

Université Assane Seck de Ziguinchor



UFR Sciences et Technologies

Département de Chimie



Spécialité : **S**ynthèse **O**rganique et **P**roduits **N**aturels

Synthèse de nouveaux ligands Bases de Schiff et de leurs complexes avec le cuivre, le nickel et le fer : Etudes spectroscopiques

Présenté par

Mamoudou DOUCOURE

Sous la direction de : **Dr Papa Aly GAYE**, et du **Dr Mbaye Diagne MBAYE**, Enseignants chercheurs (UASZ)

Soutenu publiquement le 08 juillet 2020

Devant le jury composé de :

| | | | | | |
|-----------------------|--------------|---------|-----------------------|-------|--------|
| Président : | Abdoulaye | GASSAMA | Professeur | CAMES | (UASZ) |
| Rapporteur : | Oumar | SAMBOU | Assistant | CAMES | (UASZ) |
| Examineur: | Anastasie | Manga | Maître Assistante | CAMES | (UASZ) |
| Directeur : | Papa Aly | GAYE | Maître Assistant | CAMES | (UASZ) |
| Co-directeur : | Mbaye Diagne | MBAYE | Maître de conférences | CAMES | (UASZ) |

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire Chimie et Physique des matériaux (**LCPM**) de l'Université Assane SECK de Ziguinchor sous la direction du Dr Papa Aly GAYE et du Dr Mbaye Diagne MBAYE.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude au **Dr Papa Aly GAYE**, enseignant chercheur à l'Université Assane SECK de Ziguinchor pour avoir accepté de diriger mes travaux. Egalement, je lui adresse mes sincères remerciements pour la confiance qu'il m'a accordée et son expérience notamment grâce à de nombreux échanges très instructifs.

Je tiens à remercier mon Co-encadrant **Dr Mbaye Diagne MBAYE**, enseignant chercheur à l'Université Assane SECK de Ziguinchor pour la confiance qu'il m'a accordée au laboratoire et ses conseils durant mon cursus. D'ailleurs c'est grâce à lui que j'ai aimé et choisi la CHIMIE depuis ma licence 2.

Mes sincères remerciements à l'endroit du **Pr Abdoulaye GASSAMA**, enseignant chercheur à l'Université Assane SECK de Ziguinchor pour sa disponibilité et de m'avoir honoré de présider le jury de ce mémoire. Ses enseignements en RMN, UV et IR m'ont beaucoup servi pour la caractérisation de mes produits. Au-delà de ses enseignements, il nous considère comme ses fils.

Je tiens à remercier **Dr Oumar SAMBOU**, enseignant chercheur à l'Université Assane SECK de Ziguinchor, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie **Dr Anastasie MANGA**, enseignante chercheur à l'Université Assane SECK de Ziguinchor pour sa formation et d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Je tiens à remercier également **Dr Mamadou LO**, enseignant chercheur à l'Université Assane SECK de Ziguinchor pour ses conseils, enseignements et échanges instructifs durant ma formation.

Je tiens à remercier **Pr Magatte Camara**, enseignant chercheur à l'Université Assane SECK de Ziguinchor pour ses conseils et enseignements en Atomistique et Cristallographie.

Mes sincères remerciements à l'endroit de tous les enseignants chercheurs au département de Chimie pour leurs soutiens et formations.

Je remercie **Dr Saïdou Nourou DIOP et Dr Abdou MBAYE**, enseignants chercheurs à l'Université Assane SECK de Ziguinchor pour leurs formations, ainsi que tous les docteurs du département de CHIMIE.

Je tiens également à remercier la technicienne supérieure au **LCPM** de l'Université Assane SECK de Ziguinchor **Mme Fatoumata Mb. SOUMARE**.

Je remercie tous les étudiants (doctorants et masterants) au département de chimie pour leurs soutiens et encouragements.

Je tiens à remercier mes parents et ma famille pour leurs soutiens, amours et conseils instructifs qui m'ont d'ailleurs beaucoup servi durant ma formation.

Dédicace

A la mémoire de mes grands frères (Amadou et Demba) et de mon père qui ont été toujours à mes côtés pour m'épauler dans mes études.

Je dédie ce travail

A ma mère,

A ma tante,

A mes frères et Sœurs,

A mes ami(e)s,

A tous les étudiants de l'AERM/Z

SOMMAIRE

| | |
|--|------|
| Remerciements..... | I |
| Dédicace..... | III |
| Liste des figures..... | VII |
| Liste des schémas..... | VIII |
| Liste des tableaux..... | VIII |
| Liste des abréviations..... | IX |
| Introduction..... | 1 |
| Chapitre I : Etude bibliographique..... | 2 |
| I. Généralités sur les bases de Schiff..... | 2 |
| I.1 La Synthèse des bases de Schiff..... | 2 |
| I.2 Propriétés des bases de Schiff..... | 3 |
| I.3 Classification de bases de Schiff..... | 4 |
| I.3..1 Base de Schiff monodentate..... | 4 |
| I.3..2 Bases de Schiff bidentate..... | 4 |
| I.3..3 Bases de Schiff tridentate..... | 4 |
| I.3..4 Bases de Schiff tétradentate..... | 5 |
| I.3..5 Bases de Schiff pentadentate..... | 5 |
| I.4 Complexe organométallique et métaux de transition..... | 6 |
| I.4..1 Définition..... | 6 |
| I.4..2 Classification des complexes..... | 6 |
| I.4..3 Les métaux de transition..... | 6 |
| I.4..4 Propriétés des métaux de transition :..... | 7 |
| I.5 Généralités sur le Nickel, le Cuivre et le Fer :..... | 7 |
| I.5.1 Le Nickel..... | 7 |
| I.5.2 Le Cuivre..... | 7 |
| I.5.3 Le Fer..... | 8 |
| I.6 Domaines d'applications des complexes bases de Schiff..... | 9 |
| I.6..1 Biologie..... | 9 |
| I.6..2 Pharmacologie..... | 9 |
| I.6..3 Catalyse..... | 9 |

| | | |
|--|--|----|
| I.6.4 | Magnétisme | 10 |
| I.7 | Les complexes de Fer, Cuivre et Nickel | 10 |
| I.8 | La chromatographie | 10 |
| I.9 | La spectroscopie | 11 |
| I.9.1 | La résonance magnétique nucléaire (RMN) | 11 |
| I.9.2 | Spectroscopie ultra-violet(UV)..... | 11 |
| I.9.3 | Spectroscopie infrarouge (IR) | 12 |
| I.10 | Les thiosemicarbazides | 13 |
| Chapitre II : Synthèse et caractérisation des ligands et complexes | | 14 |
| II. | Synthèse et caractérisation des ligands | 14 |
| II.1 | Synthèse de 2-((E)-(phenylimino) méthyl) phénol (L ₁) | 14 |
| II.1.1 | Spectroscopie RMN- ¹³ C et RMN- ¹ H | 14 |
| II.1.2 | Spectroscopie RMN- ¹³ C du ligand L ₁ | 15 |
| II.1.3 | Spectroscopie RMN ¹ H du ligand L ₁ | 16 |
| II.1.4 | Spectroscopie infrarouge (IR) du ligand L ₁ | 17 |
| II.2 | Synthèse de 1,2-bis (4-méthoxybenzallidène) hydrazine (L ₂)..... | 19 |
| II.2.1 | Spectroscopie RMN- ¹³ C et DEPT-135 | 19 |
| II.2.2 | Spectroscopie RMN- ¹ H | 20 |
| II.2.3 | Spectroscopie infrarouge | 21 |
| II.3 | Synthèse du ligand 1-(2-chlorostyryl)-2,4-diméthoxybenzene (L ₃)..... | 23 |
| II.3.1 | Etude du ligand L ₃ | 23 |
| II.4 | Synthèse du ligand (L ₄) | 23 |
| II.4.1 | Spectroscopie RMN- ¹³ C | 24 |
| II.4.2 | Spectroscopie RMN- ¹ H | 25 |
| II.4.3 | Spectroscopie infrarouge | 26 |
| II.5 | Synthèse des complexes | 27 |
| II.5.1 | Synthèse du complexe (C ₁)..... | 28 |
| II.5.2 | Spectroscopie d'IR du complexe (C ₁) | 28 |
| II.5.3 | Spectroscopie UV du complexe (C ₁)..... | 29 |
| II.5.4 | Etude conductimétrique du complexe (C ₁)..... | 30 |
| II.5.5 | Synthèse du complexes (C ₂)..... | 31 |
| II.5.6 | Synthèse du complexe (C ₃)..... | 31 |
| II.5.7 | Synthèse du complexe (C ₄)..... | 31 |
| II.6 | Etude des Complexes..... | 32 |
| II.6.1 | Spectroscopie IR des complexes (C ₃), (C ₂) et (C ₄) | 32 |

| | | |
|----------------|--|----|
| II.6..2 | Etudes conductimétriques des complexes (C ₂), (C ₃) et (C ₄) | 34 |
| Chapitre III : | Partie expérimentale | 37 |
| III. | Synthèse des ligands et complexes | 37 |
| III.1 | Réactifs, solvants et matériels utilisés | 37 |
| III.1..1 | Réactifs | 37 |
| III.1..2 | Solvants | 39 |
| III.1..3 | Matériels utilisés | 39 |
| III.2 | Synthèse des ligands | 40 |
| III.2..1 | Ligand (L ₁) | 40 |
| III.2..2 | Ligand (L ₂) | 40 |
| III.2..3 | Ligand (L ₃) | 41 |
| III.2..4 | Ligand (L ₄) | 41 |
| III.3 | Synthèse des complexes | 42 |
| III.3..1 | Complexe C ₁ | 42 |
| III.3..2 | Complexe C ₂ | 42 |
| III.3..3 | Complexe C ₃ | 42 |
| III.3..4 | Complexe C ₄ | 42 |
| CONCLUSION ET | PERSPECTIVES | 43 |
| Références | bibliographiques | 44 |
| ANNEXES | | 47 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure 01 : Structure générale d'une base de Schiff | 2 |
| Figure 02 : Exemple base de Schiff monodentate | 4 |
| Figure 03 : Exemples de base de Schiff bidentate | 4 |
| Figure 04 : Exemples de base de Schiff tridentate | 5 |
| Figure 05 : Exemples de base de Schiff tétradentate | 5 |
| Figure 06 : Exemple de base de Schiff pentadentate | 5 |
| Figure 07 : Structure d'un complexe de Ni(II) ; Cu(II) et Fe(II) | 10 |
| Figure 08 : Structure du ligand (L ₁) | 14 |
| Figure 09 : Spectre RMN- ¹³ C(a) et DEPT-135(b) du ligand (L ₁) dans le CDCl ₃ (75 MHz) | 16 |
| Figure 10 : Spectre RMN- ¹ H du ligand (L ₁) dans le CDCl ₃ (300 MHz) | 17 |
| Figure 11 : Spectre infrarouge du ligand (L ₁) | 18 |
| Figure 12 : Structure du ligand (L ₂) | 19 |
| Figure 13 : Spectre RMN- ¹³ C (c) et DEPT-135°(d) du ligand (L ₂) dans le CDCl ₃ (75 MHz) | 20 |
| Figure 14 : Spectre RMN- ¹ H du ligand (L ₂) dans le CDCl ₃ (300 MHz) | 21 |
| Figure 15 : Spectre infrarouge du ligand (L ₂) | 22 |
| Figure 16 : Structure du ligand (L ₄) avec numérotation des carbones | 24 |
| Figure 17 : Spectre RMN- ¹³ C(a) et DEPT-135°(b) du ligand (L ₄) | 25 |
| Figure 18 : Spectre RMN- ¹ H du ligand (L ₄) | 26 |
| Figure 19 : Spectre infrarouge du ligand (L ₄) | 27 |
| Figure 20 : Spectre IR du complexe (C ₁) | 28 |
| Figure 21 : Spectre UV du complexe (C ₁) | 30 |
| Figure 22 : Les structures du complexe (C ₁) | 30 |
| Figure 23 : Spectre IR du complexe (C ₃) | 32 |
| Figure 24 : Spectre IR du complexe (C ₄) | 33 |
| Figure 25 : Spectre IR du complexe (C ₂) | 33 |
| Figure 26 : Structures des complexes (C ₂) et (C ₄) | 35 |
| Figure 27 : Structures des complexes (C ₃) et (C ₄) | 36 |

