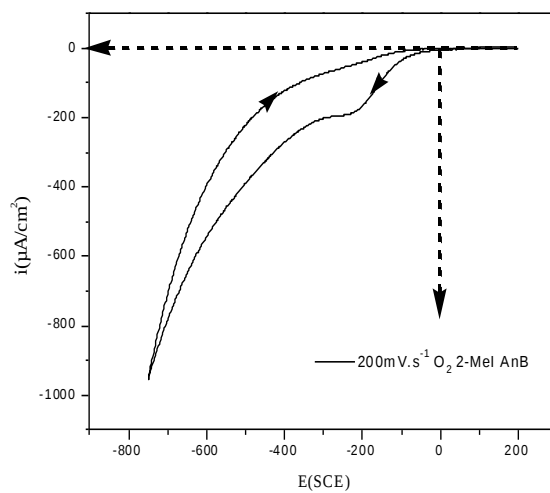
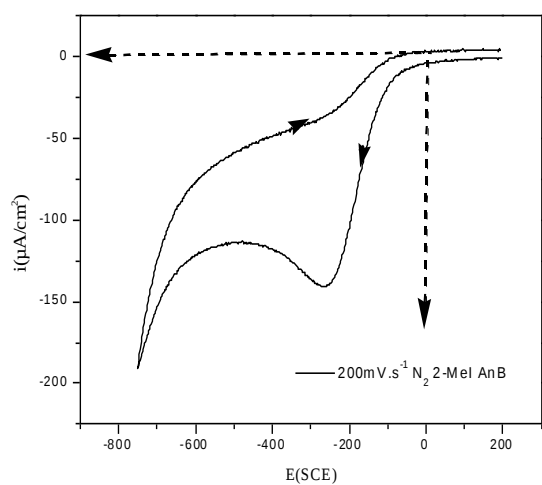
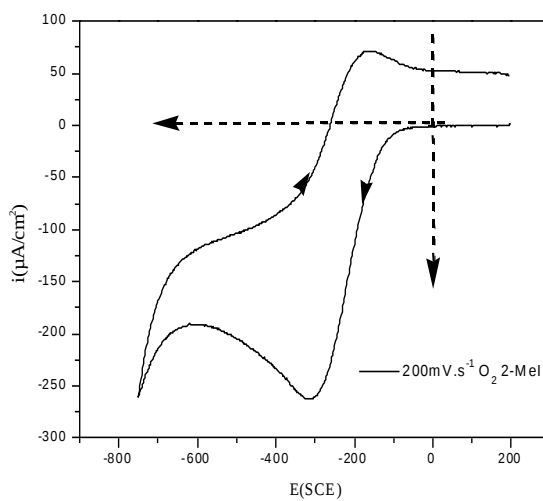
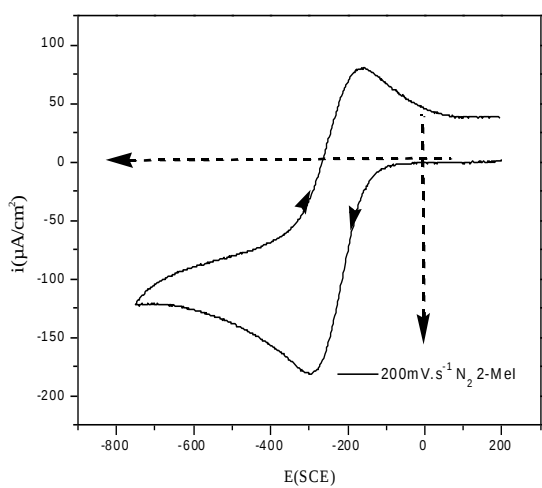
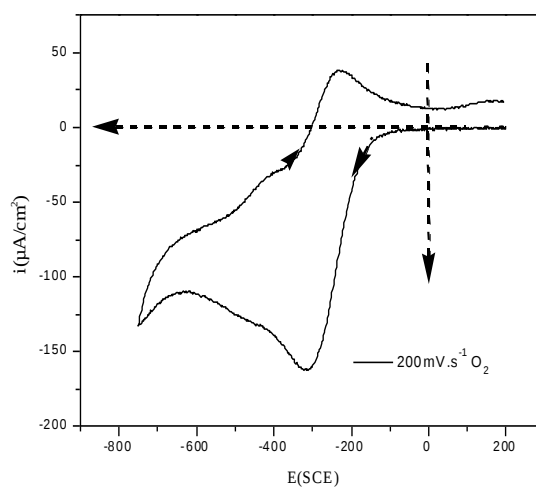
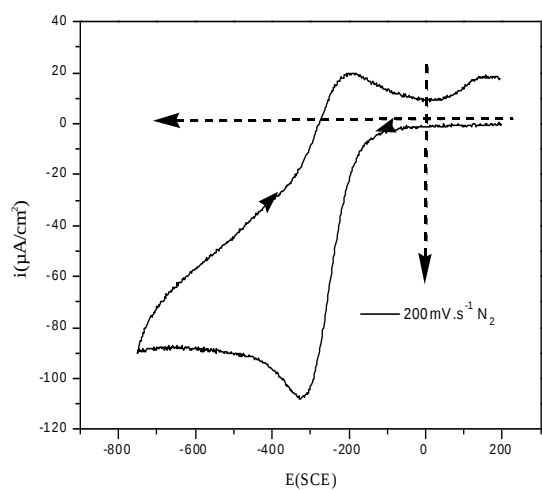


