

REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

Mémoire Présenté en vue de l'Obtention du Diplôme de Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Intitulé :

*Effet électrocatalytique d'un complexe de manganèse base de
Schiff*

Présenté par :

MAKHLOUFI Boubakeur & MHAMDI Khaled

Soutenu le : 22/06/2023

Devant le jury:

<u>Président :</u>	Mr Farid TENNAH	MCB	Université de Bordj Bou Arréridj
<u>Encadreur :</u>	M ^{me} Meriem HAMPLA	MCB	Université de Bordj Bou Arréridj
<u>Co-encadreur :</u>	M ^{me} Moufida MERZOUGUI	MCB	Université de Bordj Bou Arreridj
<u>Examineur :</u>	M ^{me} Farida BOUNAB	MAA	Université de Bordj Bou Arréridj

Année Universitaire 2022/2023

Remerciements

Nous remercions **Dieu** tout puissant de nos avoir donné la santé et la
volontaire d'entamer et de terminer ce mémoire.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Recherche de
l'Université Ferhat Abbas à Sétif-1, sincères remerciements à Mr.
Kamal Ouari, directeur du laboratoire, pour sa bonne aide et son
soutien.

Nous tenons à exprimer nos reconnaissance de notre encadreur **M^{me}**
Meriem HAMLA et notre Co-encadreur **M^{me} MOUFIDA**
MERZOUGUI, pour avoir accepté notre encadrement et pour leur
soutien continu durant ce travail.

J'adresse également mes sincères remerciements au jury, **M^{me} Bounab**
Farida et **Mr Tennah Farid**, pour leur présence
et pour accepter juger ce travail.

Nous remercions également tous les collègues et les ingénieurs
du Laboratoire de Chimie Analytique de Université Mohamed El
Bachir El Ibrahimi.

Enfin, nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont
apporté leur soutien et leur aide, de près ou de loin.

Les Figures

Liste des figures		
Figure I.1.	Structure générale d'une base de Schiff	04
Figure I.2.	Réaction de formation d'une base de Schiff	05
Figure I.3.	Réaction générale de la formation d'un ligand base de Schiff symétrique	05
Figure I.4.	Structures générales des ligands base de Schiff non symétriques	06
Figure I.5.	Complexes de manganèse étudiés par les groupes de Jacobsen (A) et Katsuki (B)	09
Figure I.6.	Structure générales des ligands et des complexes de manganèse	09
Figure I.7.	<i>Structure du complexe de Manganèse non symétrique préparé par</i>	10
Figure I.8.	Structure générale des complexes de manganèse(III) de type salen	11
Figure II.1.	Montage à reflux utilisé pour la synthèse du ligand et du complexe de manganèse correspondant	14
Figure II.2.	Analyse des composés préparés par chromatographie sur couche mince	16
Figure II.3.	Appareil de mesure de la conductivité molaire des produits préparés	17
Figure II.4.	Principe d'un spectrophotomètre infrarouge	18
Figure II.5.	Principe d'un spectrophotomètre à double faisceau	19
Figure II.6.	Appareil d'analyse par Résonance magnétique nucléaire	20
Figure II.7.	Cellule électrochimique	21
Figure II.8.	Électrode de travail de carbone vitreux	22
Figure II.9.	Allure générale d'un voltampérogramme cyclique	24
Figure II.10.	principe d'une électrode à disque tournant et lignes de courant correspondant à la rotation	25
Figure III.1.	Réaction de synthèse du ligand base de Schiff H₂L	28
Figure III.2.	Réaction de synthèse du complexe de manganèse MnLCl	28
Figure III.3.	Spectres IR du ligand H₂L et du complexe MnLCl	30
Figure III.4.	Spectres UV-Vis du ligand H₂L et de complexe MnLCl dans le DMF	32
Figure III.5.	Structure proposée avec numérotation des protons du ligand H₂L	33
Figure III.6.	Spectre RMN ¹H (300MHz) de H₂L dans le CDCl₃	33

Les Figures

Figure III.7.	Spectre RMN ^1H (300MHz) des protons aromatiques du ligand H_2L dans le CDCl_3	34
Figure III.8.	Structure proposée avec numérotation du carbone du ligand H_2L	34
Figure III.9.	Spectre RMN ^{13}C (300MHz) du ligand H_2L dans le CDCl_3	35
Figure III.10.	Voltammogramme cyclique du ligand H_2L (10^{-3} M) dans DMF/ LiClO_4 (10^{-1} M), sous azote	36
Figure III.11.	Voltammogramme de complexe MnLCl (10^{-3} M) dans DMF/ LiClO_4 (10^{-1} M), sous azote	37
Figure III.12.	Voltammogramme cycliques de 10^{-3} M de MnLCl dans le DMF/ LiClO_4 (10^{-1} M) sous azote à différentes vitesses de balayage	38
Figure III.13.	Evolution des potentiels E_{pc} , ΔE de et $E_{1/2}$ du complexe MnLCl en fonction de la vitesse de balayage	39
Figure III.14.	Evolution du courant I_{pc} en fonction de la vitesse de balayage	39
Figure III.15.	Voltammogramme cycliques de 10^{-3}) dans le DMF/ LiClO_4 (10^{-1}) la vitesse 100 mV/s	40
Figure III.16.	Voltampérogrammes linéaires de MnLCl dans DMF/ LiClO_4 , sous N_2 ; $v = 20$ mV/s ; VC (diam 3 mm) à différentes vitesses de rotation.	42
Figure III.17.	Evolution des courants cathodiques I_{pc} des complexes de manganèse en fonction des vitesses de balayage, sous N_2	42
Figure III.18.	Voltampérogrammes linéaire de MnLCl dans DMF/ LiClO_4 , sous O_2 ; $v = 20$ mV/s (A), évolution des courants cathodiques I_{lim} MnLCl en fonction des $\omega^{1/2}$, sous O_2 (B)	43

Les tableaux

	Liste des tableaux	
Tableau III.1.	Caractéristiques physiques et chimiques du ligand et des complexes métalliques.	29
Tableau III.2.	Paramètres électrochimiques du complexe de manganèse MnLCl	38
Tableau III.3.	Valeurs des coefficients de diffusion sous N_2 et sous O_2	44
Tableau III.4.	Valeurs des coefficients de diffusion et des épaisseurs des couches de diffusion pour les complexes étudiés sous N_2 .	44
Tableau III.5.	Valeurs des coefficients de diffusion et des épaisseurs des couches de diffusion pour les complexes étudiés sous O_2 .	45

Liste d'abréviations

Abréviations

OMS	Organisation mondiale de la Santé
IOM	l'Organisation internationale pour les migrations
DRX	Diffraction des Rayons X
OVHC	Oxydation en voie humide (catalytique)
E	Potentiel
V/ECS	volte/ Électrode au calomel saturé
ECS	Électrode au calomel saturé
ΔE_p	Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}
SOD	Superoxyde dismutase
DMF	Diméthyleformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
CH_2Cl_2	Dichlorométhane
$CDCl_3$	Chloroforme deutéré
TMS	Tétraméthylsilane
H_2L	Ligand Base de Schiff
CV	Voltamétrie cyclique
UV-Vis	Spectroscopie ultraviolet-visible
IR	Spectroscopie infrarouge
RMN 1H	Résonance Magnétique Nucléaire du proton
RMN ^{13}C	Résonance Magnétique Nucléaire du carbone
CCM	Chromatographie sur couche mince
R_f	rapport frontal
Ohm	l'unité SI pour la résistance électrique
MHz	Unité de mesure de la fréquence, valant un million de hertz.
Ppm	Partie par million
I_{pa}, I_{pc}	Courants de pic anodique et cathodique
E_{pa}, E_{pc}	Potentiels de pic anodique et cathodique
$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$	Potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques
K	Constant de la réaction (constante de vitesse de la réaction)
E	Coefficient d'absorption molaire
A	Absorbance du produit

INTRODUCTION GÉNÉRALE



Introduction générale

La chimie des complexes a fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi elles, celle concernant la complexation des ions métalliques par des molécules organiques, tels que les bases de Schiff [1].

La synthèse organique a connu un grand essor ces dernières années grâce à la modification des techniques de synthèse classiques et l'utilisation de nouveaux milieux réactionnels, de nouveaux catalyseurs et solvants, et surtout ces réactions sont devenues plus performantes et moins coûteuses. Dans ce contexte, le développement de procédés simples, efficaces, et de mise en œuvre facile pour la préparation des ligands base de Schiff représente un grand challenge de la chimie moderne [2-3].

Les bases de Schiff sont des composés renfermant du groupe fonctionnel imine ou azométhine ($-C=N-$). Ce sont les produits de condensation d'amines primaires avec des composés carbonylés qui ont été décrits pour la première fois par Hugo Schiff [4]. Ces ligands, peuvent se présenter sous forme de différents types ayant des sites coordinats de nature variée et se définissent comme un ensemble de produits chimiques comportant un ou plusieurs groupements imines. Ils sont largement utilisés en médecine pour le traitement de plusieurs maladies et en industrie dans la lutte contre la corrosion [5-7].

Le manganèse joue un rôle considérable dans la constitution de certaines métallo-enzymes dont la plus importante est la superoxyde dismutase (SOD) qui est une métalloprotéine avec une activité enzymatique : elle protège la cellule contre le superoxyde, en catalysant sa dismutation en dioxygène et peroxyde d'hydrogène. Cette enzyme constitue une partie importante du système de défense contre les radicaux libres [8].

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés de développer la synthèse d'un complexe de manganèse à partir d'un ligand base de Schiff symétrique de type N_2O_2 , préparé par condensation de la diaminoéthane sur l'hydroxy-naphthaldéhyde.

L'objectif principal de cette étude est l'élaboration d'une structure afin d'augmenter l'effet catalytique des réactions vis-à-vis de l'oxydation de substrats organiques, le choix du manganèse utilisé dans la métallation du ligand repose sur son comportement électrochimique afin d'apprécier le degré de réversibilité et le mode de transfert de charge.

Introduction générale

Le travail présenté dans ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

- ❖ Le 1^{er} chapitre est consacré à une recherche bibliographique sur les ligands base de Schiff, leurs complexes de manganèse correspondants ainsi que les différentes applications biologiques.
- ❖ Le 2^{ème} chapitre présente une approche sur les techniques expérimentales utilisées pour la synthèse et la caractérisation du ligand H₂L et du complexe de manganèse correspondant.
- ❖ Le 3^{ème} chapitre décrit les résultats de la synthèse, de la caractérisation et l'identification des structures proposées du ligand et du complexe de manganèse étudiés ainsi l'investigation du comportement électrochimique sur électrode de carbone vitreux en milieu organique (DMF) sous atmosphère inerte (N₂) puis en milieu aérobic (O₂) dans le but d'apprécier les courants catalytiques et d'établir l'interaction de ce complexe avec l'oxygène moléculaire.

Les conclusions nécessaires de ce travail et les perspectives envisagées sont fournies en conclusion générale.

Références bibliographiques

[01] J. Yuan, L. Pei, J. Song, H. Kou, *Inorg. Chim. Acta* 479 (2018) 254.

[02] M. Merzougui, K. Ouari, J. Weiss, *J. Mol. Struct.* 1120 (2016) 239.

[03] K. Ouari, M. Merzougui, L. Karmazin, *Acta Cryst.* E71 (2015) 1010.

[04] H. Schiff; *Ann. Chim (Paris)*, 131 (1864) 118.

[05] T. Rosu, E. Pahontu, D. Ilies, R. Georgescu, M. Mocanu, M. Leabu, S. Shova, A. Gulea, *Eur. J. Med. Chem.* 53 (2012) 380.

[06] M. Proetto, W. Liu, A. Hagenbach, U. Abram, R. Gust, *Eur. J. Med. Chem.* 53 (2012) 168.

[07] K. Mallaiya, R. Subramaniam, S. S. Srikandana, S. Gowria, N. Rajasekaranb, A. Selvaraj, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 3857.

[08] C. Bull, E.C. Neiderhoffer, T. Yoshida, J.A. Fee, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 4069.

*Chapitre I. Aperçu
bibliographique*



I.1. Introduction

Les bases de Schiff sont des composés de formule générale $RR'C=NR''$ sachant que R peut être un groupe alkyle ou aryle. Egalement R' peut être un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou aryle. Quant à R'', il peut être soit une série aliphatique ou une série aromatique [1].

Les bases de Schiff sont structurellement d'une très grande variété ce qui leur offre une multitude d'applications notamment dans la chimie en analyse, en catalyse, et dans la biologie comme agents antibactériens, antifongiques et anticancéreux. Notons à cet effet, que la versatilité structurale de ces composés est à l'origine de ces diverses applications, par exemple, à ce niveau on peut évoquer l'usage de ces composés en chimie de coordination ou le nombre de dents devient un sujet d'une grande attractivité du fait qu'il est possible de rencontrer des bases de Schiff ayant une à plusieurs dents et différemment substitués comme nous allons le constater ultérieurement [2].

Dans ce chapitre, nous allons représenter un aperçu bibliographique sur les ligands bases de Schiff ainsi que leurs complexes de métaux de manganèse pour d'éventuelles applications.

I.2. Ligands base de Schiff

I. 2. 1. Généralités sur les bases de Schiff

I.2.1.1. Définition

Les bases de Schiff portent réellement le nom de leur inventeur Hugo Schiff (1834-1915) qui fut le premier chimiste à synthétiser ce type de composés en 1864 [3].

Le mot Ligand vient du verbe latin "ligare" qui veut dire lier, donc les ligands base de Schiff sont des composés ayant toujours un doublet libre d'électrons porté par l'atome d'azote qui lui confère un caractère nucléophile très fort, permet d'attaquer facilement les centres actifs de faibles densité électronique tels que l'atome de carbone du groupement carbonyle et les ions des métaux de transitions , Ainsi notons que ces électrons de ces métaux de transition occupent l'orbital vide (d) en donnant un type de liaison connu sous le nom de liaison de coordination.

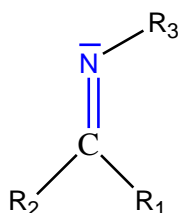


Figure I.1. Structure générale d'une base de Schiff.

I.2.1.2. Mécanisme réactionnel

La réaction de synthèse des bases de Schiff est souvent caractérisée par la présence des molécules d'eau qui pourraient conduire à une réaction réversible (hydrolyse). Cette réaction est réalisée habituellement dans un milieu alcoolique ou parfois à reflux

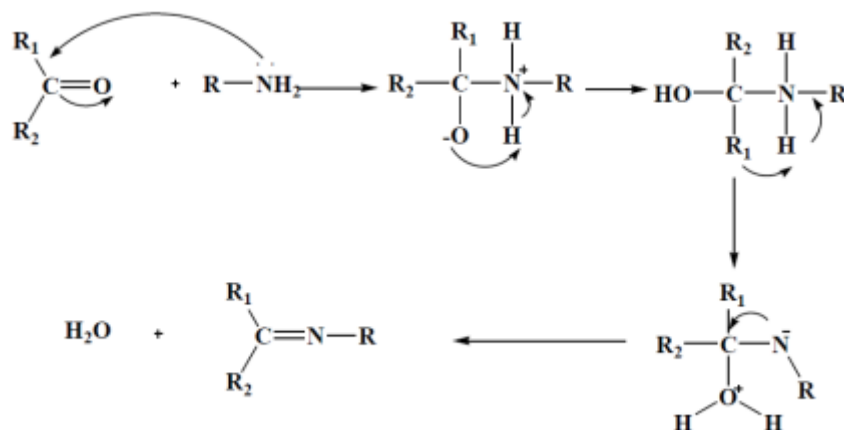


Figure I.2. Réaction de formation d'une base de Schiff [4].