Liste des schémas

| | |
|---|----|
| Schéma 01 : Mécanisme réactionnel de la condensation de propanaldehyde avec l'éthylamine | 3 |
| Schéma 02 : Tautomèrie de Thiosèmicarbazide : (1) Forme thioamide ; (2) et (3) formes thioliques | 13 |
| Schéma 03 : Synthèse du ligand (L ₁) | 14 |
| Schéma 04 : Synthèse du ligand (L ₂) | 18 |
| Schéma 05 : Synthèse du ligand (L ₃) | 23 |
| Schéma 06 : Synthèse du ligand (L ₄) | 23 |
| Schéma 07 : Synthèse du complexe (C ₁) | 28 |
| Schéma 08 : Synthèse du complexe (C ₂) | 31 |
| Schéma 09 : Synthèse du complexe (C ₃) | 31 |
| Schéma 10 : Synthèse du complexe (C ₄) | 31 |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau 01 : Propriétés physico-chimiques du Cuivre, du Nickel et du Fe | 8 |
| Tableau 02 : Attribution des atomes de carbone du ligand (L ₁) | 16 |
| Tableau 03 : Déplacements chimiques des protons du ligand (L ₁) | 17 |
| Tableau 04 : Bandes de vibrations caractéristiques du ligand (L ₁) | 18 |
| Tableau 05 : Attribution des atomes de carbone du ligand (L ₂) | 20 |
| Tableau 06 : Déplacements chimiques des protons du ligand (L ₂) | 21 |
| Tableau 07 : Bandes de vibrations caractéristiques du ligand (L ₂) | 22 |
| Tableau 08 : Attributions des atomes de carbone du ligand (L ₄) | 25 |
| Tableau 09 : Les déplacements chimiques des protons du ligand (L ₄) | 26 |
| Tableau 10 : Bandes de vibrations caractéristiques du ligand (L ₄) | 27 |
| Tableau 11 : Bandes d'absorption du ligand(MD5) et du complexe (C ₁) | 29 |
| Tableau 12 : Nature et couleur des complexes(C ₃), (C ₄) et (C ₁) | 32 |
| Tableau 13 : Les différentes bandes caractéristiques des complexes | 34 |
| Tableau 14 : Donnés conductimétries des complexes C ₂ , C ₃ , C ₄ et C ₁ | 35 |
| Tableau 15 : Les solvants utilisés | 39 |

Liste des abréviations

IR : infrarouge

UV-visible : ultraviolet-visible

CCM : Chromatographie sur Couche Mince

MHz : Méga Hertz

ppm : Partie par million

δ : Déplacement chimique

U : Vibration de valence (Stretching)

TF : Température de fusion

TMS : Tétraméthyl silane (CH₃)₄Si

TBAB : Bromure de tétrabutylammonium

A : Masse atomique

Z : Numéro atomique

M : Masse molaire

s : Singulet

d : Doublet

t : Triplet

m : Multiplet

td : triplet dédoublet

eV : électron volt

Rdt : Rendement

RMN-¹³C : Résonance magnétique nucléaire du carbone 13

RMN-¹H : Résonance magnétique nucléaire du proton

DEPT : Augmentation sans déformation par transfert de polarisation (Distortionless Enhancement by Polarization Transfert)

EtOH : Ethanol

Introduction

Depuis plusieurs années, la chimie des complexes suscite l'intérêt de beaucoup de chercheurs. La chimie de coordination fut découverte en 1893 par **Alfred Werner**. Elle s'accroît généralement sur les transformations des composés organiques à travers des métaux de transition.

En effet, le complexe organométallique est un assemblage poly-atomique formé d'un atome central (métallique), autour duquel des atomes, ions ou molécules sont liés par coordination [1]. Ces coordinats sont appelés ligands qui sont souvent des bases de Schiff.

Ces dernières sont nées des travaux d'**Hugo** en 1864, elles sont obtenues par condensation des cétones ou aldéhydes avec les amines primaires [2]. L'étude des composés bases de Schiff (imines) a connu un essor considérable durant les trois dernières décennies, suite à la mise en évidence de leurs diverses applications dans plusieurs domaines d'une part et d'autre part à leurs activités pharmacologiques et biologiques [3].

En effet, le grand intérêt accordé à ces composés est lié principalement à leur procédé facile de préparation avec de bons rendements ainsi que leur pouvoir de coordination en solution ou à l'état solide.

Vu leurs propriétés physico-chimiques très variées, ils sont largement utilisés en médecine pour le traitement de plusieurs maladies [4;5], en biologie et en industrie dans la lutte contre la corrosion [6].

C'est dans ce contexte que notre travail consiste à synthétiser de nouveaux ligands bases de Schiff et leurs complexes qui pourraient présenter de meilleures propriétés en vue d'extrapoler leurs domaines d'applications.

Le présent manuscrit est divisé en trois chapitres.

D'abord le **chapitre I** est consacré à une étude bibliographique dans laquelle nous donnerons les généralités sur les bases de Schiff, leurs complexes organométalliques, quelques métaux de transition, leurs propriétés physico-chimiques ainsi que leurs domaines d'applications.

Ensuite, le **chapitre II** est la synthèse et caractérisation des ligands (L_1), (L_2), (L_3) et (L_4) ainsi que les complexes organométalliques avec le Nickel, le Cuivre, et le Fer.

Enfin le **chapitre III** sera constitué d'une partie expérimentale.

Chapitre I : Etude bibliographique

Le présent chapitre est une étude bibliographique sur les bases de Schiff, les complexes avec les métaux de transitions tels que le fer, le cuivre et le nickel ainsi que leurs propriétés physico-chimiques et leurs domaines d'applications.

I. Généralités sur les bases de Schiff

Les bases de Schiff sont des ligands largement exploités en chimie de coordination, du fait de la simplicité de leur préparation et la diversité de leurs applications.

Elles forment des complexes stables avec la majorité des métaux de transition [7].

En effet, les bases de Schiff ont été découvertes en 1864 par un chimiste Allemand du nom d'**Hugo Schiff** (1834-1915). Au sens large, les bases de Schiff ont une formule générale de type $R_2R_3C=NR_1$.

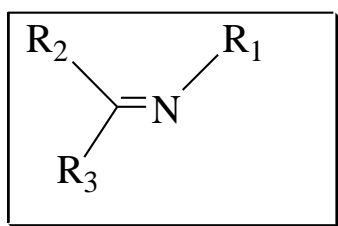
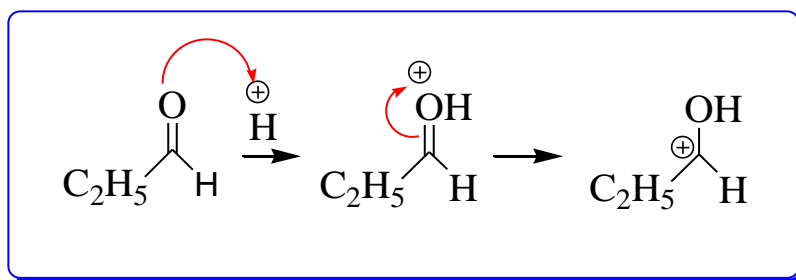
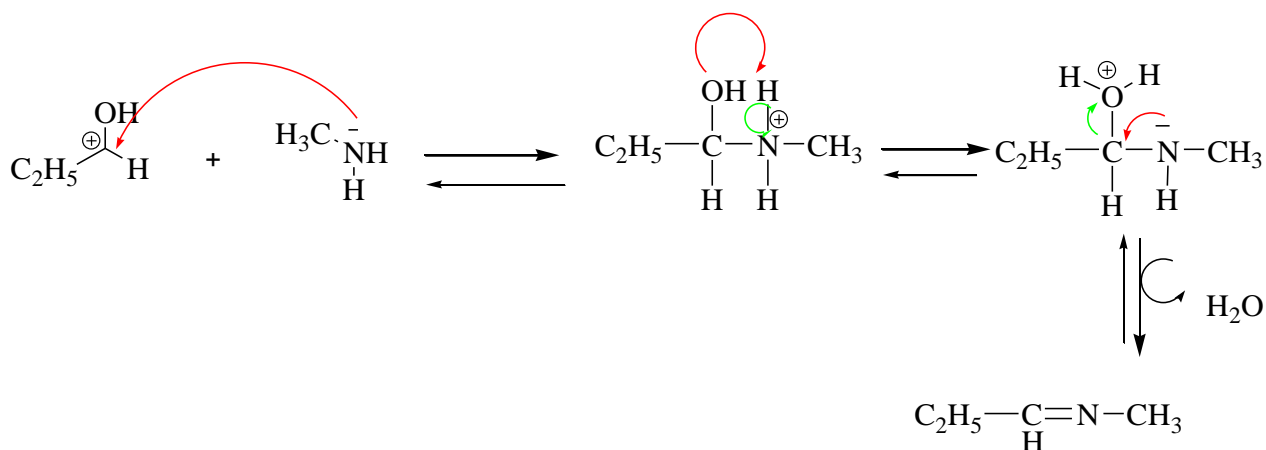


Figure 01 : Structure générale d'une base de Schiff

Les R₁ et R₂ ou R₃ sont des groupements alkyles, aryles ou phényles. En effet, les bases de Schiff contenant des substituants aryles sont généralement plus stables que ceux ne contenant que des substituants alkyle [8;9]. Les ligands à bases 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, il permet d'attaquer facilement les centres actifs de faible densité électronique.