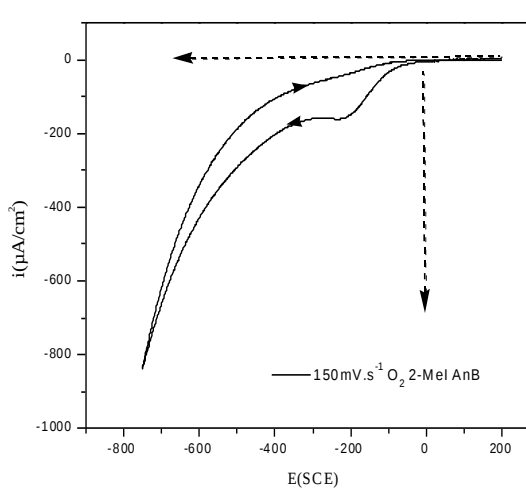
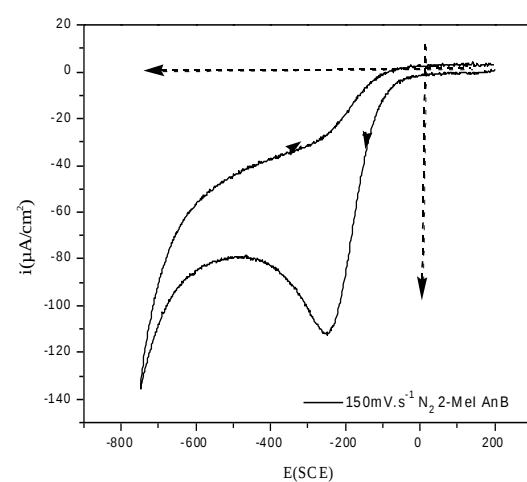
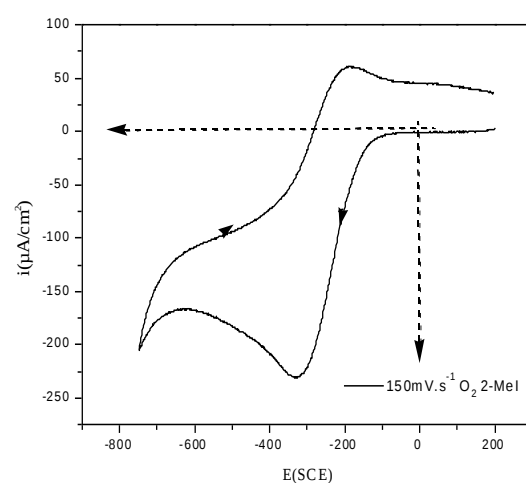
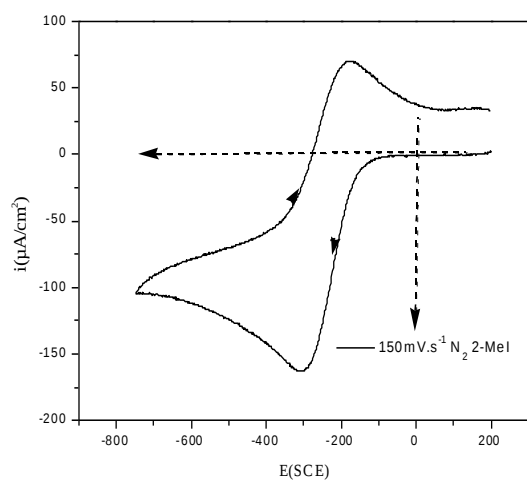
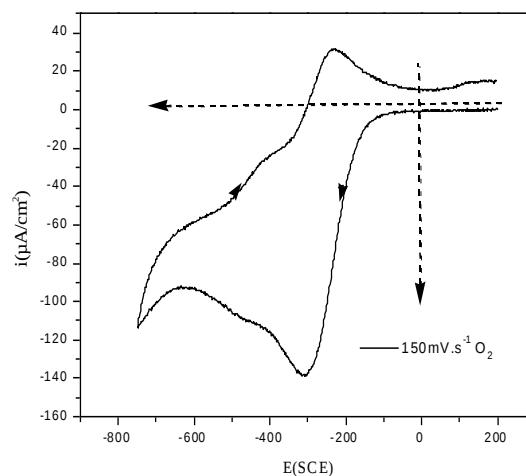
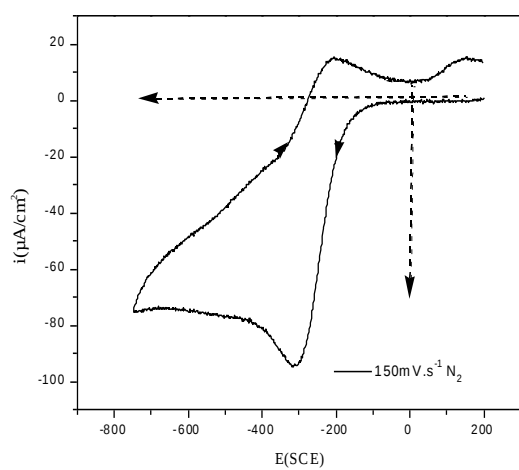


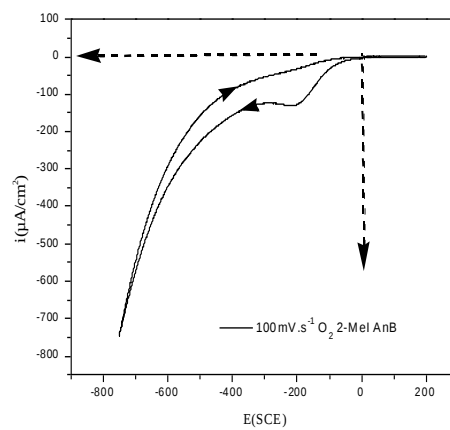
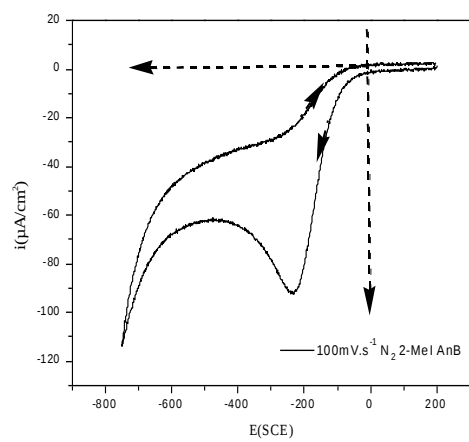
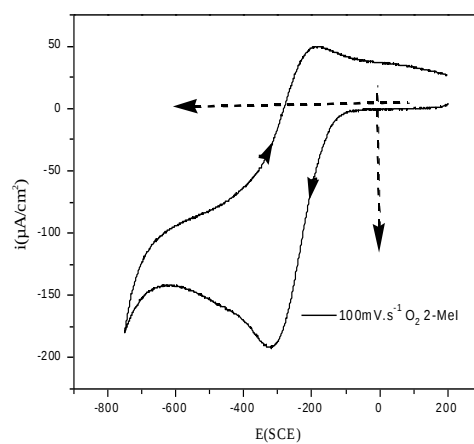
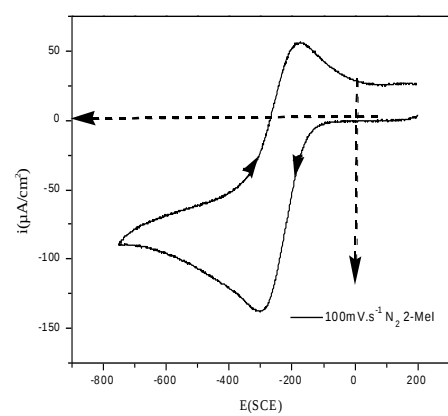
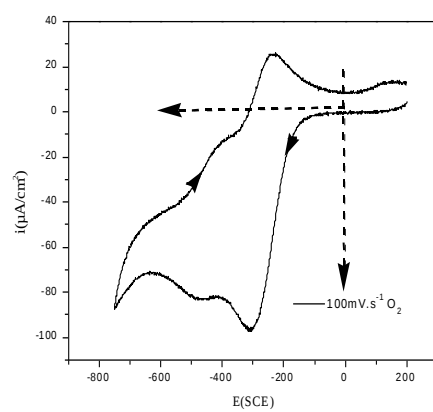
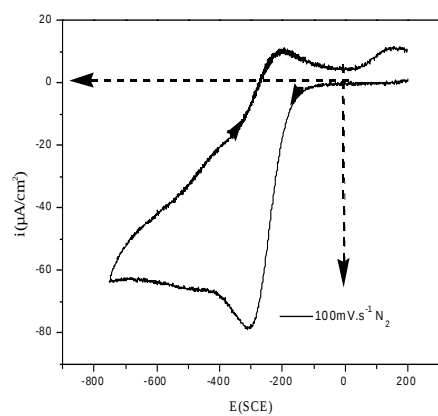