I.2.1.3. Classification

a) Bases de Schiff symétriques

Les ligands symétriques sont essentiellement ceux qui sont obtenus par la condensation d'amines symétriques sur deux molécules identiques du composé carbonyle [5]. A cet effet, on peut noter que les premières séries de ligands base de Schiff, présentent quatre dents notées « N₂O₂ ». Le développement de ce thème de recherche était tellement fertile qu'il ait généré une énorme masse de travaux de recherche. Dans ce cas, des ligands diversement substitués à différents niveau du ligand H₂-salen. (i) la substitution sur le pont reliant les deux entités salicylaldéhyde ou éventuellement le type de diamine utilisée. (ii) la substitution sur les dérivés salicylaldéhyde peut être également envisagée.

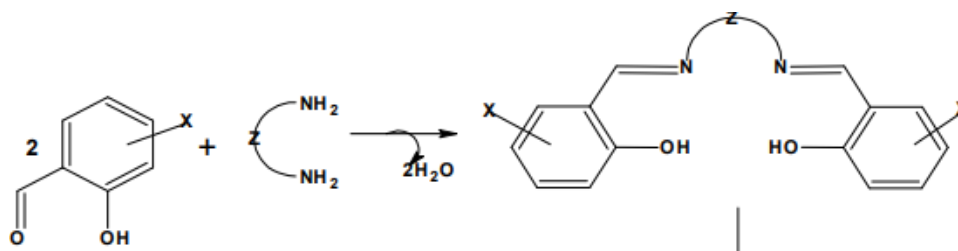


Figure I.3 : Réaction générale de la formation d'un ligand base de Schiff symétrique [6].

b) Bases de Schiff non symétriques

Les ligands base de Schiff non symétriques ont attiré l'attention de nombreux chercheurs dans le monde au cours de ces dernières années et ce, à cause de leurs multiples applications dans plusieurs domaines tels que la biologie, la catalyse et électrocatalyse. La non symétrie de ces composés peut être approchée de deux manières générant deux catégories de composés ; celle des complexes bases de Schiff asymétriques (munis d'un ou de plusieurs carbones asymétriques [7]) et celle des complexes bases de Schiff non symétriques (présentant une dissymétrie structurale) [8].

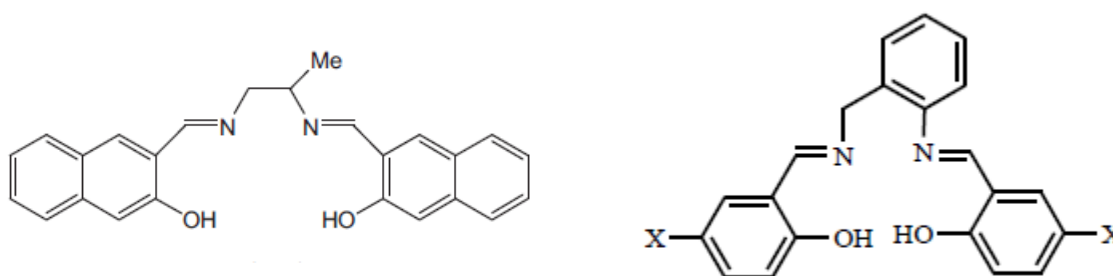


Figure I.4. Structures générales des ligands base de Schiff non symétriques [7-8].

1.2.2. Propriétés spectroscopiques des ligands base de Schiff

Les bases de Schiff sont facilement caractérisées par infrarouge, par la fréquence de vibration du groupe azométhine (C=N) comprise entre 1600 et 1680 cm^{-1} selon la nature des différents substituents sur les atomes du carbone et d'azote. Cette propriété fait de la spectroscopie infrarouge une technique de choix pour la caractérisation de ce groupement. La coordination avec les ions métalliques conduit souvent à un léger déplacement de la bande C=N allant de 10 à 15 cm^{-1} vers les basses fréquences par rapport à l'état libre [9-10].

La fréquence de vibration du groupe (C-O) est aussi importante dans la caractérisation des bases de Schiff contenant un atome d'oxygène. A l'état libre du ligand cette bande se situe dans l'intervalle 1235-1360 cm^{-1} . Elle pourrait également subir un faible déplacement suite à une réaction de complexation [9-10].

La fréquence d'élongation du groupement phénolique (O-H) présente dans les bases de Schiff dérivées des salicylaldéhyde, apparaît souvent aux alentours de 3400 cm^{-1} .

L'analyse par spectrophotométrie UV-visible des composés contenant un chromophore imine non conjugué fournit des spectres de bandes d'absorption attribuées aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ dans l'intervalle 300–400 nm [9-10].

La RMN du proton H^1 est aussi un moyen puissant pour l'élucidation des caractéristiques structurales des bases de Schiff en solution, particulièrement pour l'identification de la structure proposée des composés préparés [9].

I.2.3. Applications des ligands base de Schiff

Les ligands base de Schiff sont largement exploités dans différents domaines, parmi lesquels on cite les utilisations en biologie, en industrie

1.2.3.1. En biologie

L'importance des ligands base de Schiff réside dans leur utilisation en biologie comme agent ayant des activités antibactérienne, antifongique, anti tuberculose, anticancéreuses dans ce contexte on peut citer les travaux de l'équipe de Sonmez qui ont préparé un nouveau ligand base de Schiff symétrique afin d'évaluer ses activités biologiques. Ce ligand a montré une activité antibactérienne importante contre les souches bactériennes *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *S. aureus* ATCC 25923, *Bacillus cereus* ATCC 7064 and *Micrococcus luteus* ATCC 9345), *B. Escherichia coli* ATCC 4230), *Candida albicans* ATCC 14053, *Candida krusei* ATCC 6258 et *Candida parapsilosis* ATCC 22019) [11].

1.2.3.2. En industrie

Les bases de Schiff jouent un rôle important dans la chimie analytique et industrielle, comme inhibiteurs de corrosion des matériaux [12]. Etant le matériau majeur dans l'industrie, la protection de l'acier contre la corrosion a suscité beaucoup d'intérêt, et malgré la plupart des aciers sont généralement stables dans les milieux neutres et alcalins, les milieux acides sont largement utilisés. En raison de l'agression des solutions acides, les inhibiteurs de corrosion sont couramment utilisés pour réduire l'attaque corrosive des matériaux métalliques, divers types d'inhibiteurs spécifiques aux milieux acides ont été publiés. La plupart de ces inhibiteurs sont des composés organiques contenant des hétéroatomes; tels que l'azote, le soufre et l'oxygène.

I.3. Complexes de manganèse issus des ligands base de Schiff

I.3.1. Généralités sur le manganèse

Le manganèse est un métal de transition gris-blanc du groupe VIIB. Le ^{55}Mn est le seul isotope stable et représente la majorité du manganèse naturel. Le métal et ses ions les plus communs sont paramagnétiques.

Le manganèse existe sous des formes organiques et inorganiques qui présentent des caractéristiques physico-chimiques différentes. Le manganèse est le 11^e métal par ordre d'abondance dans la croûte terrestre, dont il constitue 0,1 %. Il est présent à une teneur de 2 à 15 % dans les roches magmatiques et métamorphiques et de 8 % dans les roches sédimentaires. Il n'est pas trouvé naturellement sous sa forme élémentaire, mais il peut exister sous différents états d'oxydation dont les plus courants sont +2 et +4 suivis par +7, +3 et +6.

Le manganèse entre dans la composition de plus de cent minéraux, les principaux sont la pyrolusite (MnO_2), le psilomélane (oxyde hydraté), l'hausmannite (Mn_3O_4), la rhodochrosite (MnCO_3) et la rhodonite (silicate de manganèse). Le dioxyde est le composé de manganèse le plus répandu dans la nature et la pyrolusite constitue le principal minerai du métal.

Le manganèse est un élément essentiel pour un grand nombre d'organismes, y compris l'homme, et il est présent dans de nombreux aliments. C'est un oligo-élément qui joue un rôle indispensable dans l'activation de certaines enzymes. Chez l'homme, il participe activement au métabolisme des sucres (équilibre glycémique) et à la synthèse des lipides, en particulier du cholestérol. Il participe aussi à la formation du squelette et du tissu conjonctif (tissu de soutien de l'organisme), il est également nécessaire pour une bonne structuration osseuse [13].

Les plantes et les légumes ont aussi besoin de manganèse. Une carence conduit à une diminution de la concentration en chlorophylle, nuisant de ce fait au développement par photosynthèse [14].

1.3.2. Complexes de manganèse base de Schiff

Les ligands base de Schiff, notamment les tétradentates N_2O_2 , constituent une classe fondamentale en chimie de coordination, connue depuis 1933 [5]. Ces bases possèdent deux unités salicylidènes ou de ces dérivés, reliées par un espaceur variable linéaire ou aromatique. Ces ligands sont capables de complexer de nombreux métaux via les deux atomes d'azote d'imines et les deux oxygènes des phénols déprotonés N_2O_2 . Au cours des dernières décennies, le nombre de travaux développant les complexes de manganèse issus des ligands base de Schiff de type N_2O_2 a accru d'une manière exponentielle.

L'intérêt porté à ces composés s'est intensifié dans les années 1990 lorsque les groupes de Jacobsen et Katsuki ont montré que l'époxydation d'alcènes pouvait être catalysée par les complexes de manganèse [15-18] représentés par la figure I.5 suivante.

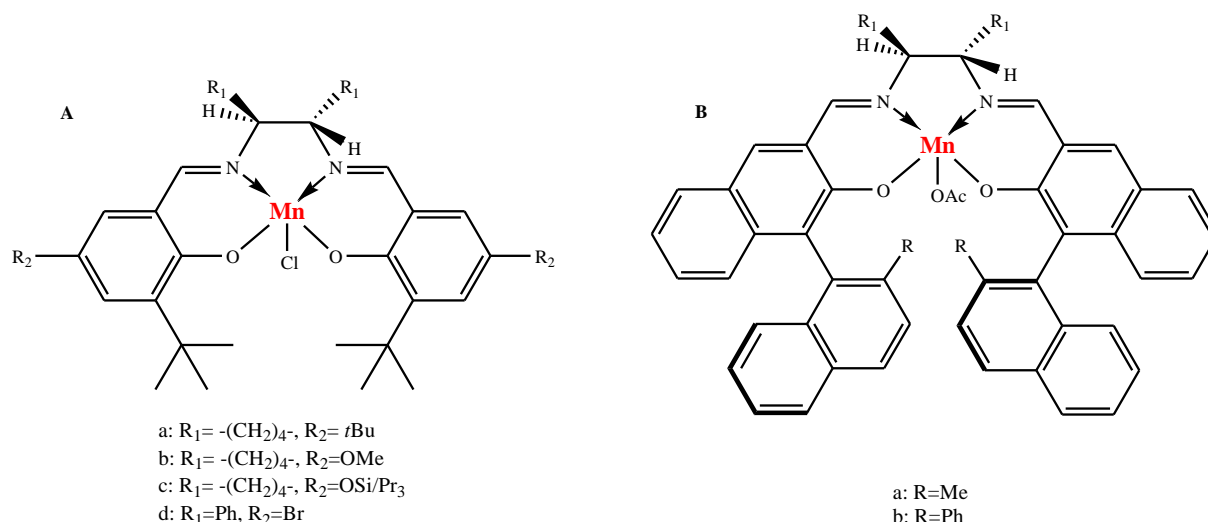


Figure I. 5. Complexes de manganèse étudiés par les groupes de Jacobsen (A) [14, 15] et Katsuki (B) [17].

1.3.3. Classification des complexes de manganèse base de Schiff

Les complexes base de Schiff peuvent être classés selon deux catégories : symétriques et non symétriques

1.3.3.1. Complexes de manganèse-base de Schiff symétriques

Les complexes symétriques sont essentiellement ceux qui sont obtenus par la condensation d'amines symétriques sur deux molécules identiques du composé carbonylé. Le développement de ce thème de recherche était tellement fertile qu'il ait généré une énorme masse de complexes diversement substitués. La substitution se fait ou bien sur le pont reliant les deux entités salicylaldéhyde, éventuellement le type de diamine utilisé, ou bien sur les dérivés salicylaldéhyde. La figure I.6 suivante représente les structures générales des ligands et des complexes de complexes de manganèse base de Schiff symétriques préparés par l'équipe de Maneiro et coll. sont représentés dans la réaction ci-dessous.

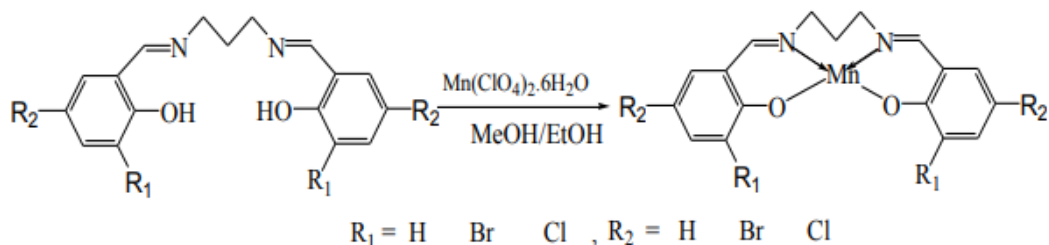


Figure I.6. Structure générales des ligands et des complexes de manganèse symétriques [19].

1.3.3.2. Complexes de manganèse-base de Schiff non symétriques

Les complexes à ligands base de Schiff non symétriques ont attiré l'attention de nombreux chercheurs dans le monde au cours de ces dernières années et ce, à cause de leurs multiples applications dans plusieurs domaines biologie, analyse, catalyse et électro-catalyse. La non symétrie de ces composés peut être approchée de deux manières générant deux catégories de composés; celle des complexes à ligands salen asymétriques (munis d'un ou de plusieurs carbones asymétriques) et celle des complexes à ligands salen non symétriques (présentant une dissymétrie structurale).

Un nouveau complexe de manganèse [Mn III(salabza)(μ -1,3-N₃)] a été synthétisé par Amirnasr et coll. à partir d'un ligand de type base de Schiff non symétrique [20]. Le complexe, renferme deux groupements azide sur le manganèse, est caractérisé aux moyens de la Diffraction RX et électrochimique. La structure générale de ce complexe est illustrée par la figure I.7 suivante :

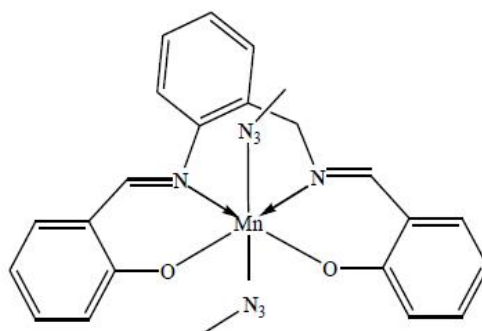


Figure I.7 : Structure du complexe de Manganèse non symétrique [20].

1.3.4. Application des complexes de manganèse base de Schiff

1.3.4.1. En biologie

L'utilisation des complexes de manganèse à ligands base de Schiff dans le domaine de biologie a connu une croissance considérable durant les dernières années. Ce type de composés présentent des activités antimicrobiennes positives contre différentes souches bactériennes comme *B. simplex*, *P. putida* et *E. acetylicum* [21].

1.3.4.2. En catalyse

La catalyse par les complexes de métaux de transition est une méthode très efficace pour l'oxydation de substrats organiques. La combinaison d'un oxydant vert comme H_2O_2 , avec une quantité catalytique d'un métal relativement non toxique et plus efficace comme le manganèse a donné naissance à des systèmes catalytiques très sélectifs pour accélérer plusieurs types de réactions, y compris l'époxydation des alcènes. Dans ce contexte, Ourari et coll. [22] ont publié en 2008, une étude sur l'époxydation électrocatalytique des isomères E et Z de stilbene en présence de trois complexes de manganèse (III) issus des ligands bases de Schiff symétriques de type salen. La formule générale de ces complexes est donnée ci-dessus.