I.1 La Synthèse des bases de Schiff

La synthèse des bases de Schiff est réalisée généralement en milieu alcoolique et souvent au reflux. Dans le cas des bases de Schiff aliphatiques, la réaction se produit en milieu acide comme catalyseur. Le **schéma 01** illustre à titre d'exemple le mécanisme de la réaction de synthèse d'une base de Schiff aliphatique dérivée de l'éthylamine et le propanaldéhyde.

Etape 1 : Formation du carbocation**Etape 2 : Attaque nucléophile sur le carbocation et l'élimination d'eau****Schéma 01 : Mécanisme réactionnel de la condensation de propanaldéhyde avec l'éthylamine**

En effet, la première étape consiste à faire une addition nucléophile d'une amine primaire sur la fonction carbonyle d'un aldéhyde ou d'une cétone, suivi d'un transfert de proton entre l'azote et l'oxygène conduisant à un carbinolamine.

La protonation de l'atome d'oxygène transforme l'hydroxyle (-OH) en un bon groupement partant (H₂O) qui peut être éliminé par le basculement du doublet électronique libre de l'azote (**schéma 01**) [10].

Les bases de Schiff linéaires ou cycliques acquièrent diverses propriétés sur le plan de leurs stabilités, leurs basicités, leurs modes de coordination et leurs domaines d'application.

I.2 Propriétés des bases de Schiff

Les bases de Schiff sont facilement caractérisées par infrarouge du fait de la fréquence de vibration du groupe azométhine (C=N) comprise entre **1603 –1680 cm⁻¹** [11] Selon la nature

des différents substituants sur les atomes de carbone et d'azote, 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[12].

I.3 Classification de bases de Schiff

Les bases de Schiff occupent une place importante dans les produits organiques. Elles sont classées par rapport au nombre de liaisons qui peuvent se former avec les métaux. Ces ligands bases de Schiff existent sous plusieurs types : mono, bi, tétra et poly-dentates.

I.3.1 Base de Schiff monodentate

C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison. (**Figure 02**)

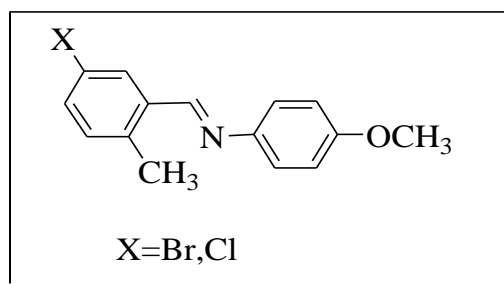


Figure 02 : Exemple de base de Schiff monodentate

I.3.2 Bases de Schiff bidentate

Ce sont des bases de Lewis qui donnent deux paires d'électrons à un atome métallique. En effet, ils peuvent se présenter sous plusieurs types : N,N ; O,N etc.

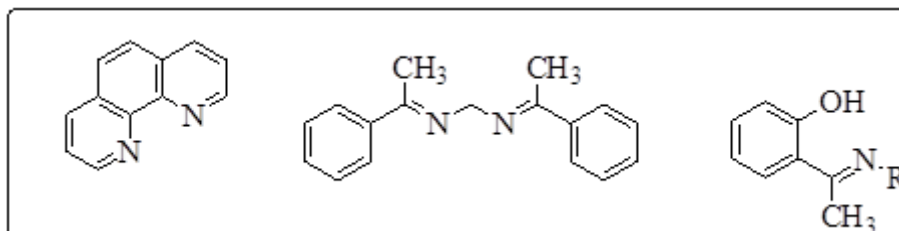


Figure 03 : Exemples de base de Schiff bidentate

I.3.3 Bases de Schiff tridentate

Ce sont des ligands souvent utilisés dans la chimie de coordination du fait de leurs pouvoirs à stabiliser les métaux de transition et les éléments électrodonneurs [13]. En effet, les ligands

tridentates qui ont un site (ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables [14].

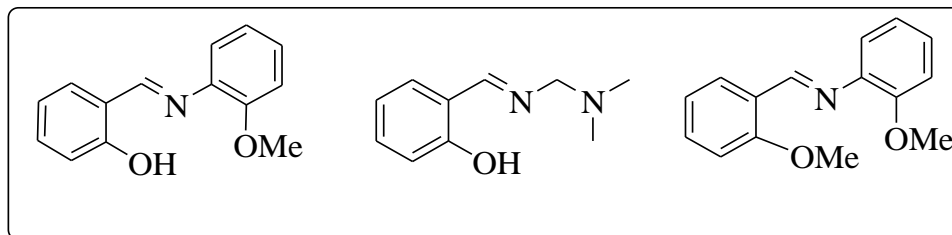


Figure 04 : Exemples de base de Schiff tridentate

I.3..4 Bases de Schiff tétradentate

Les bases de Schiff tétradentate sont les plus étudiées car elles présentent une grande habilité à coordiner les ions métalliques et les complexes ainsi formés sont très souvent stables car ils peuvent renfermer des cycles chélates (cycles à 5 ou cycles à 6) très stables. Un grand nombre de ces bases de Schiff dérive de l'acétophénone, du salicylaldéhyde ou autres composés apparentés.

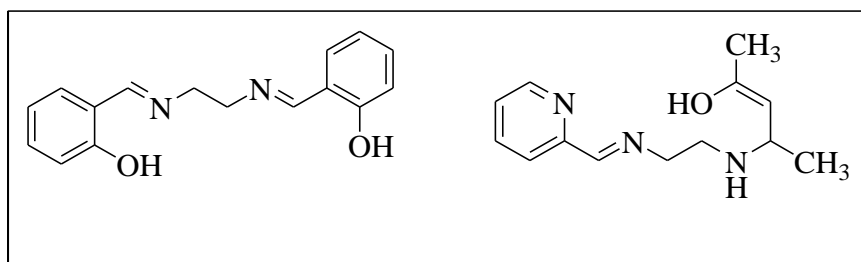


Figure 05: Exemples de base de Schiff tétradentate [15]

I.3..5 Bases de Schiff pentadentate

Ce sont des ligands qui contiennent cinq atomes donneurs disposés de sorte que la coordination de l'ion métallique soit possible.

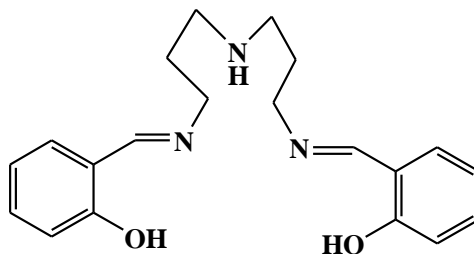


Figure 06 : Exemple de base de Schiff pentadentate

I.4 Complexe organométallique et métaux de transition

I.4.1 Définition

Un complexe organométallique est un composé constitué d'un **centre métallique** (cation central) entouré de groupes donneurs d'électrons (ions ou molécules) appelés **ligands** qui sont associés à l'atome central par des liaisons chimiques [16].

Suivant la nature et la charge de chacun des composants du complexe, il peut être neutre, chargé positivement ou négativement [17]. Les complexes de coordination utilisés en biologie ou en pharmacologie sont souvent à base des métaux de transition.

Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de sa structure et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands.

Lorsqu'un ion est entouré de ligands pour former un complexe, on parle de réaction de **complexation**. Ces réactions provoquent souvent des changements de couleur démontrant que les propriétés électroniques des complexes sont différentes de celles des réactifs de départ.

I.4.2 Classification des complexes

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Selon le nombre d'atomes centraux, ils peuvent être **monométalliques** (mononucléaires), **bimétalliques** (binucléaire), **trimétalliques** (trinucléaire) ou **polymétalliques** (polynucléaire).

I.4.3 Les métaux de transition

Les métaux de transition sont ainsi appelés parce que leurs propriétés chimiques sont transitionnelles entre celles des éléments du bloc **s** et du bloc **p**. Dans le tableau de classification périodique de Mendeleïev, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments [18].

Ils sont des éléments du bloc **d** du tableau périodique placés entre les éléments du bloc **s** et ceux du bloc **p**. Ils ont une sous couche **d** incomplète. On distingue deux familles parmi les métaux de transitions :

- Les métaux nobles, dont l'énergie de première ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène. Cela signifie qu'ils s'oxydent difficilement et se lient rarement à d'autres éléments. Ces éléments sont rares et chers comme l'or, le platine, l'argent.

- Les métaux non nobles, leurs énergies de premières ionisations sont supérieures à celle de l'hydrogène, ils s'oxydent à l'air libre plus facilement que les métaux nobles [19].

Les métaux de transitions ont des propriétés qui leurs sont spécifiques.

I.4..4 Propriétés des métaux de transition :

Les métaux de transition ont plusieurs propriétés [20] :

- Faible électronégativité
- Températures de fusion élevées $>1000^{\circ}\text{C}$ (sauf Zn)
- Métaux durs et conducteurs (Cu)
- Plusieurs degrés d'oxydation possibles
- Composés paramagnétiques, colorés

I.5 Généralités sur le Nickel, le Cuivre et le Fer :

I.5..1 Le Nickel

Le nickel est un métal de transition dans le groupe **VIII** du tableau périodique qui suit le fer et le cobalt. Sa configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$. Bien qu'il puisse exister dans plusieurs états d'oxydation -1, 0, +2, +3, +4, son état d'oxydation le plus fréquent est le nickel (+2) dans les conditions environnementales normales [21].

Il est classé en **24ème** position selon le degré d'abondance dans la nature et septième élément de transition le plus abondant [22].

Le nickel a une masse molaire de **58,69 g/mole** et une masse volumique de **8,9 g/cm³** avec un point de fusion de 1455°C [23]. Il possède 5 isotopes stables ^{58}Ni (68,08 %), ^{60}Ni (26,22 %), ^{61}Ni , ^{62}Ni et ^{64}Ni [24].

Divers complexes à base de nickel ont été utilisés en biologie comme agent antiépileptiques, anticonvulsifs et présentent une activité antibactérienne, antimicrobienne et anti-cancéreuse [25].

I.5..2 Le Cuivre

Le cuivre (**Cu**) est un élément pur qui présente sur ses surfaces une teinte rose. C'est un métal ductile possédant une conductivité électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confère des usages variés.

Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages. Les propriétés déterminantes, les emplois du cuivre et de ses alliages sont par ordre d'importance : la conductivité électrique, la résistance à la corrosion, la conductivité thermique, la malléabilité, l'aptitude au soudage et au brasage, les propriétés fongicides [26].

Le cuivre est un élément du groupe **IB** avec l'or et l'argent. Il peut exister sous condition normale dans quatre états d'oxydation, 0, 1, 2, 3.

I.5..3 Le Fer

Le fer est l'élément chimique de symbole Fe. L'isotope le plus abondant a une masse atomique ($A=56$), son numéro atomique ($Z=26$) et sa configuration électronique : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^6, 4s^2$. C'est un métal très ductile qui se trouve toujours dans la nature sous forme de composé chimique ou d'alliage dans les météorites.

Il joue un rôle majeur en tant qu'oligoélément. Les degrés d'oxydation du fer varient de +2 à +8, mais les plus courants sont le fer (II) et le fer (III). Le fer (III) qui possède une énergie d'ionisation égale à 30,64 eV est plus stable que le fer (II) d'énergie d'ionisation égale à 16,18 eV.