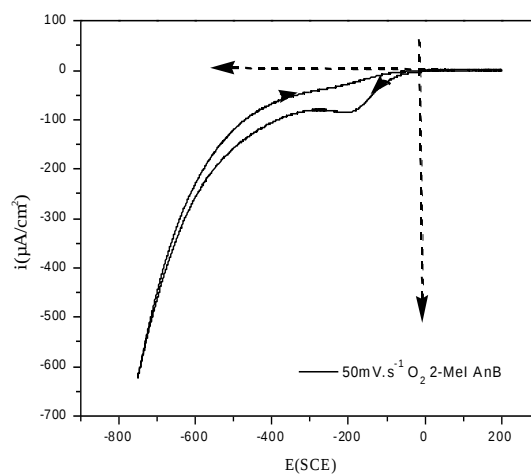
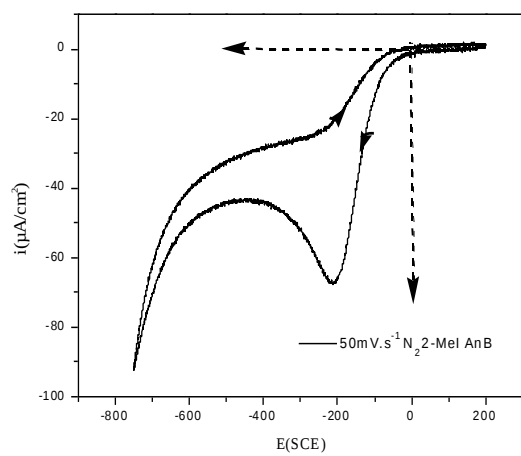
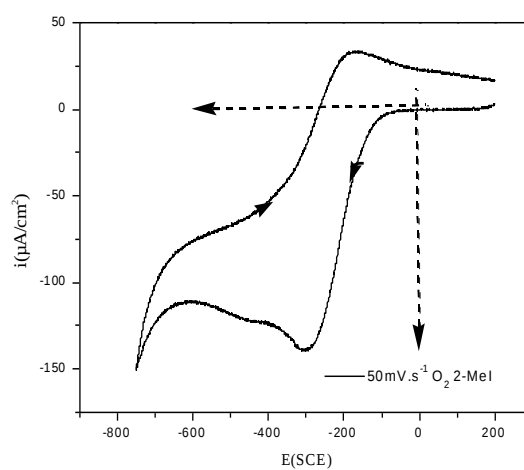
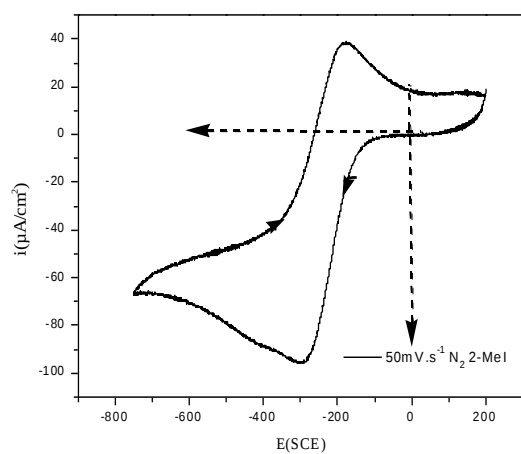
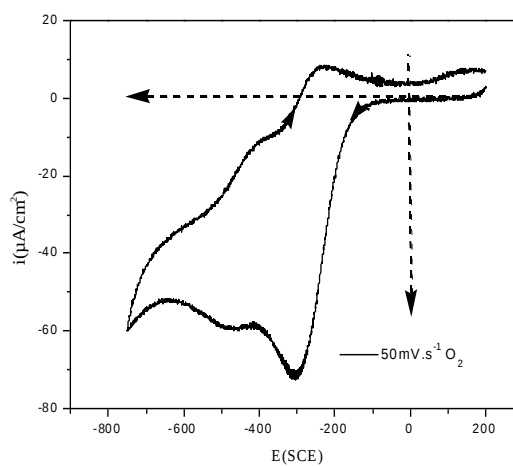
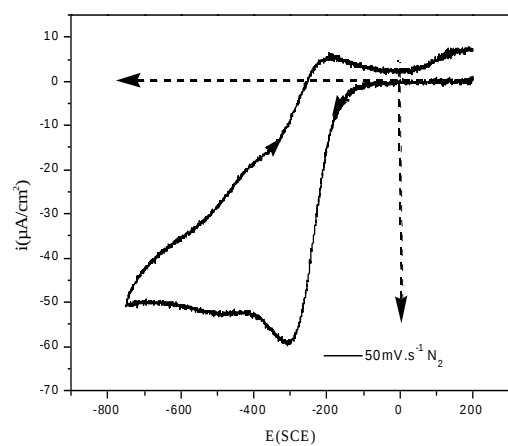