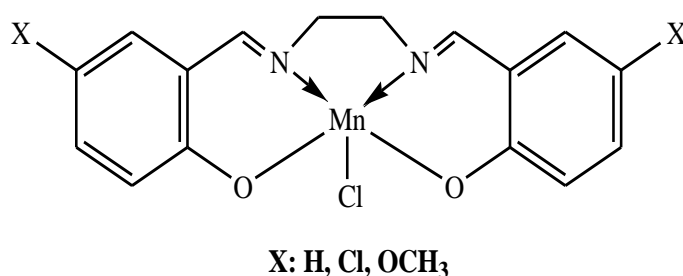


Figure I. 8. Structure générale des complexes de manganèse(III) de type salen [22].

Ces complexes de manganèse sont montrés des systèmes catalytiques efficaces dans la réaction d'oxydation des substrats considérés.

I.5. Conclusion

Au cours de cette étude bibliographique nous avons montré l'importance et l'intérêt des ligands bases de Schiff symétriques et non symétriques ainsi de leurs complexes de manganèse correspondants. Les objectifs de ce travail est de préparer un complexe de manganèse, à partir d'un ligand base de Schiff tétradentate symétrique de les caractériser par plusieurs méthodes spectrales et électrochimiques.

Références bibliographiques

- [01] Greig, L. M.; Philp, D. *Chem. Soc. Rev.*, 30: 287, **2001**.
- [02] Garnovskii, A. D.; Nivorozhkin, A. L.; Minkin, V. I. *Coord. Chem. Rev.* 126, **1993**.
- [03] Schiff, H. Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: eine neue Reihe organischer Basen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 131-1, 118, **1864**.
- [04] *J. Mar. Chim. Heterocycl.* 19-4, 16, **2020**.
- [05] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübbe, T. Tsumaki, *Liebigs Ann. Chem.*, **503** (1933) 84-130.
- [06] V. Tahmasebi, G. Grivani, G. Bruno, *Journal of Molecular Structure*, 1123 **2016** 367-374.
- [07] E. Gungor, H. Kara, *Spectrochim. Acta Part A* 82 (2011) 217.
- [08] M. Asadi, Z. Asadi, N. Savaripoor, M. Dusek, V. Eigner, M. Ranjkesh Shorkaei, M. Sedaghat, *Spectrochimica Acta Part A*, **136** (2015) 625.
- [09] S. Dekar, M. Merzougui, J. Weiss, K. Ouari, *Journal of Molecular Structure*, 1261 **2022** 132888.
- [10] M. Merzougui, K. Ouari, J. Weiss, *J. Mol. Struct.* 1120 (2016) 239.
- [11] M. Sonmez, M. Celebi, I. Berber, *Eur. J. Med. Chem.* 45 (2010) 1935.
- [12] K. C. Emregul, E. Duzgun, O. Atakol, *Corrosion Science* 48 (2006) 3243.
- [13] Institut national de l'environnement industriel et des risques, manganese et ses principaux composés, verneuil-en-halatte : ineris - 181229 - 1983895 - v1.0, **25/03/2020**.
- [14] Ineris Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (2003), Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Manganèse et ses dérivés, Dernière mise à jour le 6 juillet **2012**.
- [15] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990), 2801-2803.
- [16] E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 7063-7064.
- [17] N. Hosoya, A. Hatayama, R. Irie, H. Sasaki, T. Katsuki, *Tetrahedron*, **50** (1994) 4311.
- [18] B. D. Brandes, E. R. Jacobsen, *Tetrahedron Lett.*, **36** (1995) 5123.
- [19] M. Maneiro, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. Gonzalez, J. Sanmartin, J. C. Garcia-Montegudo, R. G. Pritchard, A. M. Tyryshkin, *Polyhedron*, **20** (2001) 711.
- [20] M. Amirnasr, M. Bagheri, K. Mereiter, *C. R. Chimie*, **16** (2013) 1091.
- [21] G. G. Mohamed, M. M. Omar, A. A. Ibrahim, *Spectrochim. Acta Part A* 75 (2010) 678.
- [22] A. Ourari, L. Baameur, M. A. Khan, G. Bouet, *Electrochem. Commun.*, **10** (2008) 1736.

*Chapitre II : Méthodes
d'analyse et conditions
expérimentales*

II.1. Introduction

Le travail décrit ci-après a pour but essentiel de faire la synthèse de complexe manganèse, la formation de ce complexe nécessite la synthèse d'un ligand base de Schiff tétradentate symétrique, ensuite nous étudierons les propriétés physico-chimiques et la caractérisation du ligand base de Schiff ainsi que le complexe correspondant.

Les analyses des produits préparés, sont essentielles à la pratique des synthèses. Pour ce faire, il existe deux étapes importantes, la première étape consiste à assurer le suivi des réactions, c'est le rôle de la chromatographie sur couche mince CCM, la deuxième étape est la caractérisation des produits par différentes méthodes analytiques et spectroscopiques.

II. 2. Produits et Appareillage

II.2.1. Réactifs et solvant

Les produits utilisés pour la synthèse du ligand base de Schiff et du complexe de manganèse sont :

- ❖ Ethylène diamine
- ❖ 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde
- ❖ Chlorure de manganèse $MnCl_3$

Nous avons utilisé aussi la série de solvants donnés ci-après :

- ❖ Méthanol CH_3OH ,
- ❖ Ethanol C_2H_5OH
- ❖ Dichlorométhane DCM,
- ❖ Ether di-éthylique,
- ❖ Diméthyleformamide DMF

II.2.2. Montage de synthèse des composés (Chauffage à reflux)

Le chauffage à reflux est un montage courant en chimie organique. Les réactions en chimie organique sont souvent lentes, ainsi le reflux sert à activer thermiquement une réaction chimique. La température est un facteur cinétique, elle permet d'augmenter la vitesse de la transformation. Le reflux empêche la perte de réactif ou de produit par recondensation des vapeurs. Dans le ballon, du fait de l'augmentation de la température, certaines espèces chimiques s'évaporent. Ces espèces chimiques montent alors dans le réfrigérant à boules. De l'eau froide s'écoule en permanence dans ce réfrigérant. Ainsi au contact des parois, les vapeurs

refroidissent et se condensent sous forme de gouttelettes qui finissent par retomber dans le ballon.

La réaction chimique se fait alors à température constante, voisine de celle d'ébullition du solvant. Fermer le ballon pourrait également éviter de perdre de la matière, mais il y aurait dans ce cas un risque important de surpression. Le montage à reflux étant ouvert à son extrémité supérieure, il permet de travailler à pression constante (la pression atmosphérique) [21].

Le schéma suivant représente le montage à reflux utilisé pour la préparation du ligand base de Schiff et du complexe de manganèse.

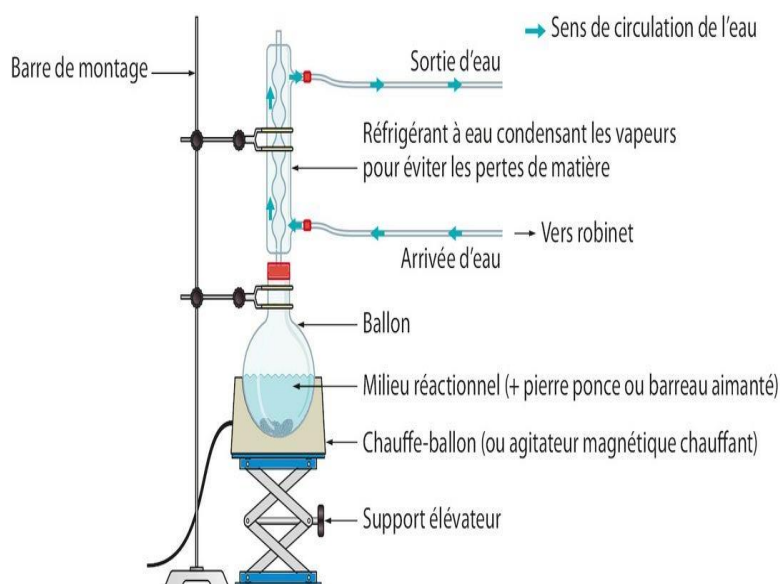


Figure II. 1. Montage à reflux utilisé pour la synthèse du ligand et du complexe de manganèse correspondant.

II.3. Méthodes d'analyse des structures des composés préparés

Les méthodes spectroscopiques utilisées dans cette étude pour l'analyse de composés chimiques préparés sont :

- ❖ La Spectrophotométrie **UV-visible**.
- ❖ A Spectroscopie **IR**.
- ❖ La Résonance magnétique Nucléaire (**RMN**).

Avant chaque analyse spectroscopique, il est obligatoire de réaliser une chromatographie sur couche mince afin de contrôler la pureté du produit obtenue. Dans la partie suivante, nous donnons brièvement une description générale des techniques utilisées pour la caractérisation et l'identification des structures proposés de composés préparés :

II.3.1. Chromatographie sur couche mince

L'apparition de la chromatographie sur couche mince remonte à 1938 (Ismailor et Shraiber) [23]. La chromatographie sur couche mince (CCM) repose principalement sur des phénomènes d'adsorption, la phase mobile est un solvant, ou un mélange de solvants, qui progressent le long d'une phase stationnaire fixée sur une plaque de verre ou sur une feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium. Après que l'échantillon ait été déposé sur la phase stationnaire, les substances migrent à une vitesse qui dépend de leur nature et de celle du solvant [24]. La chromatographie sur couche mince est une méthode de séparation ou de purification d'un mélange de composés. La CCM comprend deux phases: une phase stationnaire (fixe) représentée par une surface plane en silice, cellulose ou oxyde d'aluminium) sur le long de laquelle s'écoule notre solution; et une phase mobile (éluant) qui est un mélange de solvant généralement. C'est une méthode appréciée en laboratoire car elle nécessite peu de matériel.

Le but de la CCM : est de connaître le rapport frontal R_f des composés mis en jeu. Ce rapport est donné par la relation suivante :

$$R_f = \frac{h}{H} = \frac{\text{hauteur parcourue par l'espèce (Distance ligne D à la tâche)}}{\text{Hauteur parcourue par l'eluant (Distance ligne D à la ligne de form)}}$$

Lorsqu'on obtient un rapport frontal identique pour deux tâches alors il s'agit du même composé.



Figure II. 2. Analyse des composés préparés par chromatographie sur couche mince.

Les principaux éléments d'une séparation chromatographique sur couche mince sont :

- ❖ **La cuve chromatographique:** Un récipient habituellement en verre, de forme variable, fermé par un couvercle étanche.
- ❖ **La phase stationnaire:** Une couche d'environ 0,25 mm de gel de silice ou d'un autre adsorbant, fixée sur une plaque de verre, ou sur une feuille de matière plastique ou d'aluminium.
- ❖ **L'échantillon:** Environ un microlitre (1 μ L) de solution diluée (2 à 5 %) du mélange à analyser, déposé en un point repère situé au-dessus de la surface de l'éluant.
- ❖ **L'éluant:** Un solvant pur ou un mélange de solvants qui migre lentement le long de la plaque en entraînant les composants de l'échantillon [25].

II.3.2. Conductivité molaire

La conductivité d'une solution est la mesure de la capacité des ions à transporter le courant électrique. Ce passage du courant électrique s'effectue par la migration des ions dans un champ électrique produit par un courant alternatif.

Un courant alternatif est utilisé pour atténuer la perturbation causée par la polarisation des électrodes résultant du passage d'un courant électrique. Les électrolytes peuvent être considérés comme des conducteurs métalliques et ils obéissent à la loi d'Ohm. En appliquant une force électromotrice constante entre les électrodes, la variation de l'intensité de courant est inversement proportionnelle à la résistance de la solution. La conductivité d'une solution dépend de la concentration des ions présents et de leur vitesse de migration sous l'influence de la force électromotrice appliquée.

CHAPITRE II : Méthodes d'analyse et conditions expérimentales

Plus l'électrolyte est dilué, plus la conductivité diminue, car il y a moins d'ions par volume de solution pour assurer le transport du courant. La conductivité d'une solution est définie comme l'inverse de la résistance d'un volume de $1,0 \text{ cm}^3$ de solution. Sa mesure s'effectue par l'utilisation d'une cellule de conductivité couplée à un conductivimètre, et la conductivité s'exprime en $\mu\text{S}/\text{cm}$ [26].

La conductivité est la capacité d'une solution, d'un métal ou d'un gaz – autrement dit de tous les matériaux – à faire passer un courant électrique. Dans une solution, ce sont les anions et les cations qui transportent le courant alors que dans un métal ce sont les électrons. Un certain nombre de facteurs entre en jeu pour qu'une solution conduise l'électricité :

- ❖ La concentration
- ❖ La mobilité des ions
- ❖ La valence des ions
- ❖ La température

Chaque substance possède un certain degré de conductivité. Pour les solutions aqueuses, le niveau de la force ionique s'étend des très faibles conductivités pour les eaux ultra pures jusqu'aux très fortes conductivités pour des échantillons chimiques concentrés.

Pour évaluer la conduction des échantillons préparés, les conductivités molaires sont déterminées dans le DMF avec un conductimètre de type conductivité Meter-MeterLab CDM-210.



Figure II. 3. Appareil de mesure de la conductivité molaire des produits préparés.

II.3.4. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une méthode rapide permettant la caractérisation des groupements fonctionnels. Cette technique analytique consiste à produire un rayonnement infrarouge et lorsque la molécule reçoit ce rayonnement à une fréquence où elle peut entrer en résonance, celle-ci absorbe cette énergie et l'amplitude de ses vibrations se trouve augmentée. La spectroscopie infrarouge produit un rayonnement dont la fréquence (nombre d'onde) varie de 400 à 4000 cm^{-1} . La notation "nombre d'onde" exprimée en cm^{-1} correspond à l'inverse de la longueur d'onde exprimé en μm .

La spectroscopie infrarouge se caractérise par des excitations vibrationnelles et rotationnelles à chacune des régions spécifiques du spectre électromagnétique. La molécule absorbe ainsi de l'énergie par ses vibrations de valence (stretching) ou de déformations angulaires (bonding) ou autres. Les vibrations des liens de valence sont caractérisées par une variation de la distance entre les atomes considérés. Les vibrations de déformations angulaires se caractérisent par une variation de la position des atomes par rapport à l'axe de la liaison initiale. Ces vibrations peuvent donner des effets de cisaillement, de rotation, de balancement et de torsion [27]. Le principe de base de cette technique est donné par la figure suivante :

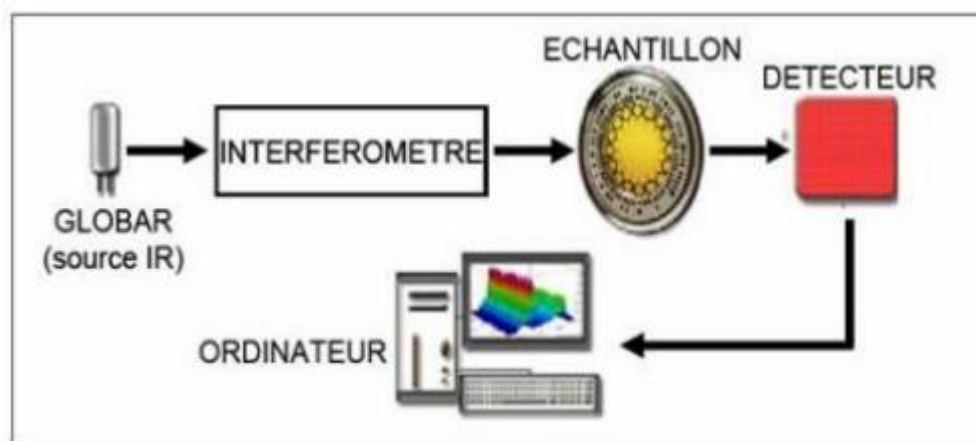


Figure II. 4: Principe d'un spectrophotomètre infrarouge.

II.3.5. Spectroscopie d'absorption UV-vis

Cette technique est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'onde du spectre UV-visible (dans le domaine 200-800 nm).

Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption. La mesure de l'absorption UV à 254 nm est un indice caractéristique des substances possédant un ou plusieurs doubles liaisons. La même mesure à d'autres longueurs d'onde complète l'examen (par exemple, $C = N$).

❖ loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert indique que pour une longueur d'onde donnée, l'absorbance est proportionnel à la concentration de la solution et à la longueur de la cuve :

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot L \cdot C \quad (\text{II.1})$$

- ❖ A : absorbance
- ❖ ϵ : coefficient d'absorption molaire ou (coefficient d'extinction molaire) ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}$)
- ❖ L : longueur de la cuve (cm)
- ❖ C : concentration de l'échantillon ou de la substance dans la solution (mol/L)

Cette méthode présente les avantages d'une réponse rapide, de faibles coûts de maintenance et de l'absence de pollution secondaire [28]. La figure suivante illustre le principe d'un spectrophotomètre UV-Visible.

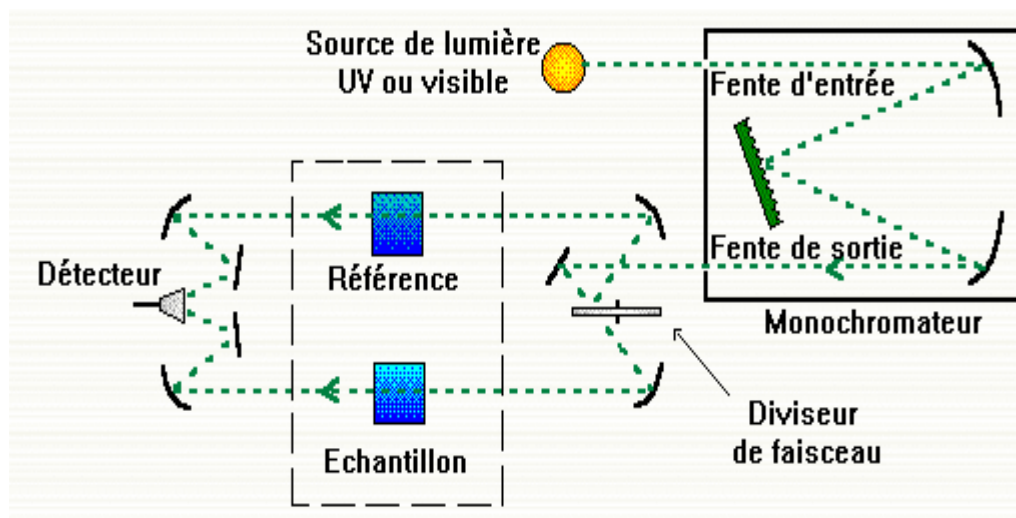


Figure II. 5. Principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

II.3.6. Résonance magnétique nucléaire

La RMN est une méthode d'étude de la matière qui a été développée dans les nombreux domaines. La RMN concerne à la fois l'état liquide et l'état solide, elle est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Elle est la plus performante des techniques spectroscopiques courantes. C'est la première méthode utilisée par les chimistes organiciens pour déterminer la structure des molécules.

Cette technique peut être utilisée pour les éléments possédant un nombre de protons et de nucléons simultanés impairs. Les atomes de ^1H , ^{13}C sont les plus étudiés. L'absorption de l'énergie par le proton se traduit par un signal de résonance (le déplacement chimique, exprimé en ppm, est caractéristique de l'environnement du proton en question. Chaque zone de déplacement chimique correspond à un type de proton bien précis, les intensités relatives des signaux sont proportionnelles au nombre de noyaux, ce qui facilite encore leur identification.

La spectroscopie R.M.N ne remplace pas, et ne fait pas double usage avec les deux autres techniques UV-visible et infrarouge (UV-vis et IR) ; au contraire, elle apporte des renseignements structuraux sur l'enchaînement des groupements CH dans la molécule organique. L'ensemble des méthodes spectroscopiques d'analyse IR, UV et RMN aident à déterminer les structures de molécules même très compliquées [28].



Figure II. 6. Appareil d'analyse par Résonance magnétique nucléaire.

II.4. Mesures électrochimiques

II.4.1. Cellule électrochimique

La cellule utilisée est en verre PYREX, d'une capacité de 5 ml, volume suffisant pour que la concentration en espèce électroactive reste constante pendant la manipulation. Cette dernière est munie d'une double paroi et d'un couvercle à 5 orifices pour faire passer les trois électrodes, le tube de dégazage et tube de Barbotage soit par O_2 ou par N_2 . La cellule utilisée dans notre travail est donnée par la Figure II.7 ci-après.



Figure II. 7. Cellule électrochimique.

II.4.2. Électrodes

Nous avons utilisé un système électrochimique à trois électrodes, dont les caractéristiques sont les suivantes :

❖ **Électrode de travail:** Elle est constituée d'un barreau de carbone vitreux, Ce barreau carbone est enrobé dans une résine époxy, qui permet de limiter une section plane et qui évite toute infiltration d'électrolyte. L'ensemble est ensuite monté sur une électrode à disque tournant afin de contrôler l'influence du transport de matière au voisinage de l'électrode de travail

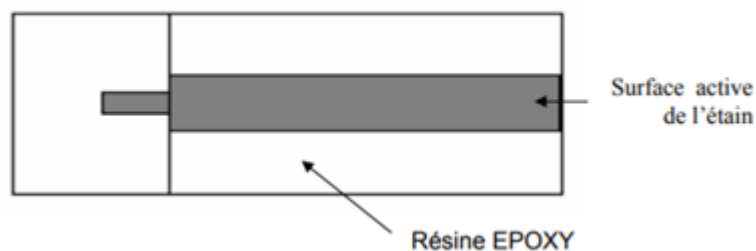


Figure II. 8. Électrode de travail de carbone vitreux.

- ❖ **Électrode auxiliaire (contre électrode):** nous avons utilisé un fil de Platine comme contre électrode.
- ❖ **L'électrode de référence:** toutes les mesures de potentiel sont prises par rapport à l'électrode au calomel saturée (ECS) en chlorure de potassium KCl, constituée par le système calomel (chlorure mercurieux/mercure+chlorure de potassium) représentée par:



Son potentiel par rapport à l'électrode normale à hydrogène est égal à +0.2444 V à 25°C. Du fait de la rotation, le liquide arrivant au voisinage de la surface d'électrode est expulsé du centre vers la périphérie, ce qui crée une aspiration de l'écoulement, perpendiculaire à la surface d'électrode et dirigée vers le centre de celle-ci. Il existe une couche de diffusion stationnaire de quelques micromètres d'épaisseur au voisinage immédiat de la surface.

II.5. Techniques d'analyse électrochimiques

II.5.1. Voltamétrie

La Voltamétrie consiste à tracer la courbe de polarisation (courbe intensité-potentiel) d'une substance sur une électrode fixe métallique. L'électrochimie est une discipline qui s'intéresse à l'étude des interfaces entre les conducteurs électrochimiques (les métaux et les conducteurs ioniques). Un premier aspect repose sur la thermodynamique et permet d'accéder à des données physico-chimiques d'équilibre. Un deuxième aspect traite les transferts d'électrons aux interfaces et de la cinétique. Parmi les nombreuses applications envisageables, on peut citer les méthodes de Détection à savoir la potentiométrie, ampèremétrie et voltamétrie [29-30].

II.5.1.1. Voltamétrie cyclique

La voltampérométrie à balayage linéaire en tension est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques. Dans ce type de méthode on impose à l'électrode une tension et l'on étudie l'évolution temporelle du courant qui la traverse [31]. Son utilisation la plus fréquente consiste à effectuer deux balayages linéaires, le premier dit "aller" et le second dit "retour" en sens inverse de façon à revenir au potentiel de départ, après avoir donc effectué un cycle. Dans ce cas on dénomme la méthode "Voltamétrie cyclique", qui est son appellation standard. La voltamétrie n'atteint sa véritable puissance que lorsqu'on la pratique en aller-retour c'est la voltampérométrie cyclique, dont le principe est d'effectuer un balayage linéaire de potentiel à partir d'un potentiel initial E_i , tel que:

$$E = E_i \pm vt \quad (II.3)$$

Où v : la vitesse de balayage, le signe + correspond à un balayage vers les potentiels positifs, le signe - à un balayage vers les potentiels négatifs.

L'évolution du courant $I(t)$ qui traverse le système électrochimique au cours de la voltampérométrie, représentée sur un graphe en fonction de la valeur de $E(t)$, porte le nom de voltammogramme ou voltampérogramme ou aussi courbe de polarisation. Dans le cas de la voltamètre cyclique, on indique par des flèches le sens du balayage.

La Figure II.9 représente l'allure générale d'un voltampérogramme $I=f(E)$. Les grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont : I_{pc} , I_{pa} : courant de pic cathodique et anodique, E_{pc} , E_{pa} : potentiel de pic cathodique et anodique, $E_{pc}/2$, $E_{pa}/2$: potentiel à mi-hauteur des pics cathodique et anodique, ΔE_p ; différence de potentiel entre E_{pc} et E_{pa} .

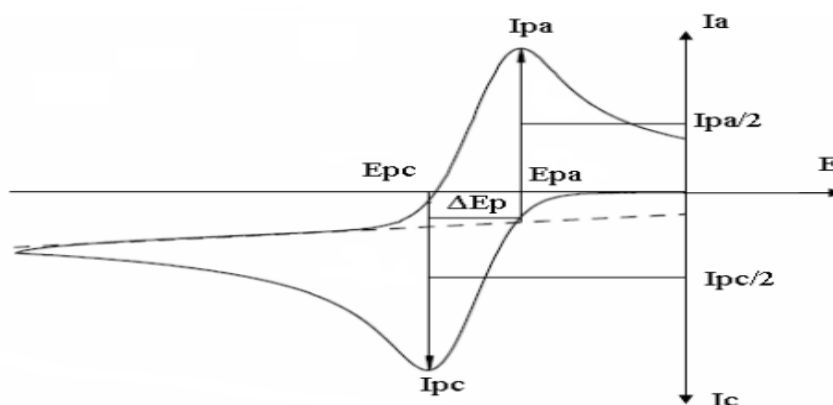


Figure II. 9. Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.

Il est comparable à celui de la Voltamétrie linéaire mais le balayage des potentiels s'effectue de façon cyclique. En effet, après avoir balayé vers les potentiels anodique et réalisé une oxydation, on inverse le sens de variation du potentiel pour effectuer une exploration vers les potentiels cathodiques pour les réductions [32].

II.5.1.2. Voltamétrie linéaire sur électrode à disque tournant

Le balayage se fait uniquement dans le sens cathodique pour mettre en évidence les réactions de réduction ou anodique pour les réactions d'oxydation [32].

❖ Equation de diffusion convective Levich

Fut le pionnier dans la description du transport de masse pour une électrode à disque tournant, en développant des équations régissant les phénomènes électrochimiques tels que la diffusion pure [33-34]. L'équation donnant l'intensité du courant limite de diffusion convective est :

$$| I_l | = 0.62 nFC_x D^{2/3} V^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (\text{II.4})$$

- I_l : Densité de courant limite en A.cm^{-2}
- n : nombre de moles d'électrons de la réaction d'électrode.
- F : Constante de Faraday. (96485 C mol^{-1})
- C_x : Concentration de l'espèce x en solution (mol cm^{-3})
- D_x : Coefficient de diffusion de l'espèce x en ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
- V : Viscosité cinématique de la solution ou se trouve l'espèce x ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
- ω : Vitesse de rotation de l'électrode (rad.s^{-1})

❖ **Électrode à disque tournant**

Elle est constituée par un disque en matériau conducteur fixé à l'extrémité d'une tige isolante (Téflon). L'ensemble de l'électrode a la forme d'un cylindre de quelques millimètres de diamètre et la zone en contact avec l'électrolyte a la forme d'un disque [35].

Un moteur externe permet de mettre en rotation l'électrode avec une vitesse angulaire $\Omega = 2\pi f$, où f est le nombre de tours par seconde. La vitesse de rotation est contrôlée à l'aide d'un potentiomètre et varie typiquement entre quelques tours et quelques dizaines de tours par seconde. **Figure II. 10** représente une électrode à disque tournant et les lignes de courant engendrées par la rotation de l'électrode.

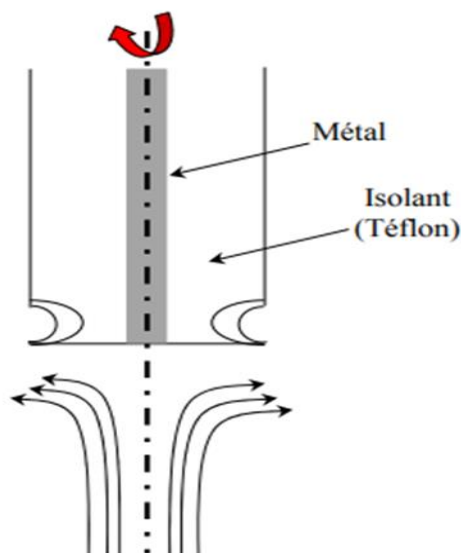


Figure II. 10. principe d'une électrode à disque tournant et lignes de courant correspondant à la rotation.

II.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrits les techniques expérimentales utilisées pour cette étude. Ces techniques sont très intéressantes pour déterminer la structure proposée des composés préparés pour l'étude expérimentale qui sera donnée en chapitre III.

Références bibliographiques

- [21] https://sgenmidipy.fr/WORDPRESS_ITRF/wp-content/uploads/2020/05/chauffage-a-reflux.pdf
- [22] S. Westholler; Chimie analytique, D. Boeck University, **1999**.
- [23] K. Randerath et G. Villars ; Chromatographie sur couche mince, **1971**.
- [24] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruche, Analyse chimique-méthodes et techniques instrumentales moderne
- [25] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruche, Analyse chimique-méthodes et techniques instrumentales modernes, 6^{ème} Éd. DUNOD **2004** Paris.
- [26] centre d'expertise en analyse environnementale du québec. Détermination de la Conductivité : méthode électro métrique, ma. 115 – cond. 1.1, rève. 1, ministère du Développement durable, de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques, **2015**, 9 p.
- [27]. Larouche, R. **1993**. Extraction, caractérisation et biotransformation de la lignine de Klason extraite de l'épinette blanche *Picea glauca* (Moench) Voss. Université du Québec à Chicoutim
- [28] F. Beck, U. Barsch, R. Michaelis, J. Electroanal. Chem., 351 **1993** 169.s, 6^{ème} Éd. DUNOD **2004** Paris.
- [29]. J.M^c Murry ; Chimie organique, les grands principes, Paris, **2000**.
- [30] J. Bosset, B. Blanc, E. Plattner *Analytica Chimica Acta*, Volume 77, July **1975**, Pages 171-182.
- [31] M. Becuwe, P. Rouge, C. Gervais, D. Cailleu, M. Courty, A. Dassonville-Klimpt, P. Sonnet, E. Baudrin *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1959), Volume 1, Issue 4, May 1960, Page A23.
- [32] B. Le Gorrec "Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale" Edt. Masson. Paris **2005**.
- [33] S. Kishioka, A. Yamada, J. *Electroanal Chem* **2005**. 578-71-77.
- [34] K. ES-Salah, M. Keddou, K. Rahmouni, A. Shriri, H. Takenouti; *Electrochimica Acta* , **2004**, Vol 49, pp 2771-2778.
- [35] P. Chandrasekhar. Kluwer Academic Publishers, **1999**.