Tableau 01 : Propriétés Physico-chimiques du Cuivre, du Nickel et du Fer

| Propriétés | Cuivre | Nickel | Fer |
|--|------------|------------|--|
| Classification périodique | IB | VIIIB | VIIIB |
| Numéro atomique | 29 | 28 | 26 |
| Masse volumique (g/Cm ³) à 20°C | 8,96 | 8,90 | 7,87 |
| Masse atomique (g/mol) | 63,54 | 58,69 | 55,847 |
| Couche externe électronique | $4s^23d^9$ | $4s^23d^8$ | $4s^23d^6$ |
| Rayon ionique (nm) | 0,075 | 0,069 | Fe ²⁺ = 0,075 Fe ³⁺ = 0,069 |
| Volume molaire (Cm ³ /mol) à 20°C | 7,11 | 6,59 | |
| Electronégativité de Pauling | 1,9 | 1,8 | 1,83 |
| Energie de première ionisation (Kg/mol) | 178 | 735 | 762,5 |
| Energie de fusion (Kg/mol) | 13,05 | 17,47 | |
| Energie de vaporisation (Kj/mol) | 300,3 | 370,4 | 349,6 |

I.6 Domaines d'applications des complexes bases de Schiff

L'utilisation des complexes ne se limite pas uniquement à l'échelle de laboratoire. En effet, elle a été extrapolée à l'échelle industrielle (la biologie, la pharmacologie, la catalyse et le magnétisme) faisant partie des systèmes innovants les plus exploités dans le domaine de la recherche.

I.6.1 Biologie

Les bases de Schiff dérivées de salicyaldéhyde ou orthovanilline et leurs complexes de nickel qui sont préparés par Hassan Keypour et ses collaborateurs ont montré une activité antibactérienne [27].

Egalement les ligands bases de Schiff dérivées d'aniline et de salicyaldéhyde et leurs complexes de fer(II), de Nickel(II) qui sont préparés par Charef et ses collaborateurs ont montré une activité antibactérienne [28].

I.6.2 Pharmacologie

La pharmacologie est une science du vivant qui étudie les mécanismes d'interaction entre une substance active et l'organisme. En effet, les complexes sont très utilisés du fait de leurs propriétés : anti-inflammatoires, antifongiques, antivirales], anti-tumeur et activités cytotoxiques [29].

Certains chercheurs comme Khairul I. Ansari et ses collaborateurs [30] ont analysé l'activité anti-tumorale de plusieurs complexes Mn (salen) et Mn (salphen).

I.6.3 Catalyse

Dans la synthèse, les bases de Schiff sont utilisées comme intermédiaires réactionnels et leurs complexes métalliques comme catalyseurs dans plusieurs types de réactions : les réactions d'oxydation, de réduction, d'époxydation, d'hydrolyse et les réactions électrophiles [31].

Les travaux de S. Yousef Ebrahimipour et ses collaborateurs [32] sur l'activité catalytique ont été faits sur la réaction électrophile de l'indole avec l'aldéhyde dans le bromure de tétrabutylammonium (TBAB) fondu pour obtenir bis (indolyl) dérivés du méthane.

I.6.4 Magnétisme

Le magnétisme est une branche de la physique à l'interface avec la chimie, il étudie les propriétés magnétiques des molécules. Il est souvent utilisé pour le stockage, le contrôle et le traitement de l'information au niveau moléculaire.

En effet, Mostafa El-Behery et collaborateurs [33] ont synthétisé des complexes de cuivre, nickel, et de fer, et certains d'entre eux ont montré des interactions antiferromagnétiques.

I.7 Les complexes de Fer, Cuivre et Nickel

Les complexes, selon leurs types de ligands et ions métalliques peuvent être symétriques ou antisymétriques.

Oswole et ses collaborateurs [34] ont préparé des complexes antisymétriques avec la base de Schiff [(HOC₆H₃(OCH₃) C(C₆H₅) N(CH₂CH₂) NC(CH₃) CHC(C₆H₅) OH)]. Il a été montré que ce dernier réagit de manière tétradentée et se coordonne à travers le N- iminique et l'O-enolique. Les complexes obtenus ont la géométrie plan-carrée suivante (**Figure 07**).

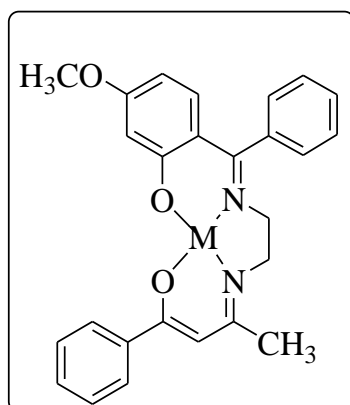


Figure 07 : Structure d'un complexe de Ni(II), Cu(II) et Fe(II)

I.8 La chromatographie

La chromatographie est une technique qui permet de séparer et d'identifier les différents composés d'un mélange. Le principe est basé sur la différence d'affinité des composés du mélange avec la phase stationnaire et la phase mobile.

Le chromatogramme traduit la variation du soluté dans l'éluant en fonction du temps. Il existe plusieurs types de chromatographies parmi lesquelles, nous nous intéressons à celle de la couche mince.

La chromatographie sur couche mince (CCM)

C'est une technique d'analyse qui est utilisée en générale pour suivre l'avancement d'une réaction, connaître la composition d'une fraction séparée sur colonne ou visualiser la pureté d'un produit.

Elle comprend :

Une phase stationnaire : c'est une couche mince de matériel absorbant (usuellement du gel de silice, de l'oxyde d'aluminium ou de la cellulose) ;

Une phase liquide, dite phase mobile ou éluant : un solvant ou un mélange de solvants qui va entraîner les composés à se séparer le long de la phase stationnaire.

I.9 La spectroscopie

Elle étudie les interactions entre la matière et le rayonnement électromagnétique. Ces interactions sont nombreuses et leurs études font appel aux phénomènes d'absorption qui peuvent être définis soit par sa fréquence, sa longueur d'onde et son nombre d'ondes [35]. L'analyse qualitative et quantitative des composés inorganiques et organiques sont basées sur l'émission et l'absorption des rayonnements UV- Visible et infrarouge des espèces atomiques et moléculaires.

I.9..1 La résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN (résonance magnétique nucléaire) est une technique qui permet d'étudier la matière. Elle est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. En effet, elle est utilisée pour les éléments comportant des nombres de nucléons impairs comme les hydrogènes ^1H , les carbones ^{13}C , les azotes ^{15}N etc.

L'absorption de l'énergie par le proton se traduit par un signal de résonance. Le déplacement chimique exprimé en **ppm** détermine l'environnement du proton. Chaque zone de déplacement chimique correspond à un type de proton bien précis.

Les intensités relatives aux signaux sont proportionnelles au nombre de noyaux. Elles donnent des renseignements structuraux sur l'enchaînement des groupements dans la molécule.

I.9..2 Spectroscopie ultra-violet(UV)

C'est une technique qui met en évidence les variations d'absorption, d'énergie d'une substance soumise au rayonnement ultraviolet.

Le tracé représente l'intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence. La région UV du spectre s'étend de 10 à 400 nm, mais l'appareil usuel ne permet le tracé des spectres que pour des longueurs d'onde supérieures à 190 nm [35].

I.9..3 Spectroscopie infrarouge (IR)

L'infrarouge donne des informations sur les groupements fonctionnels présents dans une molécule. Les modes de vibration d'un groupement chimique dépendent fortement du reste de la molécule, chaque molécule produit un spectre d'absorption qui lui est caractéristique [36].

L'absorption de l'infrarouge s'observe pour des complexes métalliques liés par covalence qui sont généralement actifs dans la région infrarouge de grande longueur d'onde [37].

Déplacement chimique

Il correspond à la modification de la fréquence de résonance des noyaux au sein des molécules en fonction de leurs liaisons chimiques. La présence du nuage électronique constitue un blindage électronique qui atténue légèrement le champ magnétique auquel le noyau aurait dû être soumis.

Cette différence de fréquence de résonance est exprimée en **ppm**, qui est une valeur indépendante de l'amplitude du champ magnétique. La valeur du déplacement chimique nous renseigne ainsi sur le groupement moléculaire que portent les noyaux d'hydrogène. En effet, le déplacement chimique d'un proton est relié à la constante de blindage.

Constante de blindage

Elle est définie comme étant directement proportionnelle à la densité du nuage électronique qui entoure le noyau. Si la densité d'électrons augmente, l'effet du champ magnétique sur le noyau décroît, et au contraire si la densité d'électrons diminue, l'effet du champ magnétique sur le noyau croît.

Chaque proton dans une molécule est blindé à des degrés divers dépendant de son environnement électronique. Les différences entre les fréquences de résonance des différents protons d'une molécule sont très petites.

Effet d'un groupement électroattracteur et électro-donneur

Un groupement attracteur d'électrons sur un carbone voisin de celui sur lequel est fixé le proton diminuera la densité électronique ou le blindage et provoquera la résonance du proton vers les champs faible (fréquences plus élevées).

Et à l'inverse, un groupement donneur d'électrons sur un carbone voisin de celui sur lequel est fixé le proton augmentera la densité électronique ou le blindage et provoquera la résonance du proton vers les champs forts (fréquences plus basses).

I.10 Les thiosemicarbazides

Les thiosemicarbazides ($\text{NH}_2\text{-NH-CSNH}_2$) sont les dérivés d'hydrazine de l'acide thiocarbamique. Ils présentent deux formes tautomères thione-thiol. A l'état solide, elles existent sous la forme thione (1) [38]. En solution, ils se présentent sous la forme d'un mélange des deux formes tautomériques (1) et ((2) et (3)). Le tautomère (3) est rarement isolé [39].

Cependant la forme thiol prédomine à l'état de solution et conduit à la formation d'un ligand bidenté (ou tridenté), ce qui entraîne la formation d'un chélate à cinq chaînons comprenant l'ion métallique [39]. La forme thione (1) est neutre et favorise une coordination bidentée.

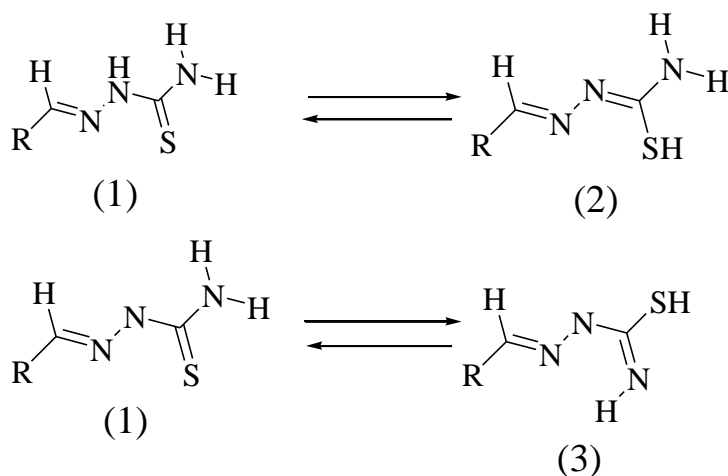


Schéma 02: Tautomérie de thiosemicarbazide : (1): Forme Thioamido; (2) et (3) Formes Thioliques

Dans cette partie bibliographique, nous avons eu un aperçu sur l'importance des bases de Schiff et leurs complexes ainsi que leurs différents domaines d'applications.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des ligands et complexes

II. Synthèse et caractérisation des ligands

II.1 Synthèse de 2-((E)-(phenylimino) méthyl) phénol (L₁)

La condensation entre l'aniline et le salysaldehyde dans l'éthanol en présence d'acide sulfurique après 02 heures de reflux donne le produit (L₁) sous forme de poudre jaune avec un rendement de 64% (Schéma 03).