Courbes de voltampérométrie cyclique du
complexe **Mn[H₂Salen] Cl** réalisés à différentes
vitesses de balayage dans l'acétonitrile et le
tétraethyle ammonium perchlorate

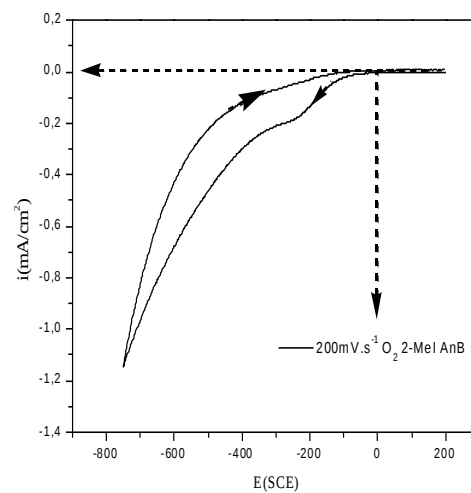
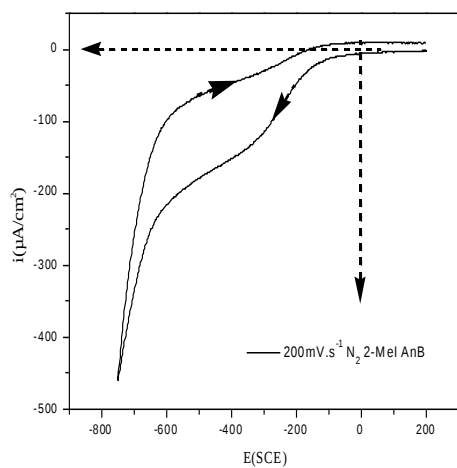
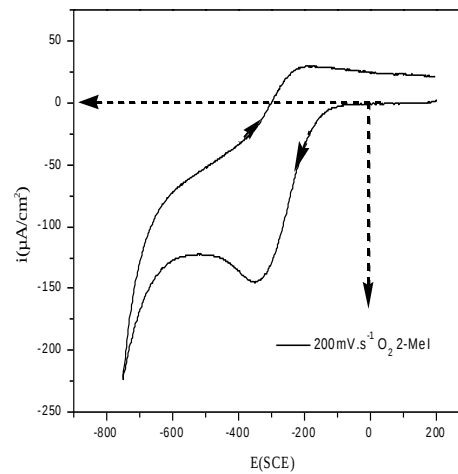
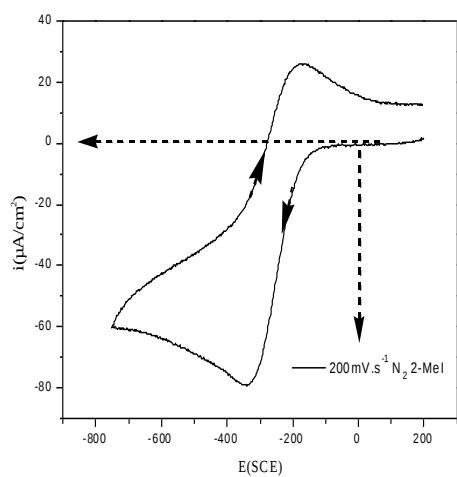
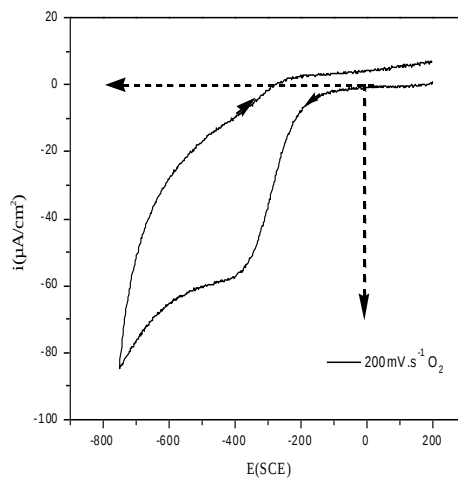
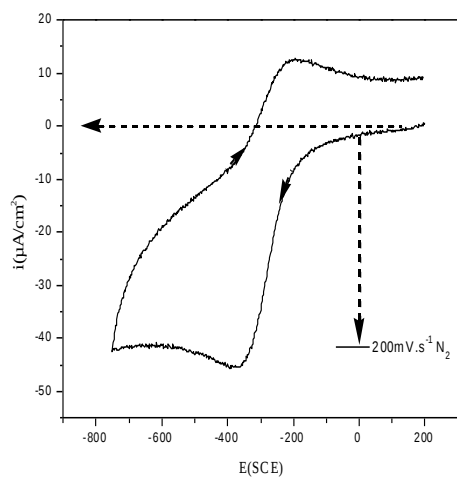