*Chapitre III. Résultats Et
Discussions*

III.1. Introduction

Les récentes années ont témoigné l'intérêt de la synthèse, la caractérisation et l'application diversifiée des complexes de métaux de transition renfermant des ligands bases de Schiff. Différentes voies de synthèse et d'o

btention de nouveaux complexes bases de Schiff ont été rapportés par la littérature. La technique conventionnelle a été choisie pour la préparation d'un ligand base de Schiff et du complexe de manganèse correspondant. Les structures proposées des composés préparés seront ensuite caractérisées et identifiées par différentes méthodes spectrales comme l'Ultraviolet-Visible (**UV-Vis**), l'Infrarouge (**IR**) et la Résonance Magnétique Nucléaire (**RMN ¹H** et **RMN ¹³C**). Une étude électrochimique est également menée sur les deux composés synthétisés en milieu organique. L'investigation électrochimique a été exploitée d'une part, par voltampérométrie cyclique sur électrode en carbone vitreux, et d'autre part par voltampérométrie linéaire sur électrode à disque tournant. Ce sont les méthodes adoptées pour identifier les propriétés redox des complexes de métaux de transition et en déduire les paramètres cinétiques principaux.

III.2. Synthèse du ligand base de Schiff et du complexe de Manganèse

Les procédures de synthèse du ligand base de Schiff tétradentate symétrique et du complexe de manganèse correspondant sont données ci-après :

III.2.1. Synthèse du ligand base de Schiff **H₂L**

La procédure de synthèse du ligand base de Schiff est rapportée dans la littérature [1]. Dans un ballon Bicol de 50 mL surmonté d'un réfrigérant contenant **0.5 mmol (0.061g)** de **2,3-diaminoethane** dissout dans 5mL de méthanol et **1 mmol (0.344g)** de **2-hydroxy naphaldéhyde** dissout dans **5mL** du même solvant. Le mélange est porté au reflux sous agitation et sous atmosphère d'azote pendant 3 heures. Un précipité de couleur jaune est observé à la fin de la réaction.

Le précipité est récupéré par filtration, lavé 3 fois au méthanol puis une fois à l'éther d'éthylque. La pureté du produit est contrôlée par **CCM** en utilisant l'éluant **CH₂Cl₂/ CH₃OH (9,5mL+0,5mL)**. Le ligand est ensuite séché dans un dessiccateur pendant une nuit, la température de fusion mesurée est de **270°C**.

Le Schéma réactionnel de la synthèse du ligand base de Schiff est donné par la figure III.1 ci-après :

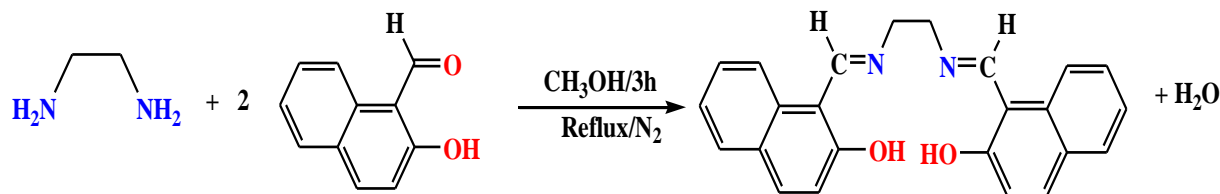


Figure III.1. Réaction de synthèse du ligand base de Schiff H_2L .

III.2.2. Synthèse du complexe de manganèse $MnLCl$

Le complexe manganèse $MnLCl$ aussi préparé selon la procédure reporté en [1]. Dans les mêmes conditions que précédemment **0.5 mmol (0.061g)** de 2,3- diaminoéthane dissoute dans **5 ml** de méthanol sont ajoutées à **1 mmol (0.344g)** de 2-hydroxy naphthaldéhyde, dissout dans le même solvant. Le mélange est agité au reflux pendant **30 min** sous atmosphère d'azote. Ensuite, **0.5 mmol (0.081 g) de $Mn(Cl_3)$** est ajouté, le mélange est agité au reflux pendant une heure. Un précipité de couleur nettement différente du ligand est observé.

Le précipité est récupéré par filtration, lavé 3 fois avec méthanol puis à l'éther diéthylique, la pureté du complexe est contrôlée par CCM. Le séchage du complexe de manganèse est effectué dans un dessiccateur pendant une nuit. La température de fusion de ce produit est supérieure à **270°C**.

La figure II.2 suivante représente la réaction de synthèse du complexe manganèse de base de Schiff $MnLCl$. Ci-après :

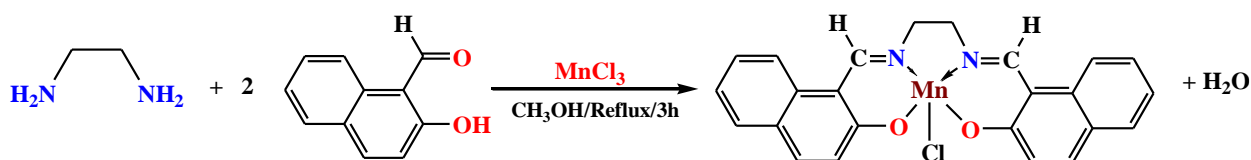


Figure III.2. Réaction de synthèse du complexe de manganèse $MnLCl$.

III.2.3. Paramètres physico-chimiques

Les caractéristiques physiques et chimiques du ligand et du complexe de manganèse sont données dans le Tableau III.1 suivant :

Tableau III.1. Caractéristiques physiques et chimiques du ligand et des complexes métalliques.

Composés	Couleur	Formule brute	M (g.mol ⁻¹)	ρ (%)	Λ (Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Tf °C
H₂L	Jaune	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₂	368.72	92	6.58	270
MnLCl	Marron	C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂ MnCl	408.72	82	16.33	>270

Nous remarquons que la couleur du complexe de manganèse est différente de celle du ligand base de Schiff correspondant, ce qui consolide, dans un premier temps, la coordination du ligand avec le métal. Les rendements de synthèse du ligand **H₂L** et du complexe **MnLCl** sont très appréciables > **80%**. Les valeurs de conductivité molaire varient entre **6** et **17 Ω⁻¹cm²mol⁻¹**, ce qui montre que ces composés ne sont pas conducteurs [1]. Les températures de fusion mesurées pour le complexe et le ligand sont > **270 °C**, ce qui leur confère une certaine stabilité.

La relation de rendement

$$R\% = \frac{\text{Masse totale de pur}}{\text{Masse théorique}}$$

III.3. Caractérisation des structures proposées des composés obtenus

Les caractérisations spectroscopiques étaient une étape déterminante à l'identification de structures proposées de composés préparés. Après purification du ligand **H₂L** et du complexe **MnLCl** correspondant, on a procédé à l'analyse par chromatographie sur couche mince (**CCM**) afin de déterminer la pureté, ensuite, des analyses par spectroscopies d'absorption **UV-Vis** et l'Infrarouge à transformée de Fourier (**FT-IR**) ainsi que la **RMN** du proton et du carbone **13** ont été mises en œuvre.

III.3.1. Analyse par chromatographie sur couche mince CCM

La pureté du ligand **H₂L** et du complexe **MnLCl** synthétisé a été contrôlée par **CCM** en utilisant des plaques en gel de silice. L'éluant utilisé était le Dichlorométhane/Méthanol

($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, v/v 9.5/0.5 mL). La révélation des produits a été effectuée avec une lampe UV. La CCM donne une seule tache pour les deux composés analysés, ce qui montre dans un premier temps la pureté des produits préparés.

III.3.2. Analyse par infrarouge IR

Les produits synthétisés ont été étudiés par spectroscopie infrarouge afin de repérer les bandes de vibration caractéristiques.

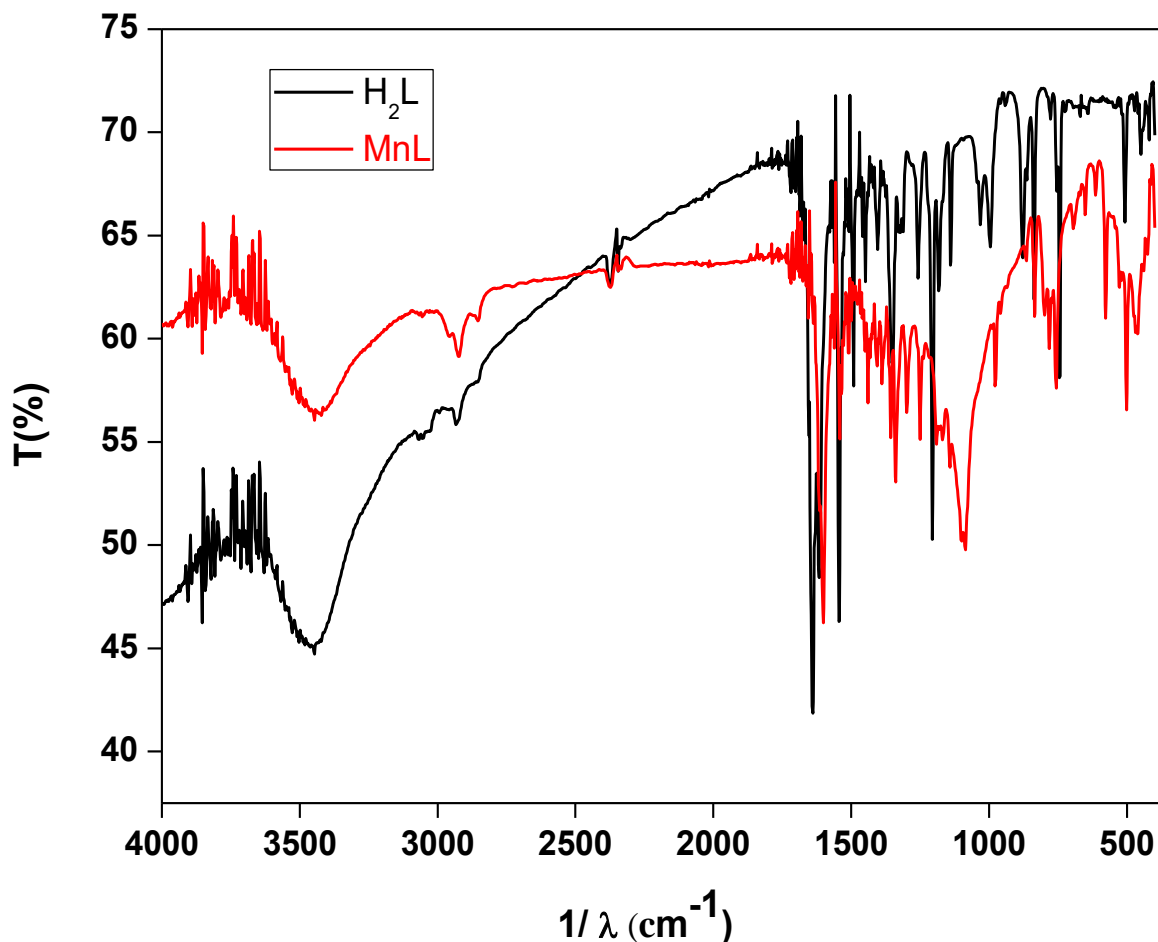


Figure III.3. Spectres IR du ligand H_2L et du complexe MnLCl .

Selon le spectre IR du ligand H_2L , la fine bande observé à 1600 cm^{-1} est attribuée à l'élongation des liaisons imines ($\text{C}=\text{N}$), cette bande de vibration justifie bien la réaction de condensation entre l'aldéhyde et l'amine [2]. La bande située à 1340 cm^{-1} correspond à la vibration du groupement $\text{C}-\text{O}$ des deux naphtholates [3]. Les bandes entre 1560 et 1490 cm^{-1} d'une part et les bandes entre 1490 et 1450 cm^{-1} d'autre part sont attribuées aux vibrations de la liaison $\text{C}=\text{C}$ des noyaux aromatiques du naphthalène [4].

Les bandes moyennes, observées dans le spectre électromagnétique du ligand **H₂L**, dans la région **2930 et 2870 cm⁻¹** correspondent aux modes d'élongation symétriques et asymétriques des liaisons **C-H** aliphatiques du groupement méthyl du pont éthane [5].

Les bandes moyennes dans le domaine **3070-3020 cm⁻¹**, sont caractéristiques des groupements **C-H** aromatiques qui dérive de la 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde [5].

Dans le cas du complexe manganèse **MnLCl** la fonction imine **C=N** subi un déplacement hypsochrome, par rapport au ligand base de Schiff de **1600 à 1639 cm⁻¹**, dû à la coordination du doublet d'électrons libres de l'atome d'azote à l'ion métallique [5]. Cette coordination est confirmée également par la présence de nouvelle bande **Mn-N** dans la région de **495 à 510 cm⁻¹** [6]. Un déplacement bathochrome de la bande de vibration de valence de **C-O (1335 cm⁻¹)** par rapport au ligand est aussi observé. Ceci est attribuable à l'apport en électrons à la liaison **C-O** à partir du centre métallique (**O-Mn**). Ceci confirme la présence de liaisons covalentes entre le centre métallique et l'ion naphtholate dans la région de **560 à 590 cm⁻¹** [6].

La spectroscopie infrarouge nous donne des informations sur le mode de vibration des différentes liaisons, mais elle reste une technique d'analyse insuffisante pour identifier un produit organique. Les modes d'absorption dans **l'UV-Vis** viennent compléter l'analyse effectuée par **IR**.

III.3.2. Analyse par UV-Vis

Le ligand **H₂L** et le complexe manganèse **MnLCl** correspondants ont été caractérisés par spectrophotométrie d'absorption **UV-Visible**. Les spectres électroniques du ligand **H₂L** et du complexe manganèse **MnLCl** correspondant dans le solvant **DMF** sont illustrés par la **Figure III. 4**. Sur le spectre électronique du ligand **H₂L** on observe deux bandes d'absorption situées à **308 et 361 nm** ; ces bandes sont attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des noyaux aromatiques. Ce spectre présente aussi deux bandes d'absorption, moins intenses que le première, localisées à **403 et 424 nm**, elles sont dues, respectivement, aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ des chromophores azométhines [3-4].

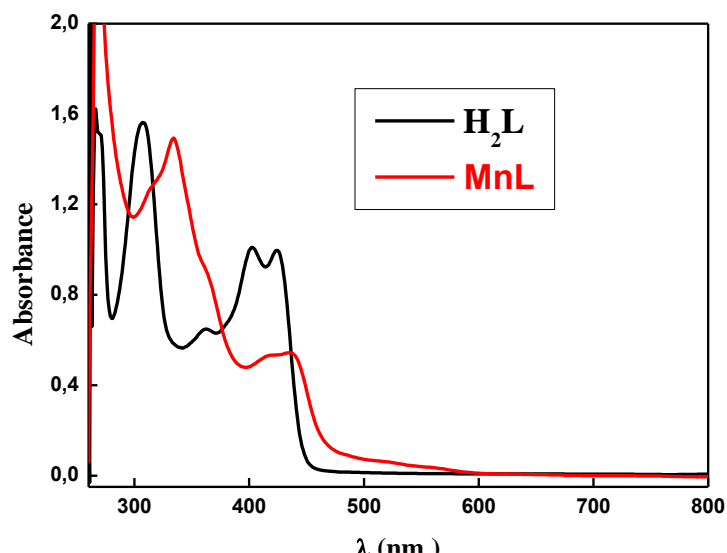


Figure III.4. Spectres UV-Vis du ligand H_2L et de complexe $MnLCl$ dans le DMF.

Le spectre UV-Vis du complexe de manganèse correspondant présente une allure différente à cause de la coordination avec le centre métallique de manganèse, dans le cas du complexe manganèse, on observe la disparition de la bande située à **315 nm**.

La bande d'absorption située à **323 nm** dans le ligand est déplacée bathochromiquement et apparaissent à **334 nm** dans le cas du complexe manganèse. On observe aussi un déplacement hypsochromique des bandes situées à **403 et 424 nm** dans le ligand à **417 et 438 nm** dans le complexe de manganèse à cause de la coordination. Le spectre électronique du complexe de manganèse présente aussi une bande sous forme d'épaule entre **500 et 600 nm** attribué en général au transfert de charge entre le ligand et le centre métallique.