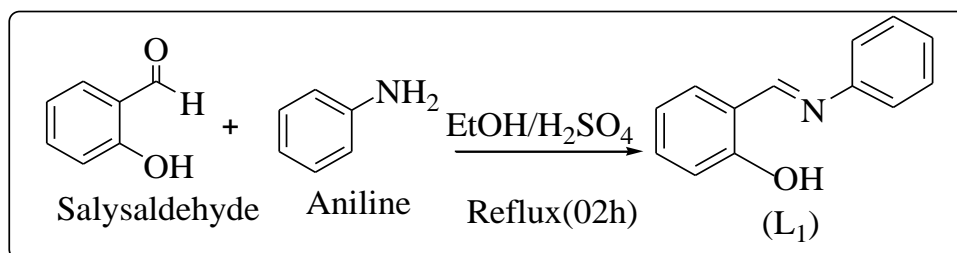


Schéma 03 : La synthèse du ligand (L₁)

II.1.1 Spectroscopie RMN-¹³C et RMN-¹H

La résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone sur un spectromètre (300 MHz) dans le CDCl₃ avec comme référence interne le TMS (tétraméthylsilane) a été utilisée pour la détermination structurale du 2-((E)-(phenylimino) méthyl) phénol.

Les atomes de carbone du composé 2-((E)-(phenylimino) méthyl) phénol sont numérotés en tenant compte de leurs déplacements chimiques.

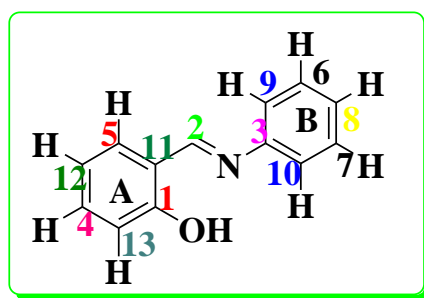


Figure 08 : Structure du ligand (MD2)

Les protons du noyau aromatique (A) ne sont pas isochrones donc donnent différents signaux. En effet, le noyau étant ortho substitué, le groupement hydroxyle (OH) est un électrodonneur et les protons du carbone C₁₂ et C₁₃ sont blindés par effet mésomère donneur. Au contraire le

groupement azométhine ($\text{CH}=\text{N}-\text{R}$) déblindé les protons des atomes de carbones **C4** et **C5** par effet mésomère attracteur.

II.1..2 Spectroscopie RMN- ^{13}C du ligand **L₁**

Le spectre RMN- ^{13}C présente **onze** pics correspondant aux onze types d'atomes de carbone dans la structure de (**L₁**) dont **dix** sont aromatiques et un carbone de la fonction azométhine.

- L'attribution du carbone lié à l'hydroxyle (**OH**) au numéro **1** est due au fait qu'il est plus déblindé par rapport à celui de l'azométhine qui porte le numéro **2**. Les carbones **C1** et **C2** sortent respectivement à **162,69** et **161,16 ppm**.
- Les valeurs **148,54** et **133,16 ppm** correspondent respectivement aux carbones **C3** et **C4**. Par ailleurs, le carbone **C3** subit un effet de déblindage de l'atome d'azote et le carbone **C4** est déblindé par effet mésomère électroattracteur du groupement azométhine.
- Les atomes de carbone **C5** et **C6** sortent respectivement à **132,28** et **129,42 ppm**. Pour le noyau (**B**) avec la symétrie, les carbones **C6** et **C7** sortent au même niveau avec le même déplacement chimique. Le même phénomène est observé au niveau des carbones **C9** et **C10** qui résonnent à **121,17 ppm**.
- Les carbones **C11**; **C12** et **C13** sortent respectivement à **119,23**; **119,07** et **117,28** du fait de leurs positions par rapport au groupement hydroxyle.

Le spectre **DEPT-135** montre la disparition des pics des atomes de carbone **C1** ; **C3** et **C11** correspondant aux carbones quaternaires.

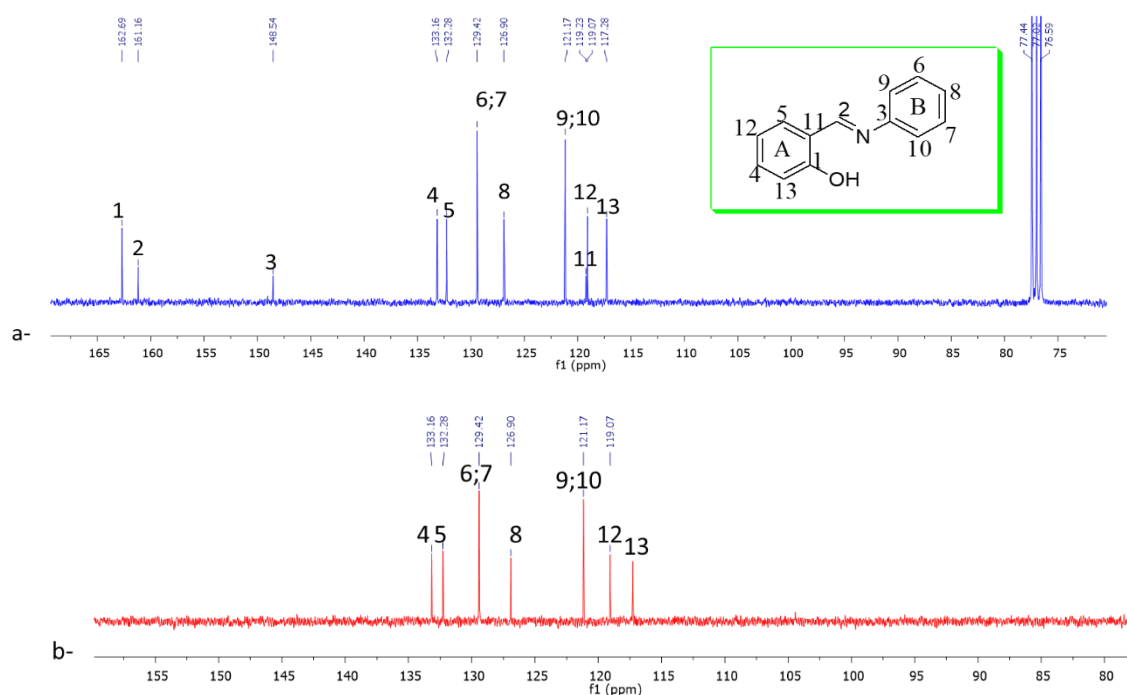


Figure 09: Spectres RMN-¹³C (a) et DEPT-135 (b) du ligand (L₁) dans le CDCl₃ (75 MHz)

Les attributions des atomes de carbone du composé (L₁) sont consignées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 02 : Attribution des atomes de carbone du ligand (L₁)

| Attribution | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 |
|-------------|--------|---------|--------|--------|--------|
| δ (ppm) | 162,69 | 161,16 | 148,54 | 133,16 | 132,28 |
| C6, C7 | C8 | C9, C10 | C11 | C12 | C13 |
| 129,42 | 126,90 | 121,17 | 119,23 | 119,07 | 117,28 |

II.1..3 Spectroscopie RMN ¹H du ligand L₁

Le spectre RMN-¹H du composé (L₁) donne des signaux compris entre **5 à 9,6 ppm**. Le solvant résiduel étant le CDCl₃ donc son signal sort vers **7,26 ppm**.

- Le proton **H2** du carbone de l'azométhine résonne à **8,50 ppm** sous forme de singulet, du fait de l'effet de déblindage de l'atome d'azote.
- Dans la zone aromatique, on identifie les protons **H4** et **H5** qui sortent dans l'intervalle **7,19-7,13 ppm** sous forme de massif.
- Les protons **H6** à **H10** résonnent dans la zone **7,32-7,23 ppm** sous forme de massif.

- Enfin, les protons **H13** et **H12** sortent respectivement dans les intervalles **6,85-6,79 ppm** et **6,92-6,90 ppm**. En effet, le proton **H13** apparaît sous forme de doublet ($J_{ortho} = 6$ Hz) et le proton **H12** sous forme de triplet dédoublé ($J_{ortho} = 9$ et 6 Hz). Ils sont moins déblindés du fait de l'effet mésomère électrodonneur du groupement hydroxyle (**OH**)

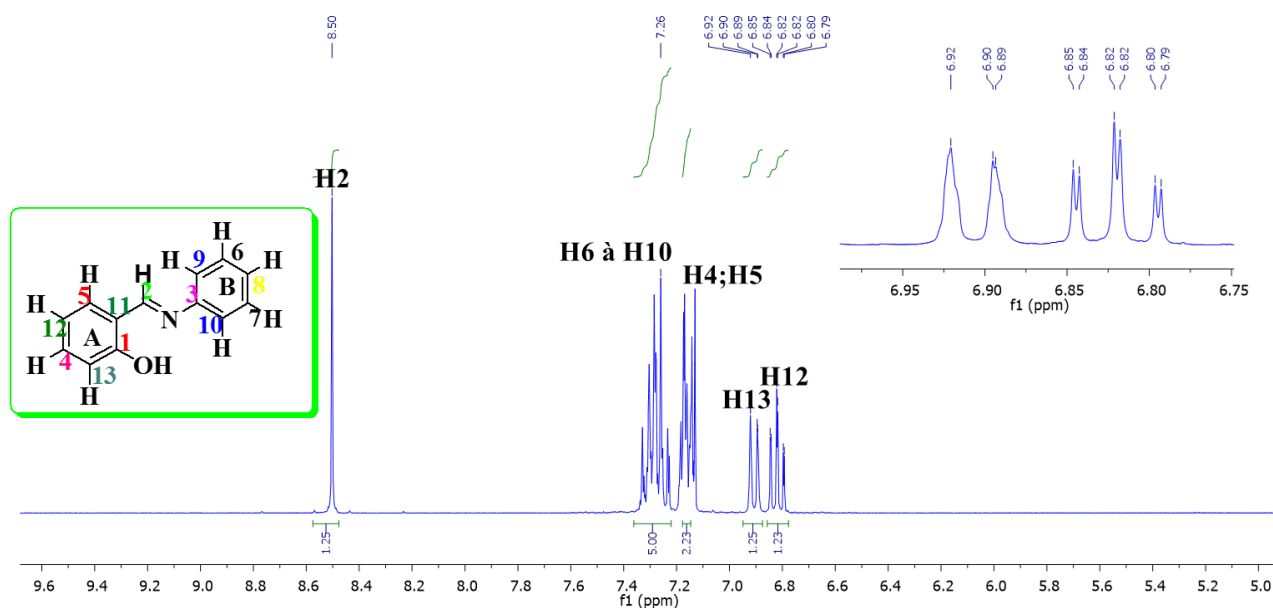


Figure 10: Spectre RMN-¹H du ligand (**L**₁) dans le CDCl₃ (300 MHz)

Les déplacements chimiques des protons du ligand (**L**₁) sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 03 : Déplacements chimiques des protons du ligand (**L**₁)

| Protons | H2 | H4 ; H5 | H6 à H10 | H12 | H13 |
|---------------|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|
| d (ppm) | 8,5 | 7,19-7,13 | 7,33-7,23 | 6,92-6,90 | 6,85-6,79 |
| Multiplicités | s | m | m | td | d |
| J(Hz) | | | | 9;6 | 6 |

II.1..4 Spectroscopie infrarouge (IR) du ligand **L**₁

Le spectre infrarouge du composé (**L**₁) a été enregistré dans le domaine de fréquence comprise entre **500** et **4000 cm⁻¹**. Il a été analysé dans le spectromètre **BRUKER**.