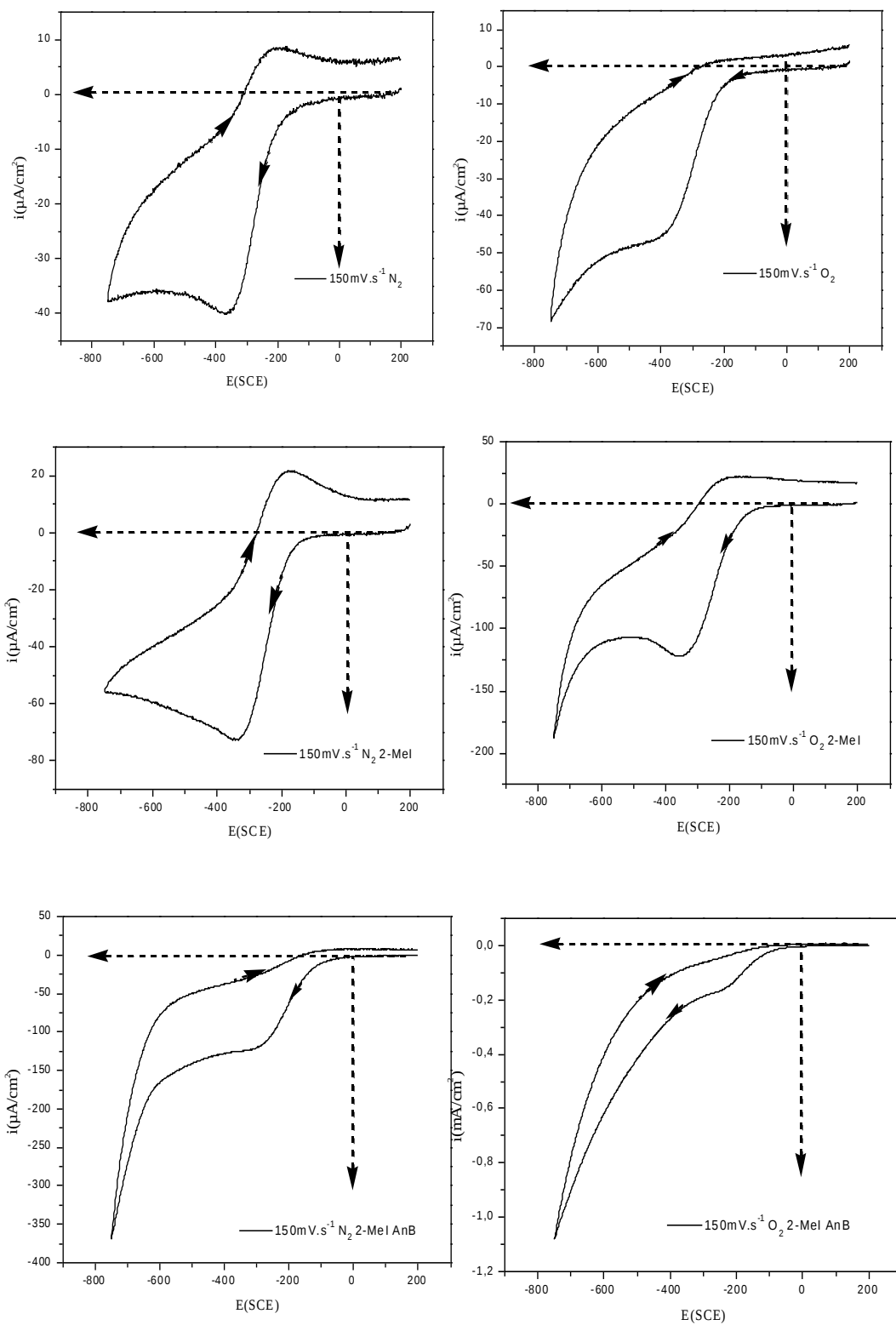


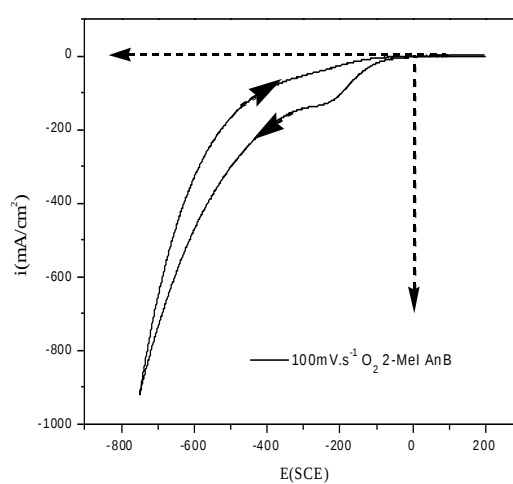
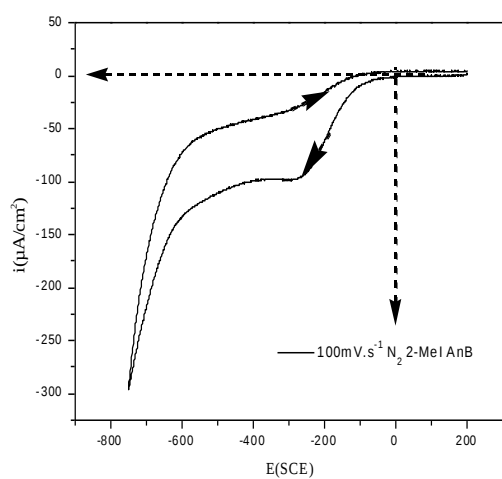
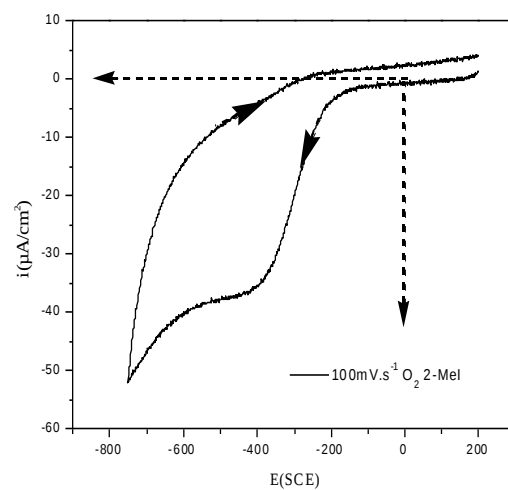
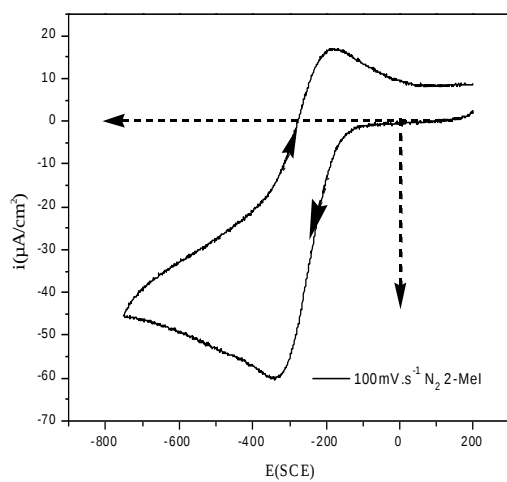
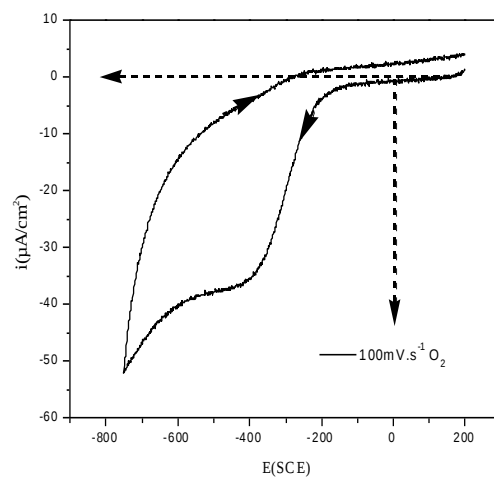
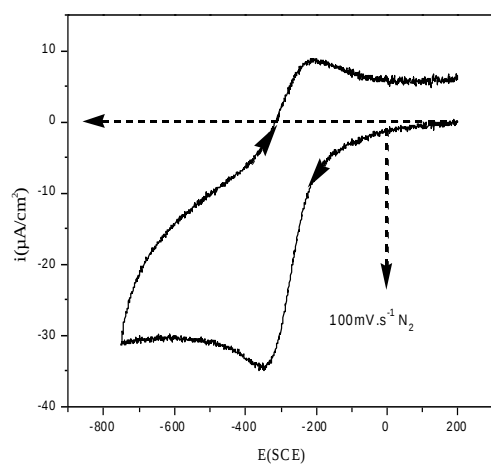