L'analyse par UV-Vis donne une information au mode de coordination mais elle reste une technique fonctionnelle aussi insuffisante. L'analyse par Résonance magnétique nucléaire (RMN) vient compléter les résultats de l'UV-Vis et d'infrarouge.

III.3.3. Identification de la structure du ligand par RMN

III.3.3.1. RMN de proton 1H

La spectroscopie RMN du proton permet de caractériser les composés diamagnétiques. Dans l'ion manganite Mn^{2+} , le manganèse, possède un électron célibataire dans l'orbitale **3d**.

Le complexe manganèse étudié est donc paramagnétique, ce qui rend son caractérisation par RMN difficile. Le ligand H_2L a été caractérisé par spectroscopie RMN 1H et RMN ^{13}C afin d'établir sa structure. La structure globale du ligand est donnée par la Figure III.5 ci-après.

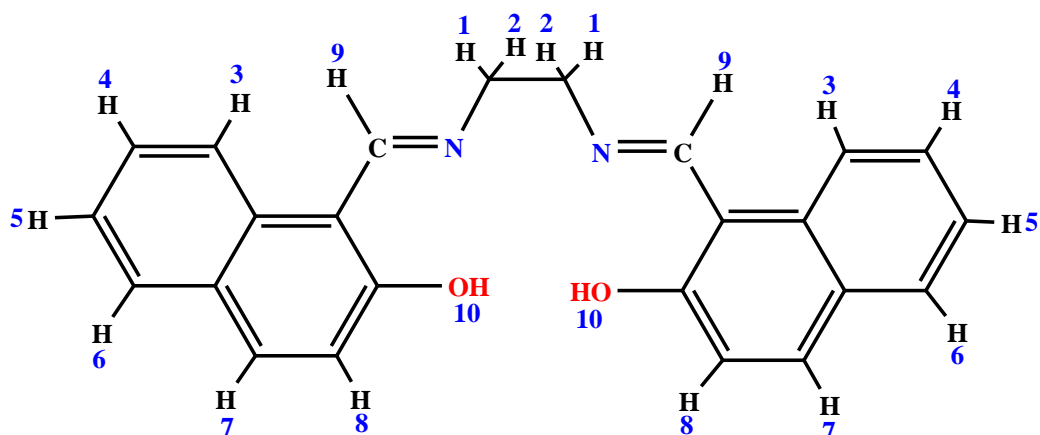


Figure III.5. Structure proposée avec numérotation des protons du ligand H_2L .

La figure III.6 représente le spectre RMN 1H du ligand H_2L dans le $CDCl_3$, lequel est tracé dans une plage de 15 ppm en utilisant le tétra méthyl silane TMS comme référence interne.

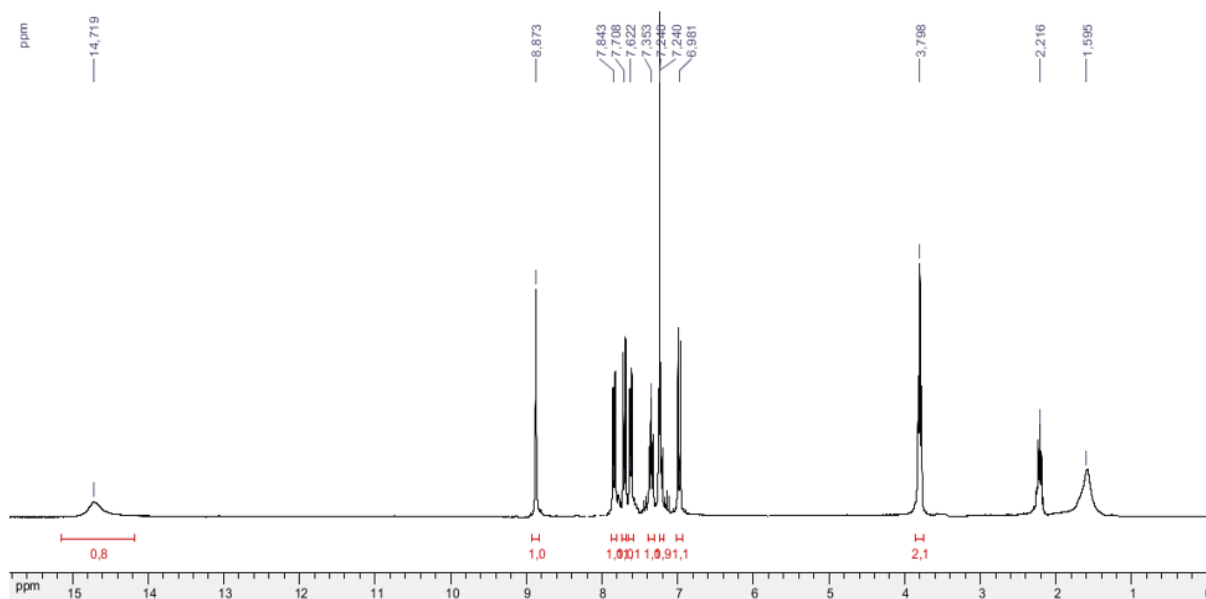


Figure III.6. Spectre RMN 1H (300MHz) de H_2L dans le $CDCl_3$.

Le spectre RMN 1H du ligand H_2L montre un signal à 2.21 ppm correspond aux deux protons aliphatiques (H_1 - H_2) du groupement Ethylène [07].

L'hydrogène du groupement hydroxyle **O—H** des demi-unités de naphthalène **H10** apparaît sous forme d'un singulet à **14.72 ppm** [08]. L'hydrogène du groupement imine **H—C=N (H9)** du ligand apparaît à **8.87 ppm** [09] sous forme d'un singulet. Tous les protons aromatiques, (**H3-H8**), résonnent sous forme de massif complexe entre **6.98 et 7.84 ppm** [10]. Un agrandissement de la partie des protons aromatique est tracé dans la Figure **III.7** suivante.

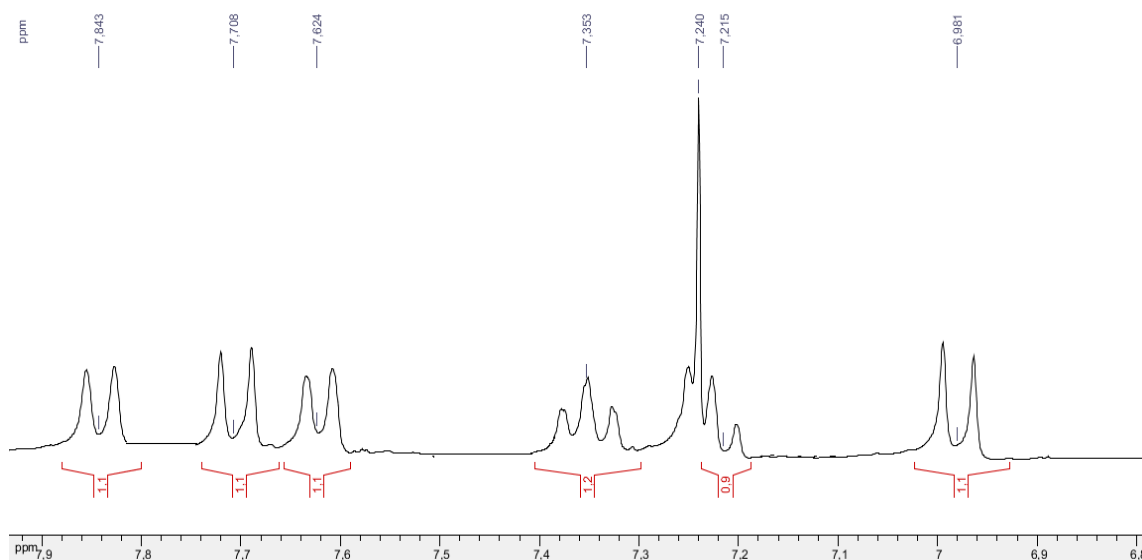


Figure III.7. Spectre RMN 1H (300MHz) des protons aromatiques du ligand **H₂L** dans le **CDCl₃**

Les courbes intégrales sont en accord avec le nombre de protons dans la structure du ligand, ce qui confirme bien-entendu la structure proposée du ligand préparé.

III.3.2. RMN de carbone 13

La Structure proposée avec numérotation du carbone du ligand **H₂L** est donnée par la Figure II.8 ci-après.

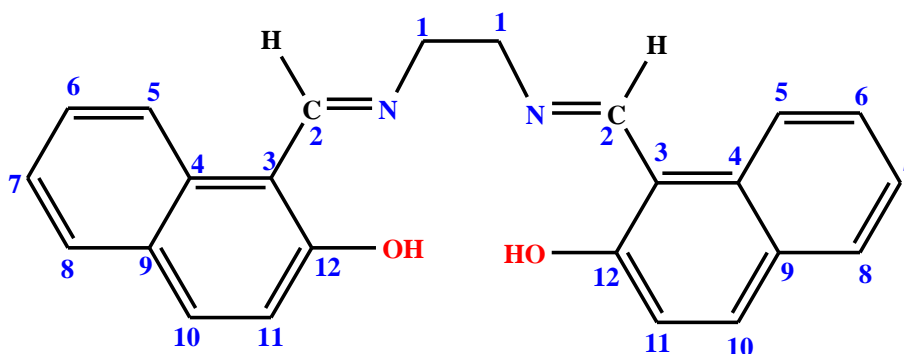


Figure III.8. Structure proposée avec numérotation du carbone du ligand **H₂L**.

Le spectre RMN ^{13}C du ligand **H₂L** montre un signal à **51.87 ppm** correspond carbone (C1) C-aliphatiques. Le carbone du groupement imine **C2** apparaît à **173.10 ppm**. Le carbone lié au groupement hydroxyle (C-OH) des demi-unités de naphthalène (**C12**) montre un signal à **159.32 ppm**. Tous Les carbones aromatiques, (C3-C1) résonnent sous forme de massif complexe entre **107.25 ppm** et **136.72 ppm**. Le signal à **77 ppm** correspond au résidu du solvant **CDCl₃**. Le spectre RMN ^{13}C du ligand est montré par la Figure **III.9** suivante.

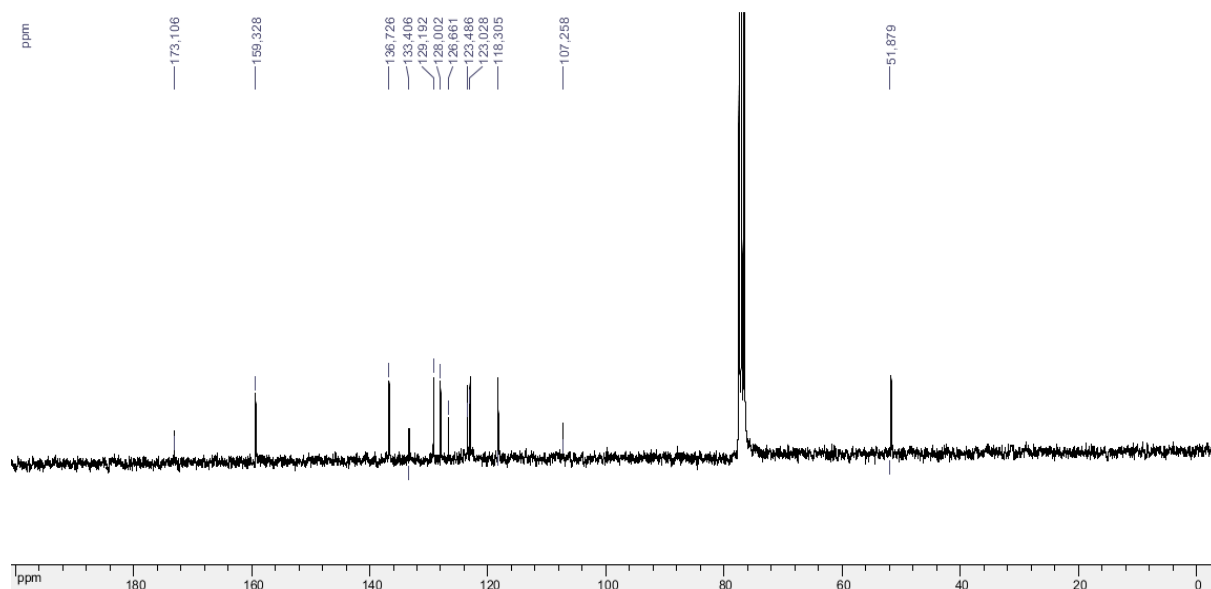


Figure III.9. Spectre RMN ^{13}C (300MHz) du ligand **H₂L** dans le **CDCl₃**

III.4. Investigation électrochimique

Le comportement électrochimique du ligand **H₂L** et du complexe de manganèse correspondant est investis par voltampérométrie cyclique et linéaire sur électrode de carbone vitreux et électrode à disque tournant dans un milieu organique **DMF**.

III.4.1. Étude par voltamètre cyclique

Dans cette partie, nous nous sommes intéressée à l'étude de comportement électrochimique du ligand base de Schiff **H₂L** et de son complexe de manganèse **MnLCl** correspondant, par voltamètre cyclique sous atmosphère d'azote afin de repérer les propriétés redox du centre métallique **Mn**. Ensuite ont a réalisé la même étude sous atmosphère d'oxygène dans le but de montrer l'effet de l'oxygène moléculaire sur ces propriétés redox et par conséquent, l'établissement de la propriété électrocatalytique du complexe investis.

III.4.1.1. Comportement électrochimique du ligand H₂L

L'enregistrement du voltampérogramme du ligand H₂L a été réalisé entre -2,2 à +1,6 V/ECS avec la vitesse de balayage de 100 mV/s. La figure III.10, ci-dessous, illustre le comportement électrochimique de ce composé.

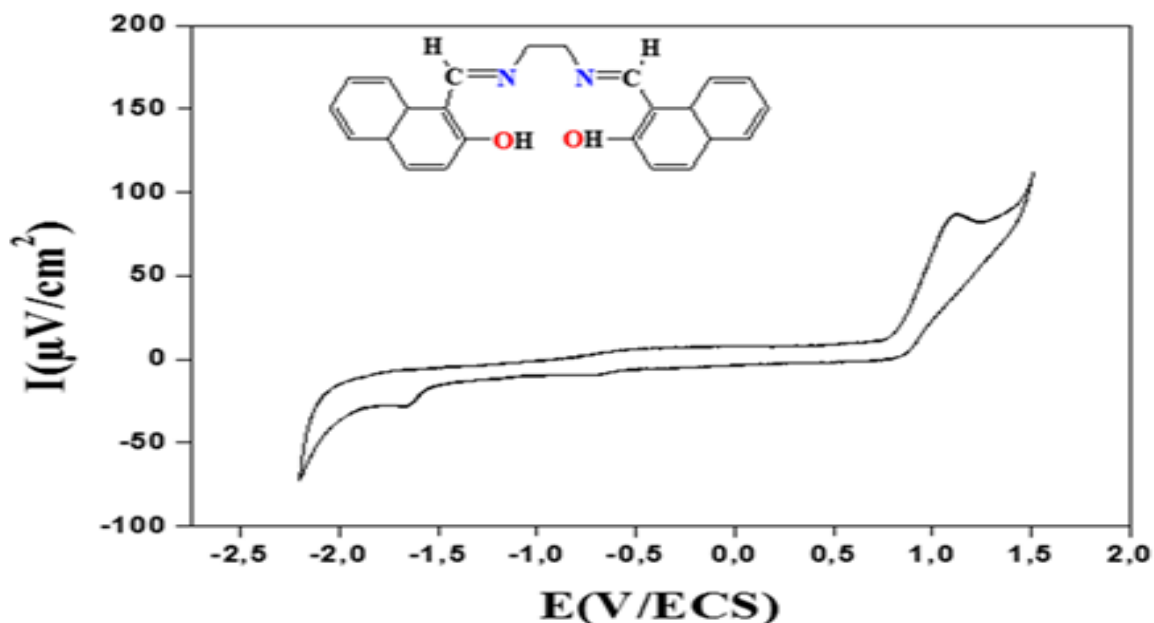


Figure III.10 : Voltamogramme cyclique du ligand H₂L (10⁻³ M) dans DMF/ LiClO₄ (10⁻¹ M), sous azote.