L'analyse du spectre IR a montré :

- Une bande de vibration d'élongation de la liaison (C=N) à 1614 cm^{-1} [40];
- L'absence de la bande (OH) phénolique vers 3300 cm^{-1} peut être due à une éventuelle formation de la liaison hydrogène;
- La bande à 1453 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation des liaisons (C=C) aromatique [40]. La vibration d'élongation des (CH) aromatique apparait vers 3000 cm^{-1} [41];
- En fin les vibrations d'élongations des 5 protons aromatiques voisins du noyau (B) donnent une fréquence à 736 et 895 cm^{-1} et pour le noyau aromatique (A), la vibration d'élongation autour de 752 cm^{-1} justifie la présence d'un noyau aromatique ortho-substitué [41].

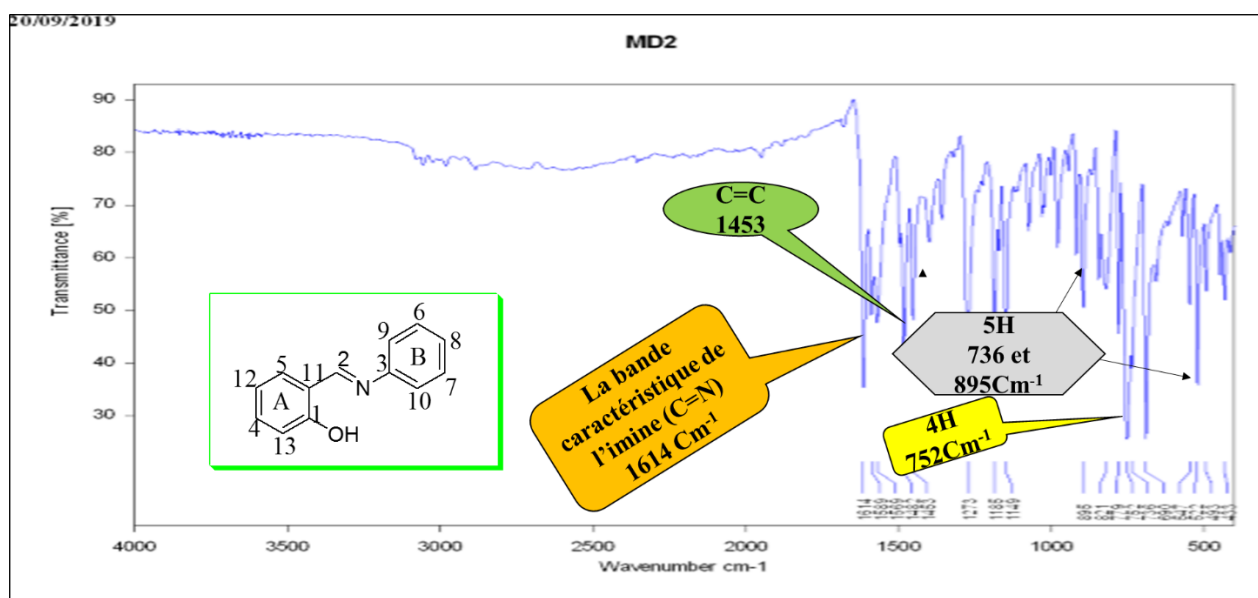


Figure 11 : Spectre infrarouge du ligand (L_1)

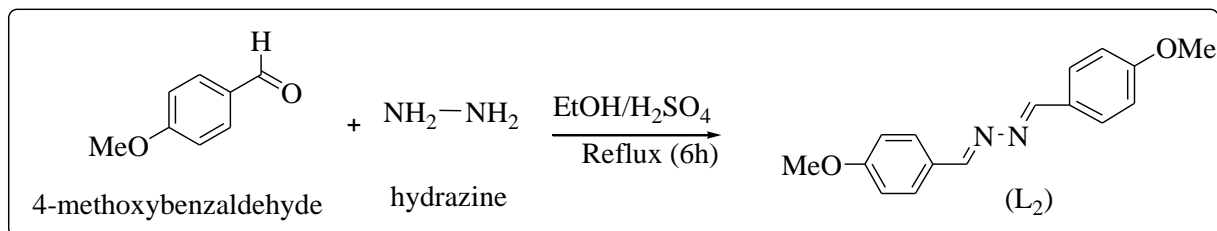
Les différentes vibrations sont consignées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 04 : Bandes de vibrations caractéristiques du ligand (L_1)

| Groupements | C=N | C=C | CH(Ar) | 5H (voisins) | 4H (voisins) |
|---------------------------------|------|------|--------|--------------|--------------|
| Vibrations (cm^{-1}) | 1614 | 1453 | 3000 | 736 et 895 | 752 |

II.2 Synthèse de 1,2-bis (4-méthoxybenzallidène) hydrazine (L₂)

La double condensation entre l'hydrazine et le 4-méthoxybenzaldéhyde dans l'éthanol en présence de l'acide sulfurique après 06 h de reflux conduit à la formation du produit (L₂) de couleur jaune avec un rendement de 74% (Schéma 04).



II.2.1 Spectroscopie RMN-¹³C et DEPT-135

L'analyse structurale du composé (L₂) a été faite par résonance magnétique nucléaire du carbone sur un spectromètre (75 MHz) dans du CDCl₃ en utilisant comme référence interne le TMS (tétraméthylsilane).

Les atomes de carbone du composé (L₂) sont numérotés suivant leurs déplacements chimiques.

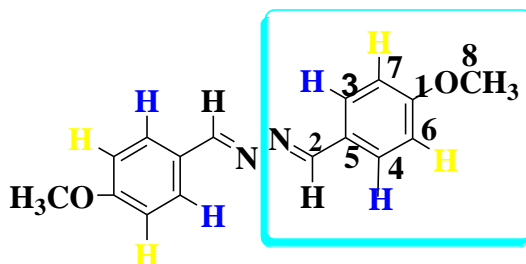


Figure 12 : Structure du ligand (L₂)

Le spectre RMN-¹³C nous indique la présence de huit atomes de carbone du fait de la symétrie de la molécule dont 6 sont aromatiques, un carbone méthoxy et un carbone azométhine. Les carbones C1 lié au méthoxy et C2 d'azométhine sont les plus déblindés.

Dans le DEPT-135, on note la disparition des pics à 162,01 ppm et 127,02 ppm. Ces dernières correspondent respectivement aux carbones quaternaires C1 et C5.

- Le carbone azométhine C2 résonne à 161,07 ppm.
- Les carbones C3 et C4 sont déblindés par effet mésomère attracteur de l'imine, ils résonnent dans la même zone à 130,14 ppm.
- Les carbones C6 et C7 résonnent à 114,26 ppm du fait de l'effet électrodonneur du groupement (OMe).

- Enfin le carbone **C8** donne un pic à **55,39 ppm**. (Figure 13)

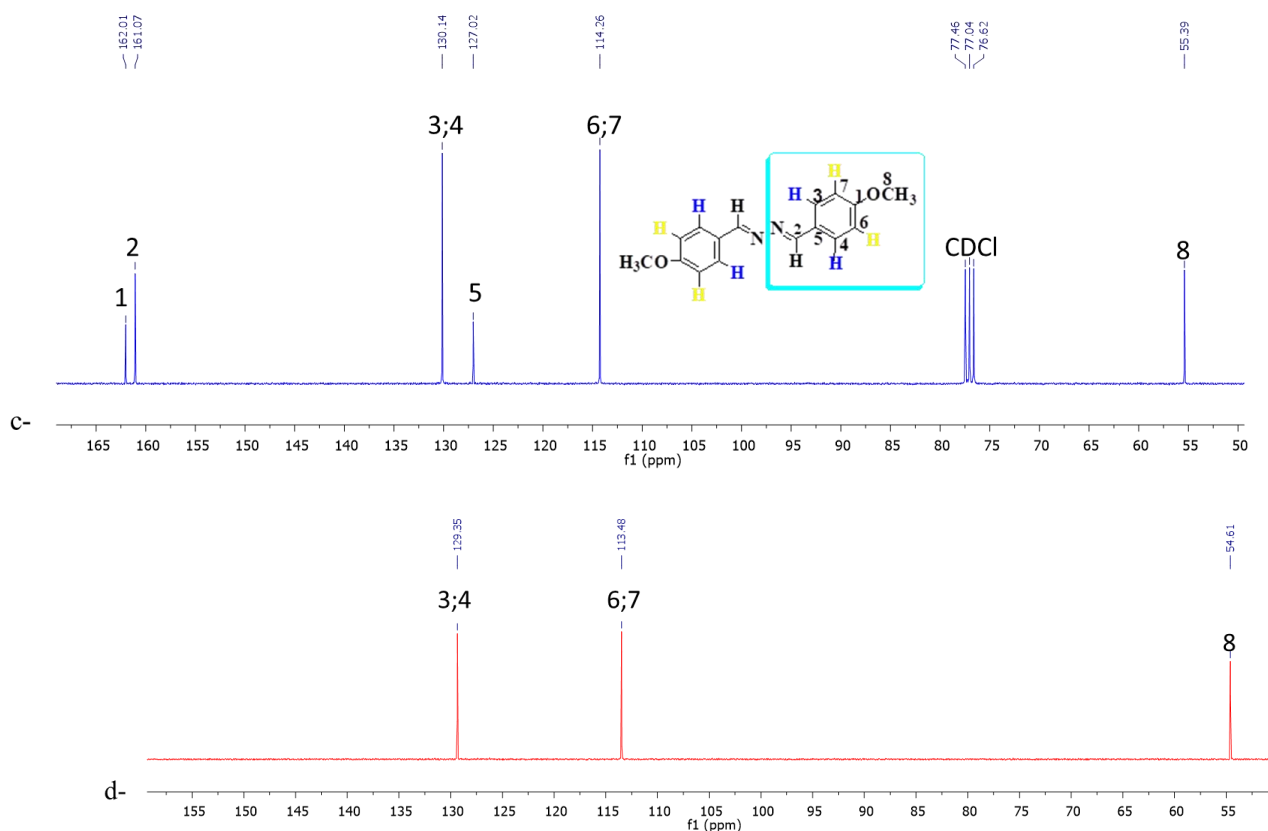


Figure 13 : Spectres $RMN-^{13}C$ (c) et DEPT-135 (d) du ligand (L_2) dans le $CDCl_3$ (75 MHz). Les attributions des différents atomes de carbone sont consignées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 05 : Attribution des atomes de carbone du ligand (L_2)

| Attribution | C1 | C2 | C3, C4 | C5 | C6, C7 | C8 |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| δ (ppm) | 162,01 | 161,07 | 130,14 | 127,02 | 114,26 | 55 ,39 |

Après l'analyse des spectres de la $RMN-^{13}C$ et du DEPT-135, nous nous intéressons au spectre de $RMN-^1H$.