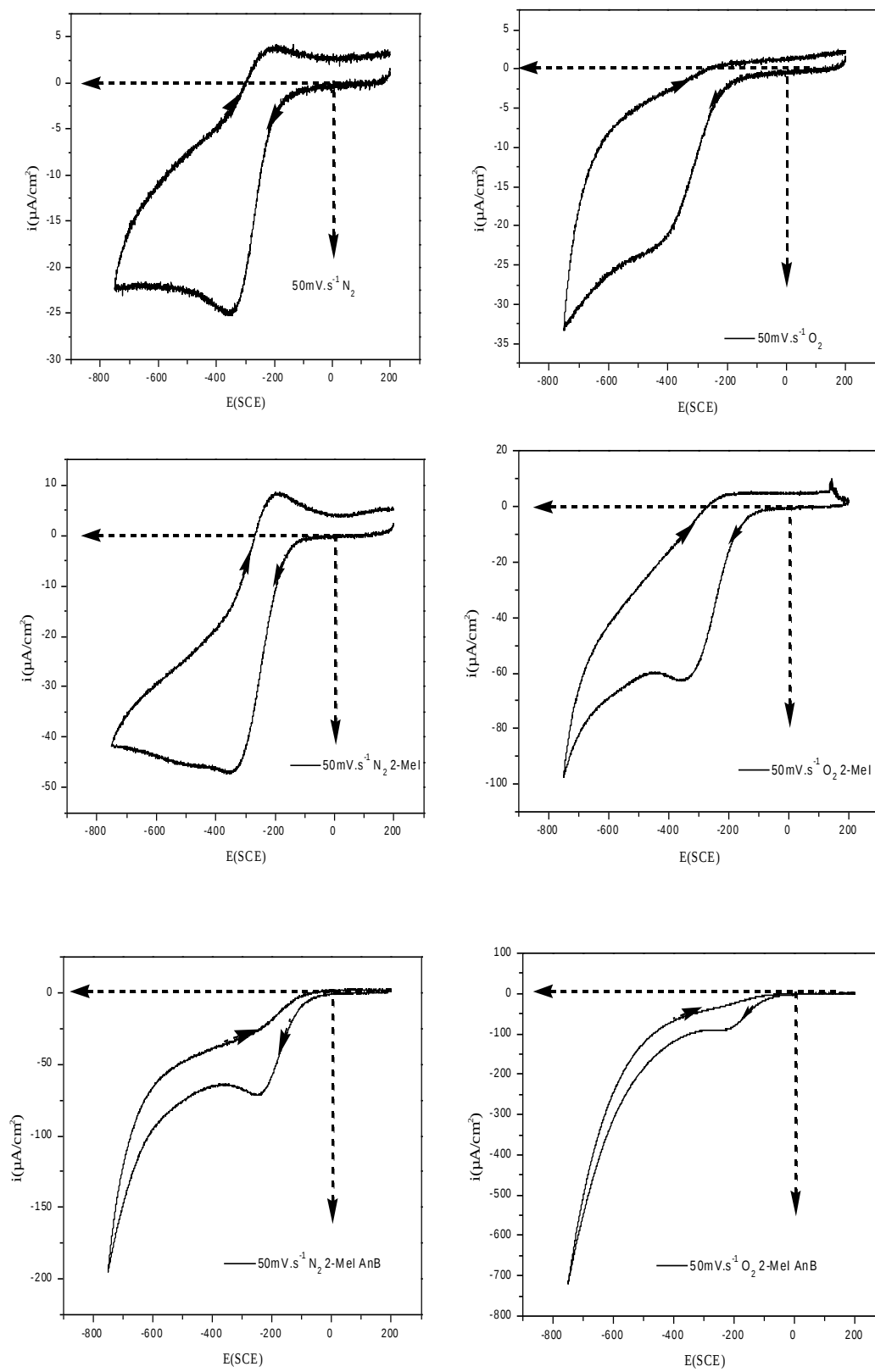


Courbes de voltampérométrie cyclique du
complexe **Mn[CH₃OSalen] Cl** réalisés à
différentes vitesses de balayage dans l'acétonitrile
et le tétraethyle ammonium perchlorate.









PUBLICATIONS



Contents lists available at ScienceDirect

Electrochemistry Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/elecom

Is the electrocatalytic epoxidation of stilbene isomers using manganese (III) tetradentate Schiff bases complexes stereoselective?