Selon le voltampérogramme du ligand H₂L, on observe, au cours du balayage allé, une vague cathodique est observée à **E_c = -1.648 V/ECS**. Elle est due à la réduction des groupements imines. Quant au balayage retour, la vague anodique localisée à **E_a = 1.114 V/ECS** est attribuée à l'oxydation des groupements hydroxyles [1].

Dans la partie suivante, nous nous sommes intéressés d'étudier le comportement électrochimique du complexe de manganèse sous atmosphère inerte d'azote ainsi sous oxygène moléculaire.

III.4.1.2. Comportement électrochimique du complexe de manganèse MnLCl sous azote

L'étude du complexe de Manganèse est suivie par voltampérométrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux. Cette technique permet l'observation rapide du comportement redox des espèces électroactives sur une large gamme de potentiel, **Figure III.11**.

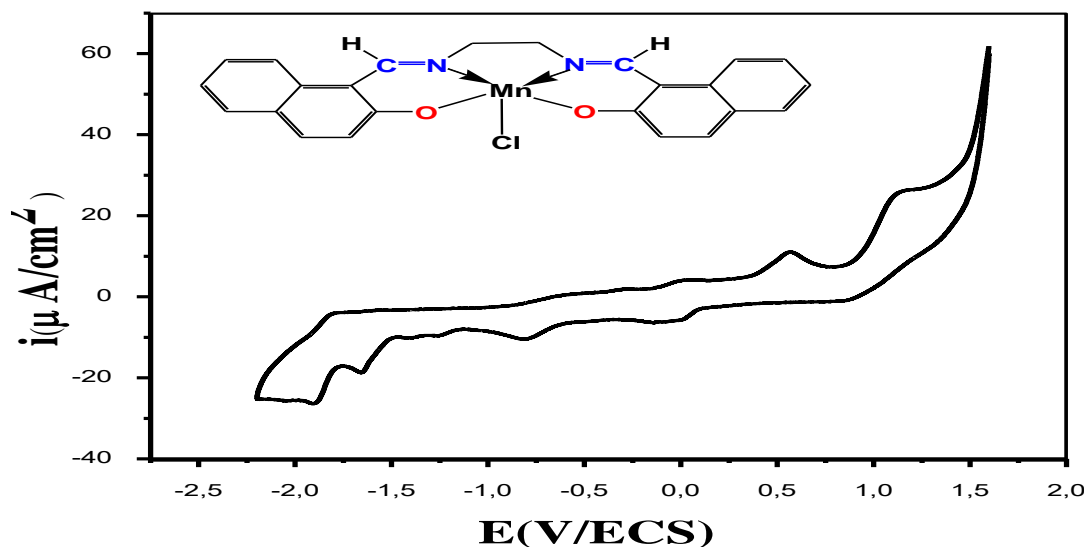


Figure III. 11: Voltamogramme de complexe MnLCl (10^{-3} M) dans $\text{DMF}/ \text{LiClO}_4$ (10^{-1} M), sous azote.

Dans ce cas on observe du côté anodique lors du balayage aller, quatre pics d'oxydation localisés à **Epa1= -1.796** **Epa2= 0.05**, **Epa3 = 0.565** et **Epa4= 1.1145 (V/ECS)**. La première vague est quasi réversible elle est due à l'oxydation de Mn^{1+} en Mn^{2+} , quant à la deuxième vague, elle aussi réversible et est attribuée à l'oxydation de Mn^{2+} en Mn^{3+} . La troisième et la quatrième vague sont irréversibles et attribuées à l'oxydation de la fonction hydroxyle dans le ligand tétradentate.

Lors du balayage retour, on observe trois pics de réduction à **Epc1= - 0.044**, **Epc2 = - 1.646** et **Epc3 = -1,895 V/ECS**. La première vague est réversible elle est due à la réduction de Mn^{3+} en Mn^{2+} . Alors que la deuxième vague irréversible est attribuée à la réduction de la fonction imine ($\text{C}=\text{N}$) [4]. La troisième vague représente la réduction des ions de Mn^{2+} en Mn^{1+} .

Il est à noter que les vagues d'oxydation des groupements hydroxyles et de réductions des groupements imines sont subit d'un léger déplacement dans le cas du complexe de manganèse à cause de la coordination.

Après avoir cerné le système redox du centre de manganèse entre **100 et -800 mV/ECS**, nous avons observé l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodiques et cathodiques en fonction des vitesses de balayage dans ce domaine sous atmosphère d'azote, les voltampérogrammes obtenus à différentes vitesses de balayage sont représentés par la figure **III.12**, ci-après :

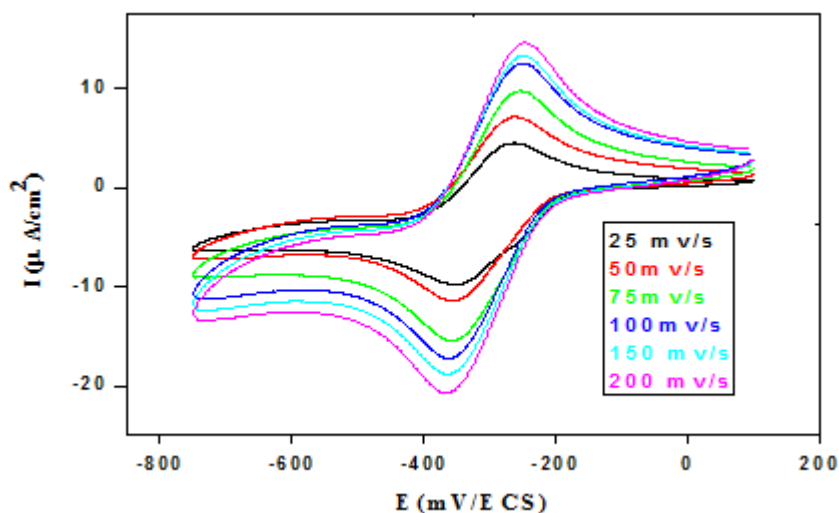


Figure III. 12 : Voltammogrammes cycliques de 10^{-3} M de MnLCl dans le DMF/LiClO₄ (10^{-1} M) sous azote à différentes vitesses de balayage.

Ce complexe fournit un système redox à un potentiel de demi vague de $E_{1/2} = 307.5$ mV/ECS à la vitesse de balayage de **100 mV/s**. Les paramètres électrochimiques du complexe étudié à différentes vitesses de balayage sont regroupés dans le **Tableau III.2**.

Tableau III. 2. Paramètres électrochimiques du complexe de manganèse MnLCl

v (mV/s)	I _{pa} μA/cm ²	-I _{pc} μA/cm ²	I _{pa} /I _{pc} /	E _{pa} mV/ECS	E _{pc} mV/ECS	ΔE mV/ECS	E _{1/2} mV/ECS
25	7.3	9.1	0.8	-263	-352	89	-307.5
50	8.8	10.9	0.88	-260	-355	95	-307.5
75	12.4	13.4	0.89	-252	-357	105	-304.5
100	14.6	15.1	0.94	-250	-360	110	-305.0
150	16	16.7	0.96	-245	-360	115	-302.5
200	17.5	18.5	0.95	-243	-363	120	-303

Les valeurs des paramètres électrochimiques nous ont permis d'étudier l'effet de la vitesse de balayage sur les potentiels ainsi sur les courants des pic anodiques et cathodiques, cette étude est montrée dans la partie suivante.

a) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels

La **figure III.13** montre l'évolution des potentiels caractéristiques du complexe **MnLCl** en fonction de la vitesse de balayage. Le tracé des courbes des potentiels, ΔE_p et $E_{1/2}$ en fonction des vitesses de balayages montre que les potentiels de demi-vague augmentent légèrement en fonction de la vitesse de balayage allant de **25 à 200 mV/s**, de même, les valeurs de la différence de potentiel anodique et cathodique augmentent au fur et à mesure que la vitesse de balayage augment, ce qui fait converger le système à un couple redox quasi-réversible.

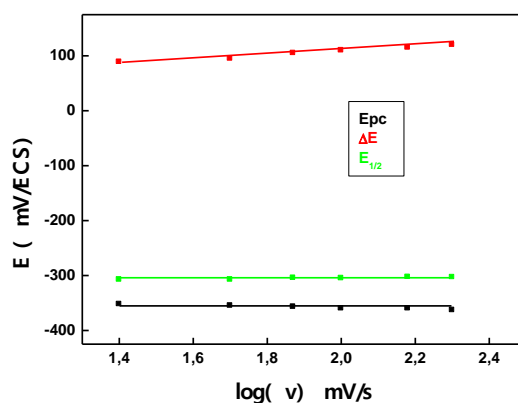


Figure III. 13. Evolution des potentiels E_{pc} , ΔE de et $E_{1/2}$ du complexe **MnLCl** en fonction de la vitesse de balayage

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

Le courant de pic cathodique évolue de façon linéaire en fonction de la racine carrée des vitesses de balayage ainsi que le rapport des courants anodiques et cathodique I_{pa}/I_{pc} qui tend vers l'unité exprimant la convergence du système redox vers une quasi-réversibilité d'un système Nernstien, comme le montre la **figure III.14** ci-dessous.

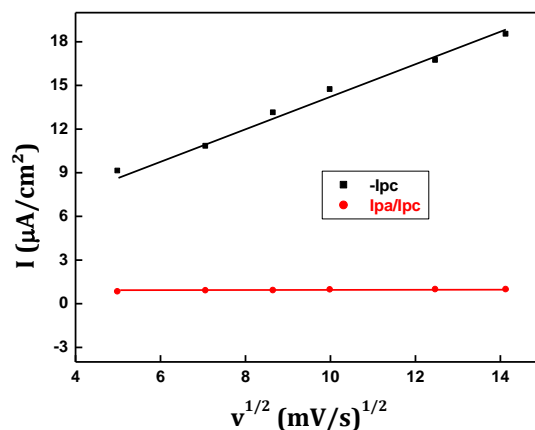


Figure III. 14: Evolution du courant I_{pc} en fonction de la vitesse de balayage

III.4.1.3. Comportement électrochimique du complexe de manganèse MnLCl sous oxygène

Dans les mêmes conditions que précédemment, nous avons étudié le comportement électrochimique du complexe de MnLCl sous oxygène moléculaire. Les voltampérogrammes cyclique du système redox du centre de manganèse à $E_{1/2} = -305 \text{ mV/ECS}$, donnés dans la figure III.15, sont tracés à 100 mV/s , dans le domaine de balayage compris entre -750 et 200 mV/ECS , sous atmosphère inerte d'azote ainsi sous oxygène moléculaire.

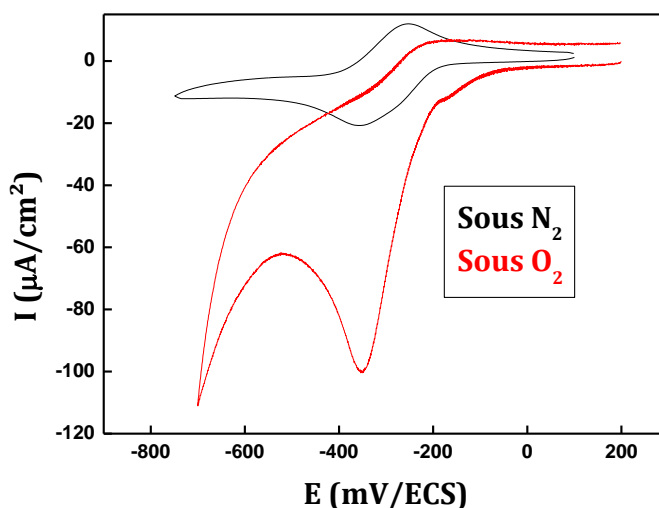
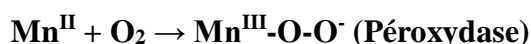


Figure III. 15 : Voltammogrammes cycliques de 10^{-3} dans le DMF/LiClO_4 (10^{-1}) la vitesse 100 mV/s .

Les voltammogrammes cycliques montrent la diminution du pic de courant d'oxydation et l'exaltation du pic de courant de réduction. Ceci explique la formation de l'espèce péroxo au sein de la solution comme le montre l'équation suivante:



L'interaction des métaux de transition avec les molécules d'oxygène moléculaire conduit à la formation d'espèces oxydantes telles que les espèces peroxydases (M-O-O^\cdot). Comme le milieu est riche en électrons, la consommation d'un deuxième électron conduit à la formation de l'intermédiaire superoxo ou les espèces métal-oxo (M=O) si la rupture de la liaison O-O est réalisée. A ce stade, il est important de noter que cette espèce se forme au même potentiel que les espèces Mn(II) se caractérisant par un phénomène de non réversibilité et que le rapport $\text{Ipc}(\text{O}_2)/\text{Ipc}(\text{N}_2)$ exprime l'ampleur de la concentration en espèces super oxo présents dans le milieu réactionnel.

Les espèces conduisent à une exaltation de pic de réduction, exprimant à la fois la rapidité d'attaque du centre métallique Mn(II) par l'oxygène moléculaire et la concentration de l'espèce métal-superoxo formée dans le milieu réactionnel. Quant au processus d'oxydation utilisant l'espèce Mn-oxo responsable des réactions d'oxydation du type « enzymes monooxygénase », l'atome d'oxygène est alors transférée à un substrat tel qu'une oléfine, un alcane ou autre.

L'intermédiaire formé est capable d'induire des réactions d'oxydation impliquant cette espèce peroxydase elle-même ou des espèces métaloxo (Mn-oxo), mais après la coupure de la liaison O-O, en utilisant un co-catalyseur tel que l'anhydride benzoïque.

III.4.2. Étude du comportement de MnL par voltampérométrie linéaire

Un disque tournant est installé sur l'électrode de travail, la vitesse de rotation peut être modifiée par le radiomètre. La vitesse de balayage est fixée à **20 mV/s**. par la suite, nous avons étudié les propriétés redox du complexe **MnLCl** par voltampérométrie linéaire sur électrode à disque tournant afin de confirmer le mode de transfert de charge, de calculer les coefficients de diffusion et des épaisseurs de couches de diffusion sous atmosphère inerte de **N₂** ensuite sous **O₂**.

III.4.2.1. Comportement sous azote

Dans la même cellule et dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, nous avons tracé les courbes du courant cathodique en fonction du potentiel en utilisant une électrode à disque tournant. La vitesse de balayage est fixée **20 mV/s**, les vitesses de rotation de l'électrode sont comprises entre **200** et **2000 tr/min**. La solution est barbotée à l'azote pendant **15** minutes. La **figure III.16**. Ci-après, montre l'évolution du courant cathodique du complexe de Manganèse en fonction du potentiel.

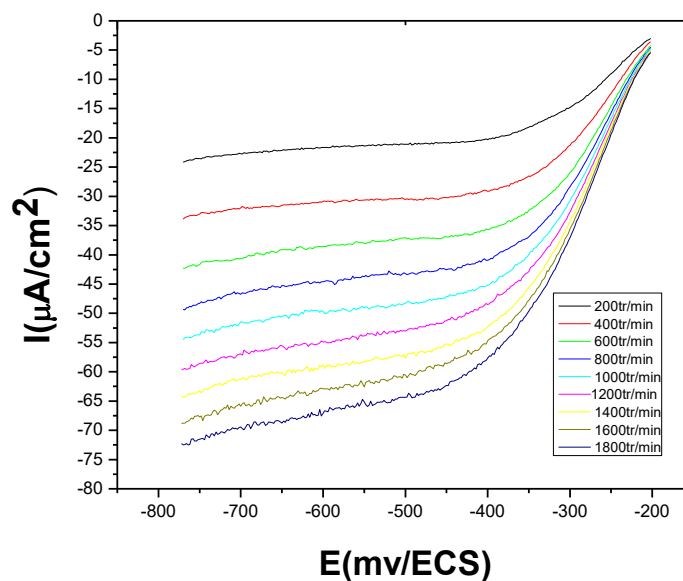


Figure III.16. Voltampérogrammes linéaires de $MnLCl$ dans $DMF/ LiClO_4$, sous N_2 ; $v = 20$ mV/s ; VC (diam 3 mm) à différentes vitesses de rotation.