II.2..2 Spectroscopie $RMN-^1H$

Le spectre $RMN-^1H$ donne des signaux compris entre **3,87 et 8,61 ppm**.

- Le proton du méthoxy **H8** étant moins déblindé sort à **3,87 ppm** sous forme de singulet

- Le proton de l'atome de carbone **C2** étant plus déblindé apparaît à **8,61 ppm** sous forme de singulet.
- Les protons **H4** et **H3** sortent à **7,78 ppm** sous forme de doublet (*méta* = 3 Hz).
- Enfin les protons **H6** et **H7** sortent à **6,96 ppm** sous forme de doublet (*J ortho*=6 Hz).
(figure 15)

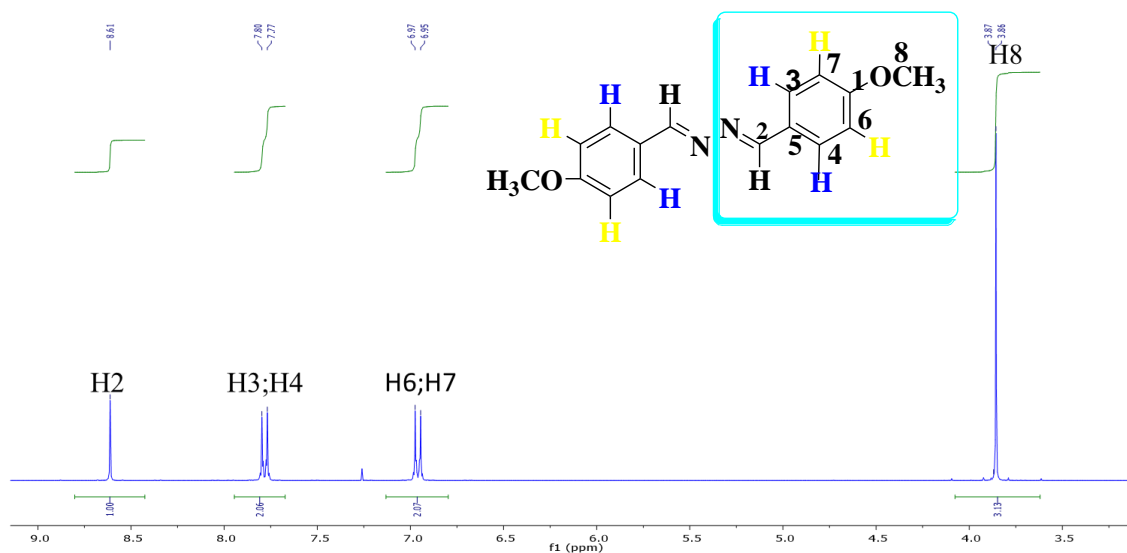


Figure 14 : Spectre RMN-¹H du ligand (L_2) dans le $CDCl_3$ (300 MHz)

Les déplacements chimiques des protons du ligand (L_2) sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 06 : Déplacements chimiques des protons du ligand(L_2)

| Protons | H2 | H3 et H4 | H6 et H7 | H8 |
|--------------|------|----------|----------|------|
| d (ppm) | 8,61 | 7,78 | 6,96 | 3,87 |
| Multiplicité | s | d | d | s |
| J(Hz) | | 3 | 6 | |

Le spectre **IR** nous permet d'identifier les différentes fonctions de la molécule (L_2).

II.2..3 Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge est enregistré dans un domaine visuel de fréquence comprise entre **500 à 4000 cm^{-1}** . Il a été analysé sur un spectromètre **BRUKER**.

Parmi les bandes caractéristiques, nous avons :

- Une bande de vibration intense du groupement imine ($CH=N$) à **1602 cm^{-1}** ;
- Une bande à **1463 cm^{-1}** a été relevée qui est la vibration d'élongation des ($C=C$);

- Une bande moyennement intense caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison (C - N) apparaît à **1303 cm⁻¹** ;
- La vibration d'élongation des **CH(Ar)** apparaît vers **2829 cm⁻¹**[41];
- Une bande de valence d'intensité moyenne à **1251 cm⁻¹** correspond au groupement (C-O) asymétrique ;
- Enfin l'absorption à **831 cm⁻¹** indique que le noyau aromatique est para-substitué autrement dit deux hydrogènes sont voisins [41] ;

La présence de la bande d'imine et l'absence de la vibration de la fonction aldéhyde (4-méthoxybenzaldéhyde) nous confirment que la condensation a eu lieu. (Figure 15)

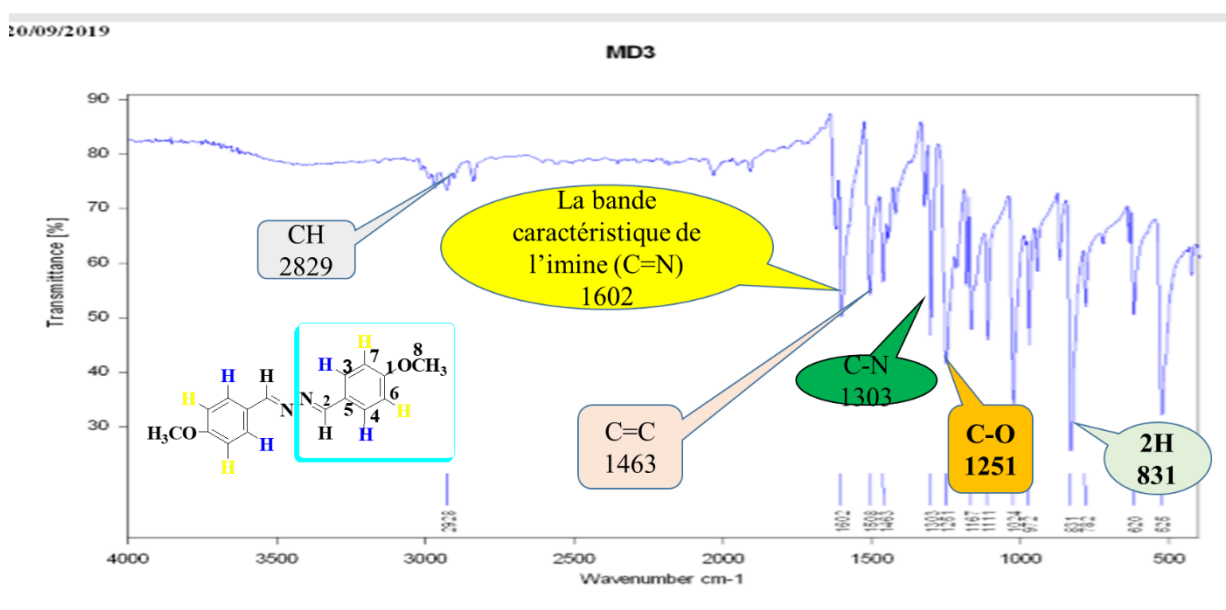


Figure 15 : Spectre infrarouge du ligand (L₂)

Les différentes bandes de vibrations caractéristiques du composé(L₂) sont consignées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 07 : Bandes de vibrations caractéristiques du ligand (L₂)

| Groupements | C=C | C=N | C-N | CH(Ar) | C-O | 2H(Voisins) |
|--------------------------------|------|------|------|--------|------|-------------|
| Vibrations (cm ⁻¹) | 1463 | 1602 | 1303 | 2829 | 1251 | 831 |

II.3 Synthèse du ligand 1-(2-chlorostyryl)-2,4-diméthoxybenzène (L₃)

La condensation entre le chlorobenzaldéhyde et le 2,4-diméthoxyaniline dans l'éthanol en présence d'acide sulfurique après 24h de reflux pourrait conduire à la formation du ligand L₃ (Schéma 05).

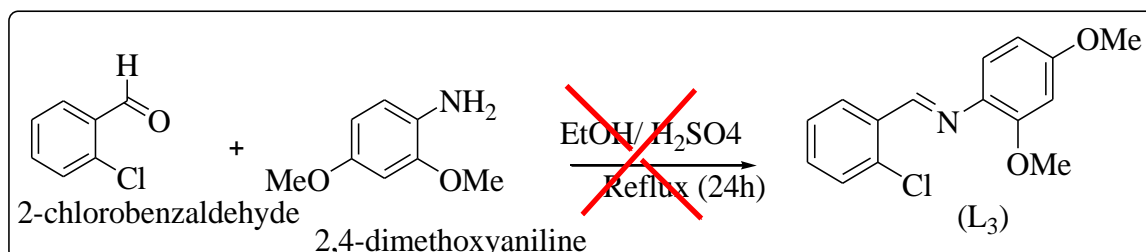


Schéma 05 : Synthèse du ligand (L₃)

II.3.1 Etude du ligand L₃

La plaque CCM effectuée lors de la réaction révèle la présence de deux taches dans le milieu réactionnel.

Le spectre RMN-¹³C nous indique la présence de huit pics correspondant aux huit atomes de carbone alors on devait s'attendre à quinze atomes de carbone dans la molécule. Par ailleurs, le spectre DEPT-135 met en évidence cinq pics correspondants aux cinq atomes de carbone porteurs d'hydrogènes. L'absence de certains pics, nous montre qu'il y'a trois atomes de carbone quaternaires dans le composé L₃ (Annexe).

Cependant, les analyses spectrales ont montré que le produit obtenu n'est pas celui attendu mais plutôt le mélange des réactifs de départ.

II.4 Synthèse du ligand (L₄)

La condensation entre le thiosemicarbazide et 2-chlorobenzaldéhyde dans l'éthanol en milieu acide conduit à la formation du ligand (L₄). Ce dernier est un produit de couleur blanche avec un rendement de 79,3%.