Ali Ourari^a, Lotfi Baameur^{a,b}, Mustayeen A. Khan^b, Gilles Bouet^{b,*}

^a Laboratoire d'Electrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR), Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université Ferhat Abbas, DZ-19000 Sétif, Algeria
^b Laboratoire SONAS, EA 921, IFR149 QUASAV, Faculté de Pharmacie, 16 Boulevard Daviers, F-49045 Angers Cedex 01, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 July 2008

Received in revised form 25 August 2008

Accepted 28 August 2008

Available online 12 September 2008

Keywords:

Electrocatalysis

Manganese complexes

Olefins epoxidation

Molecular oxygen

Biomimetic catalysis

ABSTRACT

Three manganese (III) complexes were obtained with H₂Salen derivatives and used as catalysts in the epoxidation reactions of *E*- and *Z*-stilbene isomers. The preparative electrolyses were carried out at 25 °C in acetonitrile solution containing 0.1 M TBAP, 10^{−3} M complex, 10^{−2} M 2-methylimidazole and 0.1 M benzoic anhydride plus stilbene as substrate. Our results showed clearly that *E*-stilbene was totally converted to *Z*-stilbene oxide whereas *Z*-stilbene leads to a mixture in which the benzaldehyde was the major by-product. In our experimental conditions, the turnovers recorded for different experiments were located in the 3.7–6.6 range.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Epoxidation with synthetic metal Schiff bases complexes and porphyrins models of cytochrome P-450 is a topic of continuing research interest. According to Bedioui et al. [1], the high valent oxo-metal ([P-450-Fe(V)=O]⁺) which is suggested to be the active olefin oxidant, was generated using various ways: (i) direct oxygen atom transfer agents such as PhIO, H₂O₂, ClO[−], ROOH, KHSO₅, ClO₂[−], RCO₃H and R₃NO; (ii) reduced dioxygen species and with dioxygen plus reductant. The second pathway is especially interesting from the viewpoints of biomimesis and practical utilisation of molecular oxygen. The electroassisted formation of the oxo species requires the enzyme model plus molecular oxygen, an activator and one or two axial ligands. The use of electrochemical control techniques combined with metal complex catalysts can supply reducing equivalents in a more easily adjustable manner than in the case of a reaction mixture containing chemical reductants [1–3].

H₂Salen, as a ligand (Fig. 1), has the characteristics to be readily subject to systematic modification of its electronic and steric properties. Mainly, the substituents X in *para* positions modify the redox properties of metal–salen complexes. In addition, their steric properties seemed to depend on the bridge between the symmetrical moieties of the molecule [4].

The mechanism of the epoxidation reaction by Mn(III)–salen complexes is analogous to the cytochrome P-450 catalytic system. The more important steps are the binding of O₂ after the electrochemical reduction of the Mn(III)–peroxo species by a one electron process, followed by the transfer of a second electron to give a species described as a Mn(III)–peroxo complex (Fig. 2). The three steps involved in the O₂ activation process represent a typical ECE reaction sequence. A key step in this case is the subsequent cleavage of the O–O bond by an electrophilic activator like benzoic anhydride.

The reactivity of high valent manganese compounds with olefins has been extensively studied and was typically generated [5]. We report here the “unusual” reactivity of Mn(III)–salen complexes. The oxidation of *E*-stilbene lead only to the *Z*-stilbene oxide showing a complete configuration inversion. In addition, the oxidation of *Z*-stilbene gave mainly *Z*-stilbene oxide with traces of *E*-stilbene oxide. As far as we know, this behaviour has never been reported in literature.

2. Experimental

2.1. Chemicals

Salicylaldehyde, 5-chlorosalicylaldehyde, 5-methoxysalicylaldehyde, 1,2-diaminoethane, Mn(C₂H₃O₂)₂ · 4H₂O, MnCl₂ · 4H₂O, tetraethylammonium perchlorate (TEAP), *Z*-stilbene, *E*-stilbene, *Z*-stilbene oxide, *E*-stilbene oxide, benzaldehyde, benzoic anhydride, 2-methyl-imidazole (2-Mel), anhydrous EtOH and CH₃CN were purchased from Alfa Aesar and used as received.

* Corresponding author. Tel.: +33 2 41 22 66 00; fax: +33 2 41 22 66 34.
E-mail address: gilles.bouet@univ-angers.fr (G. Bouet).

organic compounds



Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

2-[[2-[(2-Hydroxy-5-methoxybenzylidene)amino]ethyl]imino)methyl]-4-methoxyphenol

Ali Ourari,^a Lotfi Baameur,^a Sofiane Bouacida^{b*} and Kamel Ouari^a

^aLaboratoire d'Electrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR), Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université Farhat Abbas, Sétif 19000, Algeria, and ^bUnité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Université Mentouri-Constantine, 25000 Algeria
Correspondence e-mail: bouacida_sofiane@yahoo.fr

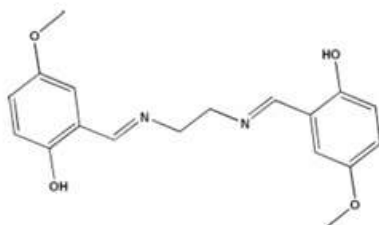
Received 23 April 2012; accepted 24 April 2012

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 295$ K; mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.002$ Å; R factor = 0.054; wR factor = 0.167; data-to-parameter ratio = 15.0.

The asymmetric unit of the title compound, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$, contains one-half molecule with an inversion center located at the centroid of the molecule. In the crystal, molecules are linked by $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ interactions, forming layers parallel to (101). An intramolecular $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ hydrogen bond also occurs.

Related literature

For the synthesis of similar compounds see: Srinivasan *et al.* (1986); Moutet & Ourari (1997); Ourari *et al.* (2008).



Experimental

Crystal data

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$
 $M_r = 328.36$
Monoclinic, $P2_1/c$
 $a = 15.0040$ (12) Å
 $b = 5.9722$ (3) Å
 $c = 9.3128$ (8) Å
 $\beta = 92.001$ (3)°

$V = 833.98$ (11) Å³
 $Z = 2$
Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 0.09$ mm⁻¹
 $T = 295$ K
 $0.50 \times 0.23 \times 0.19$ mm

Data collection

Nonius KappaCCD diffractometer
3001 measured reflections
1664 independent reflections
1097 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.021$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.054$
 $wR(F^2) = 0.167$
 $S = 1.05$
1664 reflections
111 parameters
H-atom parameters constrained
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.23$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.16$ e Å⁻³

Table 1

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

Cg is the centroid of the C4-C9 ring.

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
$\text{O5}-\text{H5} \cdots \text{N2}$	0.82	1.85	2.5844 (18)	148
$\text{C10}-\text{H10C} \cdots \text{Cg}^i$	0.96	2.64	3.521 (2)	152

Symmetry code: (i) $x, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$.