Ces courbes nous permettent de tracer le courant limite en fonction de la racine carrée des vitesses de rotation, **Figure III.17**

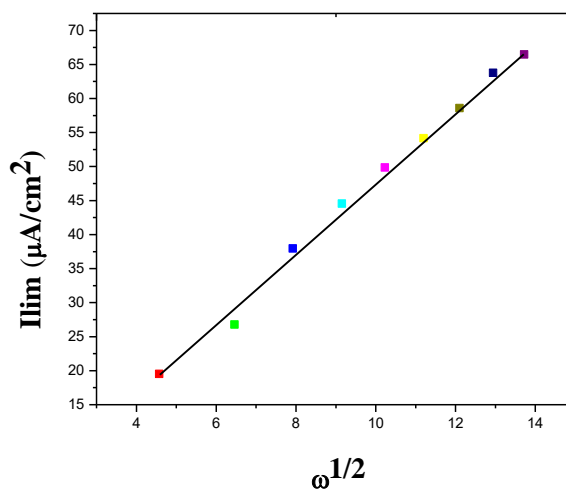


Figure III.17. Evolution des courants cathodiques I_{pc} des complexes de manganèse en fonction des vitesses de balayage, sous N_2

Le courant limite de diffusion évolue linéairement avec la racine carrée de la vitesse de rotation du disque de l'électrode de travail ce qui confirme le caractère diffusionnel du système étudié.

III.4.2.2. Comportement sous oxygène

La même solution précédente est barbotée par l'oxygène moléculaire pendant 15 minutes, ensuite nous avons tracé, pour le complexe de **MnLCl**, les voltampérogrammes linéaires sur électrode à disque tournant, en présence de **O₂**, en fonction des vitesses de rotation allant de **200** à **2000 tr/ min**, **Figure III.18 (A)**. L'évolution linéaire du courant limite en fonction de la racine carrée des vitesses de rotation, **Figure III.18 (B)**, confirme bien que le mode de transfert de charge dans ce cas est purement diffusionnel.

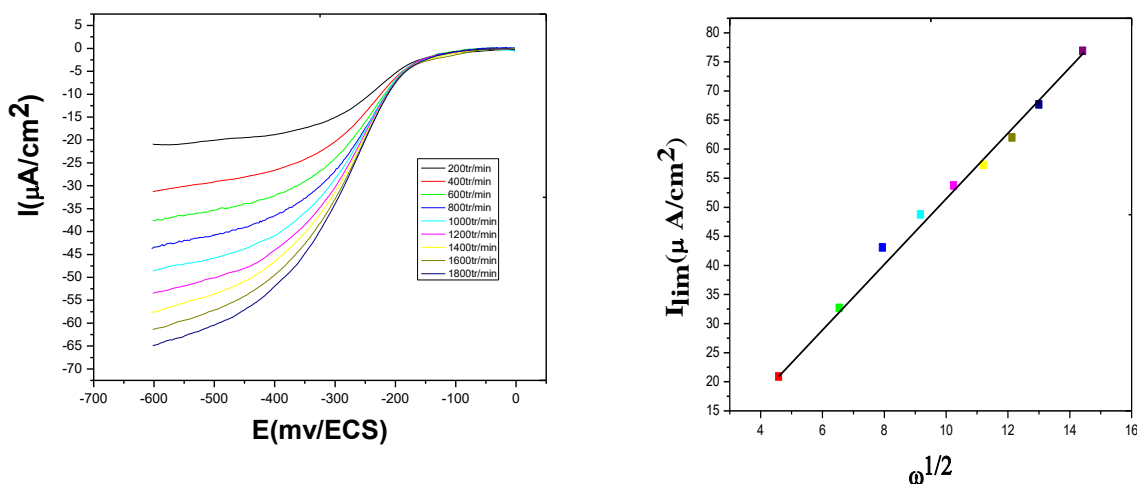


Figure III.18. Voltampérogrammes linéaire de **MnLCl** dans **DMF/ LiClO₄**, sous **O₂** ; $v = 20$ **mV/s** (A), évolution des courants cathodiques **I_{lim} MnLCl** en fonction des $\omega^{1/2}$, sous **O₂** (B).

III.4.2.3. Détermination des coefficients de diffusion

Les valeurs des coefficients de diffusion peuvent être calculées par la relation de Levich donnée ci-après, les valeurs sont montrées dans le tableau **III.3**:

$$D = \left(I_{lim} / 0.62 n F \omega^{1/2} A \gamma^{-1/6} C \right)^{3/2}$$

Tableau III.3. Valeurs des coefficients de diffusion sous N₂ et sous O₂.

	Rot (tr/min)	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800
Sous O₂	I_{lim} (μA/cm²)	21.07	33.14	43.30	49.04	53.82	57	62.15	67.85	51.26
	D*10⁻⁶ (cm²/s)	1.1	1.3	1.39	1.35	1.31	1.3	1.34	1.33	1.38
Sous N₂	I_{lim} (μA/cm²)	19.53	26.77	37.96	44.56	49.85	54.16	58.59	63.74	66.46
	D*10⁻⁶ (cm²/s)	0.99	1.00	1.17	1.20	1.20	1.22	1.19	1.20	1.18

Les coefficients de diffusion sous azote sont relativement élevés par rapport à ceux calculées sous atmosphère d'azote, elles sont de l'ordre de 10⁻⁶ conformément à la littérature.

III.4.2.4. Détermination des épaisseurs des couches de diffusion

Le transport de matière est plus rapide et indépendant du temps. De plus, l'épaisseur de la couche de diffusion δ peut être contrôlée, elle est directement proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode ($\omega^{-1/2}$) selon l'équation suivante

$$\delta = 1.62 \gamma^{\frac{1}{6}} D^{\frac{1}{3}} \omega^{-\frac{1}{2}}$$

Où

- **D** : Le coefficient de diffusion de l'oxydant, exprimé en **cm²/s**
- **ω** : La vitesse de rotation du disque de l'électrode
- **ν** : La viscosité cinématique en **cm²/s**, 'La viscosité cinématique est le rapport de la viscosité dynamique sur la densité, pour le **DMF** ($\nu=8,51.10^{-7}$ cm²/s = **8.51*10⁻³ stocks**).

Tableau III.4. Valeurs des coefficients de diffusion et des épaisseurs des couches de diffusion pour les complexes étudiés sous N₂.

Rot (tr/min)	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800
D*10⁻⁶ (cm²/s)	0.99	1.00	1.17	1.20	1.20	1.22	1.19	1.20	1.18
δ*10⁻⁴	0.28	0.2	0.17	0.15	0.13	0.12	0.11	0.1	0.1

Tableau III.5. Valeurs des coefficients de diffusion et des épaisseurs des couches de diffusion pour les complexes étudiés sous **O₂**.

Rot (tr/min)	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800
D*10⁻⁶ (cm²/s)	1.1	1.3	1.4	1.39	1.35	1.31	1.3	1.34	1
δ*10⁻⁴	0.29	0.21	0.18	0.15	0.14	0.12	0.11	0.11	0.09

III.5. Conclusion

En conclusion de ce chapitre, après la synthèse, la caractérisation et l'identification des différentes structures proposées nous avons réalisé une électrochimie par voltampérométrie cyclique et linéaire, l'examen des courbes ainsi que les données du complexe de Manganèse **MnL** nous montrent la quasi-réversibilité du couple redox du centre actif manganèse. D'après l'étude électrochimique en fonction de vitesses de balayage sous atmosphère azote et sous oxygène nous tirons les résultats suivants :

- Déplacement des potentiels de pic d'oxydation des groupements hydroxyles et de réduction des groupements imines dans le complexe de manganèse à cause de la coordination du centre métallique **Mn** avec les sites donneurs **N₂O₂** du ligand base de Schiff **H₂L**.
- Le complexe de manganèse **MnLCl** génère un couple redox **quasi réversible** à **-307.5 mV/ECS** du au passage du **Mn²⁺** en **Mn³⁺**. Les rapports des courants anodique/cathodique tendent vers l'unité et la différence de potentiel anodique et cathodique ΔE augmente légèrement en fonction de la vitesse de balayage par contre les potentiels de demi-vague sont presque stables et ne sont pas affectés par les vitesses de balayages sous atmosphère d'azote.
- Dans le cas du comportement du complexe **MnLCl** sous oxygène moléculaire, le couple redox fourni est **irréversible**, la rupture de la réversibilité est causée par la consommation des espèces électroactives pour former les espèces peroxydases ou super-oxo. L'intermédiaire formé est capable d'induire des réactions d'oxydation impliquant cette espèce peroxydase elle-même.
- L'évolution linéaire des courants cathodiques en fonction des racines carrées des vitesses de balayage montre que le système étudié est contrôlé par diffusion des espèces électroactives en solution, les valeurs des coefficients de diffusion sont également déterminées par voltampérométrie linéaire sur électrode à disque tournant en fournissant des valeurs d'ordre de 10^{-6} conformément à la littérature.

Références bibliographiques :

- [01] M. Merzougui, K. Ouari, J. Weiss, *J. Mol. Struct.*, 1120 (2016) 239-244.
- [02] G. Grivani, V. Tahmasebi, A.D. Khalaji, *Polyhedron*, 68 (2014) 144–150.
- [03] Merzougui, K. Ouari, *Desalination and Water Treatment*, 83 (2017) 306-313.
- [04] M. Asadi, Z. Asadi, N. Savaripoor, M. Dusek, V. Eigner, M.R. Shorkaei, M. Sedaghat, *Spectrochimica Acta Part A*, 136 (2015) 625-634.
- [05] S. Rayati, A. Ghaemi, N. Sadeghzadeh, *Catal. Commun.*, 11 (2010) 792-796.
- [06] X. D. Feng, X. X. Zhang, Z. N. Wang, J. Song, Y. H. Xing, F. Y. Bai, *New. J. Chem.* 40(2) (2015) 1222-1229.
- [07] K. N. Kumar, R. Ramesh, *Polyhedron*, 24 (2005) 1885–1892.
- [08] A. M. Ajlouni, Z. A. Taha, W. Momani, A. K. Hijazi, M. Ebqa'ai, *Inorg. Chim. Acta*, 388 (2012) 120–126.
- [09] J. M. Sibanyoni, G. B. Bagihalli, S. F. Mapolie, *J. Organomet. Chem.*, 700 (2012) 93-102.
- [10] G. Grivani, S. Delkhosh, K. Fejfarová, M. Dušek, A. D. Khalaji, *Inorg. Chem. Commun.*, 27 (2013) 82–87.

Conclusion

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire vise à étudier la synthèse d'un ligand base de Schiff et d'un complexe de manganèse correspondant, la caractérisation et l'identification des structures proposées et l'investigation des propriétés électrochimiques et électro-catalytiques du complexe préparé.

Premièrement nous avons préparé un ligand base de Schiff tétradentate de type N_2O_2 et son complexe de manganèse **MnLCl** avec des excellents rendements (**92% et 82%** respectivement) ce qui reflète une pureté relativement élevée. Les valeurs de conductivité molaire des composés préparés sont faibles, ce qui assure la nature non électrolytique.

La caractérisation et l'identification des composés synthétisés sont menées à l'aide des méthodes d'analyse spectroscopique **UV/Vis**, **IR**, **1H RMN** et **^{13}C RMN**. En particulier, le **RMN** a confirmé la composition et la structure du ligand **H₂L**.

Le comportement redox du complexe manganèse base de Schiff étudié par voltampérométrie cyclique et voltampérométrie linéaire, basé sur le centre métallique manganèse, indique que le processus d'oxydation et de réduction des sites actifs est quasi réversible contrôlé par diffusion des espèces électroactives en solution en donnant un couple redox à **-305 mV/ECS**. Les coefficients de diffusion sont calculés en utilisant les courbes et la relation de Levich, ils sont de l'ordre de **10^{-6} (cm²/s)** comme il est montré dans la littérature.

Les valeurs des épaisseurs des couches de diffusion sont relativement élevées sous atmosphère aérobie que celles obtenues sous atmosphère inerte d'azote.

L'étude de l'interaction du complexe de manganèse vis-à-vis de l'oxygène moléculaire nous montre l'exaltation des pics cathodiques sous atmosphère aérobie et la disparition des pics d'oxydation, en formant des intermédiaires oxygénés capables d'induire des oxydations des substrats organiques.

Résumé

Un complexe de manganèse, non électrolyte, issu d'un ligand Base Schiff tétradentate de type N_2O_2 a été préparé. Les structures proposées du ligand H_2L et du complexe de manganèse $MnLCl$ sont caractérisées et identifiées par différentes méthodes spectroscopiques telles que **IR**, **UV-Vis**, la **RMN 1H** et la **RMN ^{13}C** . Les propriétés électrochimiques du complexe $MnLCl$ menées par Voltamétrie cyclique dans le **DMF** sur une électrode de carbone vitreux (**CV**) montre une quasi réversibilité du système redox Mn^{2+}/Mn^{3+} sous atmosphère inerte et l'irréversibilité sous atmosphère aérobie. L'interaction du **Mn** avec l' O_2 conduit à la formation des espèces superoxo capables d'induire des oxydations électrocatalytiques de substrats organiques.

Mots-clés : Base de Schiff, complexe de Mn, spectroscopie, RMN, Voltamétrie cyclique et linéaire, oxydation électrocatalytique.

Abstract

A non-electrolyte manganese complex derived from a quaternary ligand of the type N_2O_2 Schiff base was prepared. The proposed structures of the H_2L ligand and the manganese complex $MnLCl$ are characterized by their identification by different spectroscopic methods such as infrared, **UV-vis**, **NMR 1H** and **NMR C^{13}** . The electrochemical properties of the $MnLCl$ composite carried out by cyclic voltammetry in **DMF** on a glassy carbon (**CV**) electrode show semi-reversibility of Mn^{2+}/Mn^{3+} redox system under inert atmosphere and irreversibility under aerobic atmosphere. The interaction of **Mn** with O_2 leads to the formation of Oxo super species capable of inducing electrocatalytic oxidation of organic substrates.

Keywords: Schiff' base, manganese complex, spectroscopy, nuclear magnetic resonance, cyclic and linear voltammetry, electrocatalytic oxidation.

ملخص

تم تحضير معقد منجنيز غير إلكترو ليبت مشتق من ليجندي رباعي من نوع N_2O_2 قاعدة شيف. تتميز الهياكل المقترحة ليجند H_2L ومركب المنجنيز $MnLCl$ بالتعرف عليها بطرق طيفية مختلفة مثل الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية المرئية والرنين المغناطيسي النووي 1H و ^{13}C NMR. تُظهر الخواص الكهروكيميائية لمركب $MnLCl$ المنفذ بواسطة قياس الجهد الدوري في **DMF** على قطب كربون زجاجي (**CV**) شبه انعكاسية لنظام الأكسدة والاختزال Mn^{2+} / Mn^{3+} تحت جو خامل ولا رجعة فيه تحت جو هوائي. يؤدي تفاعل **Mn** مع O_2 إلى تكوين أنواع **super oxo** قادرة على إحداث أكسدة تحفيز كهربائي للركائز العضوية.

الكلمات المفتاحية: قاعدة شيف، معقد المنجنيز، التحليل الطيفي، الرنين المغناطيسي النووي، قياس الفولتميتر الدوري والخطي، الأكسدة التحفيزية الكهربائية.