Data collection: *COLLECT* (Nonius, 1998); cell refinement: *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); data reduction: *DENZO* (Otwinowski & Minor 1997) and *SCALEPACK*; program(s) used to solve structure: *SIR2002* (Burla *et al.*, 2005); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 1997) and *DIAMOND* (Brandenburg & Berndt, 2001); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 1999).

The authors thank the Algerian Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique for financial support and Professor L. Ouahab (Laboratoire des Sciences Chimiques, Rennes1, France) for his valuable contribution and insightful discussions.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: BQ2353).

References

- Brandenburg, K. & Berndt, M. (2001). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Burla, M. C., Caliandro, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 381–388.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Moutet, J. C. & Ourari, A. (1997). *Electrochim. Acta*, **42**, 2525–2531.
- Nonius (1998). *COLLECT*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Part A, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Sweet, pp. 307–326. New York: Academic Press.
- Ourari, A., Baameur, L., Bouet, G. & Khan, A. M. (2008). *J. Electrochem. Commun.* **10**, 1736–1739.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst. A* **64**, 112–122.
- Srinivasan, K., Michaud, P. & Kochi, J. K. (1986). *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 2309–2320.

Abstract.

This work aims to investigate the oxidation by molecular oxygen of the two geometric isomers of stilbene involving Manganese (III) Schiff-base complexes as electro-catalysts. The ligands and their corresponding manganese (III) complexes were synthesized following literature procedures and characterized by different techniques such as Proton Nuclear Magnetic Resonance (^1H NMR) spectroscopy, Infrared Spectroscopy (IR), Ultraviolet-visible spectroscopy (UV), X-ray diffraction (XRD), High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) and Cyclic voltammetry (CV). Analysis of the reaction products revealed an unexpected complete inversion of the configuration E-stilbene during the oxygen-atom transfer process. This behavior, which is uncommon in the literature, requires further investigation considering factors such as the oxidation potentials of the stilbene isomers, the nature of the active oxidant, steric effects, axial ligand geometry, solvent effects, and substrate rearrangement tendencies.

Keywords: Olefin epoxidation, Manganese (III) Schiff-base complexes, Electro-catalysis, stilbene isomers.

Résumé.

Ce travail a pour objectif d'étudier l'oxydation par l'oxygène moléculaire des deux isomères géométriques du stilbène en utilisant des complexes de Manganèse(III) à bases de Schiff comme électro-catalyseurs. Les ligands ainsi que leurs complexes correspondants de Manganèse(III) ont été synthétisés selon des méthodes décrites dans la littérature, puis caractérisés par différentes techniques analytiques, notamment la résonance magnétique nucléaire du proton (^1H RMN), la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie ultraviolet-visible (UV), la diffraction des rayons (DRX), la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et la voltampérométrie cyclique (VC). L'analyse des produits réactionnels a révélé une inversion complète et inattendue de la configuration du E-stilbène au cours du mécanisme de transfert de l'atome d'oxygène. Ce comportement, rarement rapporté dans la littérature, nécessite des investigations approfondies prenant en considération plusieurs paramètres, tels que les potentiels d'oxydation des isomères du stilbène, la nature de l'oxydant actif, les effets stériques, la géométrie des ligands axiaux, l'influence du solvant ainsi que la tendance des substrats à subir des réarrangements.

Mots-clés: Époxydation des oléfines ; complexes de Manganèse(III) à bases de Schiff ; électrocatalyse ; isomères géométrique du stilbène.

ملخص :

يهدف هذا العمل إلى دراسة تفاعل أكسدة الايزوميرين الهندسيين للاستيلبان بالأوكسجين الجزيئي بوجود معقدات المنغنيز المشتقة من قواعد شيف كمحفزات كهروكيميائية و التي تم تحضيرها على مرحلتين. نحضر أولا قاعدة شيف رباعية المخلبيات (N_2O_2) باءضافة ثنائي أمين الايثيلين لمشتق ألدهيدي في الكحول الميثيلي او الايثيلي . يترك المزيج في درجة حرارة 60°C تحت الرج حتى الحصول على راسب أصفر اللون يتم فصله بالترشيح و تجفيفه و بلورته في مذيب مناسب. يتم في مرحلة ثانية تحضير معقد المنغنيز باءضافة محلول إيثيلي لأسيتات المنغنيز رباعي الهيدرات $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ إلى قاعدة شيف المحضرة سابقا . يترك المزيج تحت الرج و التسخين حتى الارتجاع في درجة حرارة 80°C . نحصل بعد مرور ساعة و نصف على راسب بني اللون يتم فصله بالترشيح و تجفيفه. تم تحديد البنى الجزيئية لقواعد شيف و معقدات المنغنيز المرافقة لها باستخدام تقنيات تحليلية مختلفة كمطيافية الرنين المغناطيسي (R.M.N) (^1H) , مطيافية الأشعة تحت الحمراء (I.R.), مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-vis) , حيود الأشعة السينية (D.R.X) , الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (H.P.L.C) و تقنية الفولتمترية الحلقية. بين تحليل نواتج تفاعل أكسدة الستيلبان تشكل ثلاث مركبات و هي أوكسيد الستيلبان (E) , أوكسيد الستيلبان (Z) و البنزلدهيد. كما تبين أن أكسدة الايزومير (Z) يؤدي إلى الأوكسيد المرافق مع المحافظة على الهندسة الفراغية اللايزومير. بينما يؤدي تفاعل أكسدة الايزومير (E) إلى انقلابها . يجدر بالذكر هنا أن هذه النتيجة لم يشر إليها في أي عمل بحثي ذو صلة بالموضوع. تحتاج هذه النتيجة إلى دراسة معمقة تأخذ بعين الاعتبار جملة من العوامل أهمها كموّن أكسدة الايزوميرين الهندسيين للاستيلبان , طبيعة المؤكسد , طبيعة المحلول المذيب و كذا الشكل الهندسي للرابط المحوري للمنغنيز .

الكلمات المفتاحية : أكسدة الألسانات , معقدات المنغنيز , قواعد شيف الرباعية المخالب , التحفيز الكهروكيميائي , أكسدة الستيلبان.