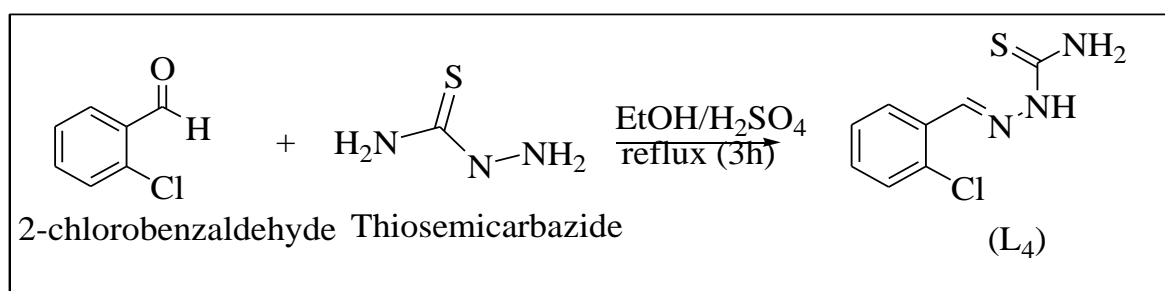
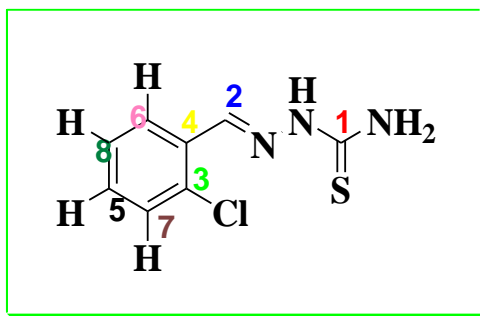


Schéma 06 : Synthèse du ligand (L₄)

II.4..1 Spectroscopie RMN-¹³C

L'analyse du spectre RMN-¹³C indique la présence de **8** atomes de carbone dont **6** sont aromatiques, un de la fonction thiol et un azométhine. La structure de (**L4**) avec numérotation des carbones est représentée ci-dessous.



*Figure 16 : Structure du ligand (**L4**) avec numérotation des carbones*

- Le carbone lié à l'atome de soufre et l'azote étant le plus déblindé porte le numéro **1**. Il résonne à **180,01 ppm**.
 - Le carbone azométhine **C2** sort à **138,50 ppm**.
 - Le déblindage du carbone **C4** est dû à l'effet mésomère électroattracteur de l'imine.
 - Les carbones **C5** et **C6** résonnent respectivement à **131,12** et **129,85 ppm**. Ces deux atomes de carbone subissent un effet mésomère électroattracteur de l'imine.
- Dans le **DEPT-135**, on note l'absence de la résonance des atomes de carbone quaternaires **C1**, **C3** et **C4** respectivement à **180,01** ; **133,87** et **131,75 ppm**.
- Enfin, les signaux à **127,25 ppm** et **127,17 ppm** correspondent respectivement aux atomes de carbone **C7** et **C8**. Ces derniers subissent un effet mésomère électrodonneur du chlore. (**figure 17**)

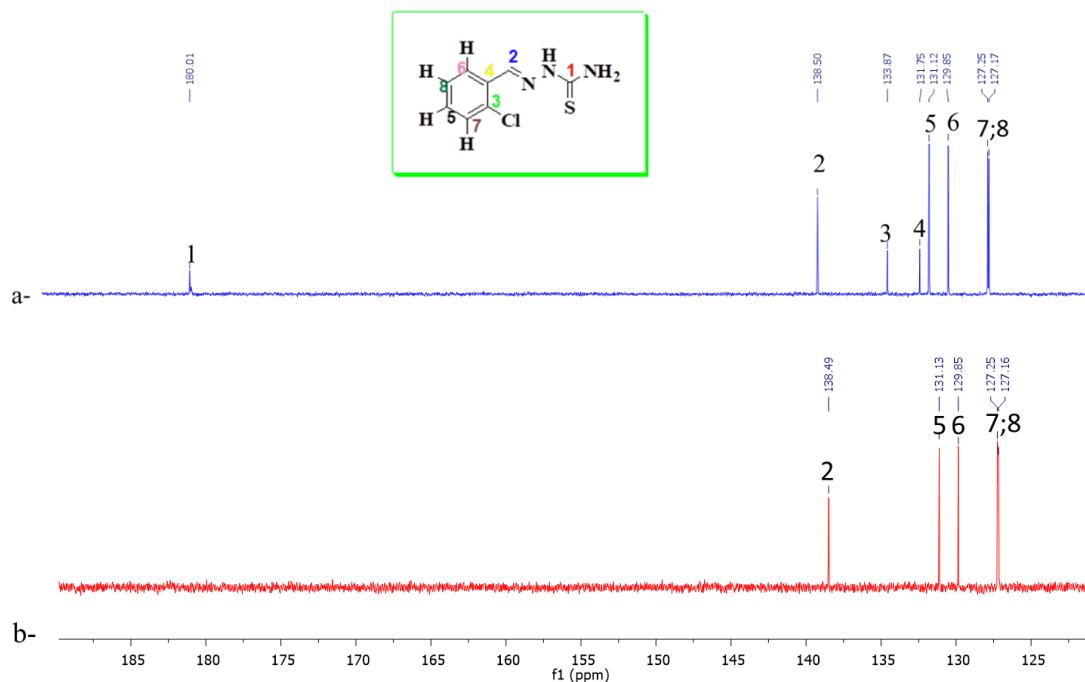


Figure 17: Spectres RMN- ^{13}C (a) et DEPT-135(b) du ligand (**L4**)

Les différentes attributions des atomes de carbone de la molécule (**L4**) sont consignées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 08 : Attributions des atomes de carbone du ligand (**L4**)

| Attribution | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 | C7 | C8 |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| δ (ppm) | 180,01 | 138,50 | 133,87 | 131,75 | 131,12 | 129,85 | 127,25 | 127,17 |

Toujours dans l'optique de confirmer les informations antérieures du RMN- ^{13}C , l'analyse du spectre RMN- ^1H nous indique le nombre de protons et leurs déplacements chimiques dans le composé (**L4**).

II.4..2 Spectroscopie RMN- ^1H

Le spectre RMN- ^1H donne des signaux entre 2,09 à 9 ppm.

- Le proton **H2** de l'imine sort à **8,6 ppm** sous forme de singulet.
- Egalement les signaux des protons NH et **NH2** sortent respectivement à **7,95** et **2,09 ppm**.
- Les signaux des protons **H5**, **H6** et **H7** apparaissent dans l'intervalle **7,55-7,35 ppm** sous forme de massif.
- Le proton **H8** sort sous forme de doublet dédoublé à **8,22 ppm** ($J_{ortho} = 8; 8 \text{ Hz}$).

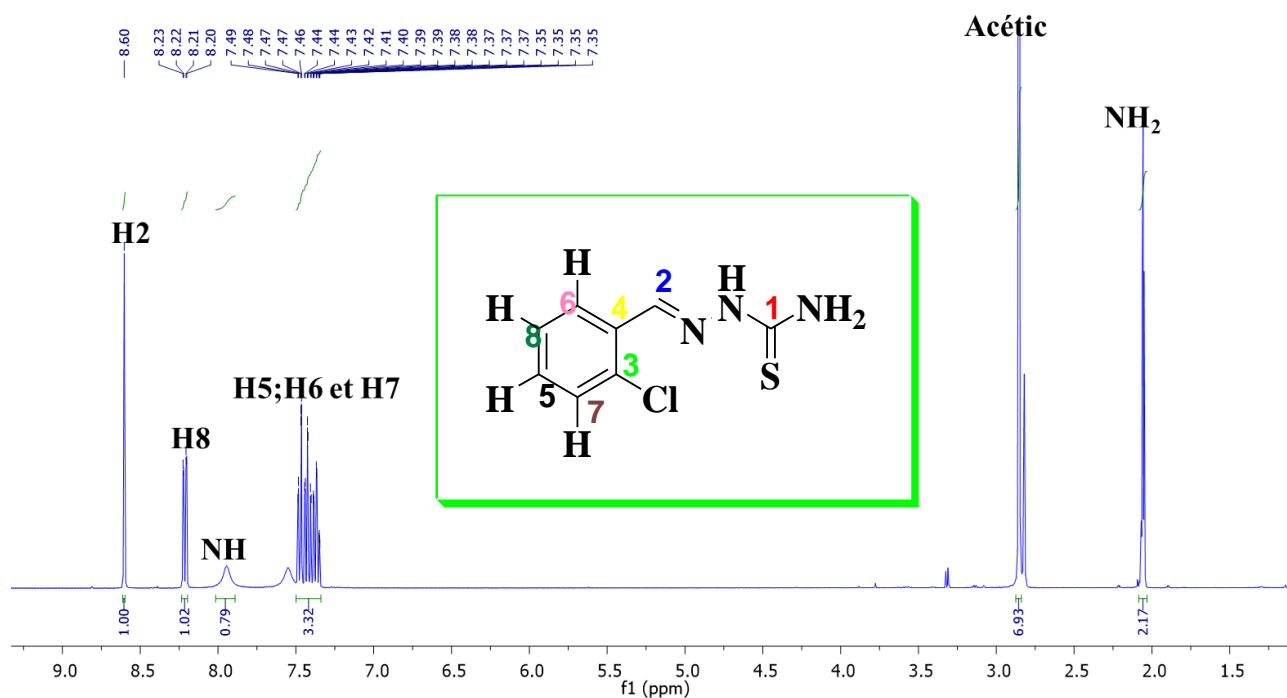


Figure 18 : Spectre RMN- ^1H du ligand (L_4)

Les déplacements chimiques des protons du ligand (L_4) sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 09 : les déplacements chimiques des protons du ligand (L_4)

| Protons | H(2) | NH | H8 | NH ₂ | H5, H6 et H7 |
|--------------|------|-------|------|-----------------|--------------|
| d (ppm) | 8,60 | 10,68 | 8,22 | 2,09 | 7,55-7,35 |
| Multiplicité | s | s | dd | s | m |
| J(Hz) | | | 8;8 | | |

II.4..3 Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge a été enregistré dans un domaine visible de fréquence comprise entre **500 à 4000 cm^{-1}** . Parmi les différentes bandes caractéristiques nous avons :

- La bande de vibration d'élongation de la liaison imine $\nu(\text{C}=\text{N})$ qui vibre à **1608 cm^{-1}** et la vibration de valence $\nu(\text{N}-\text{H})$ à **3244 cm^{-1}** [42]
- La bande de valence à **1099 cm^{-1}** est attribuée à la liaison $\nu(\text{C}=\text{S})$.
- La bande à **1591 cm^{-1}** est le siège de la vibration d'élongation de la liaison $\nu(\text{C}=\text{C})$ du noyau aromatique [42].

- La bande large de l'amine (NH_2) vibre à 3413 cm^{-1} [42]
- La vibration d'élongation à 748 cm^{-1} indique que le noyau aromatique est ortho-substitué autrement dit qu'il y'a la présence de quatre hydrogènes voisins.
- Enfin, le pic Ar-Cl apparaît à 1045 cm^{-1} (figure 19).

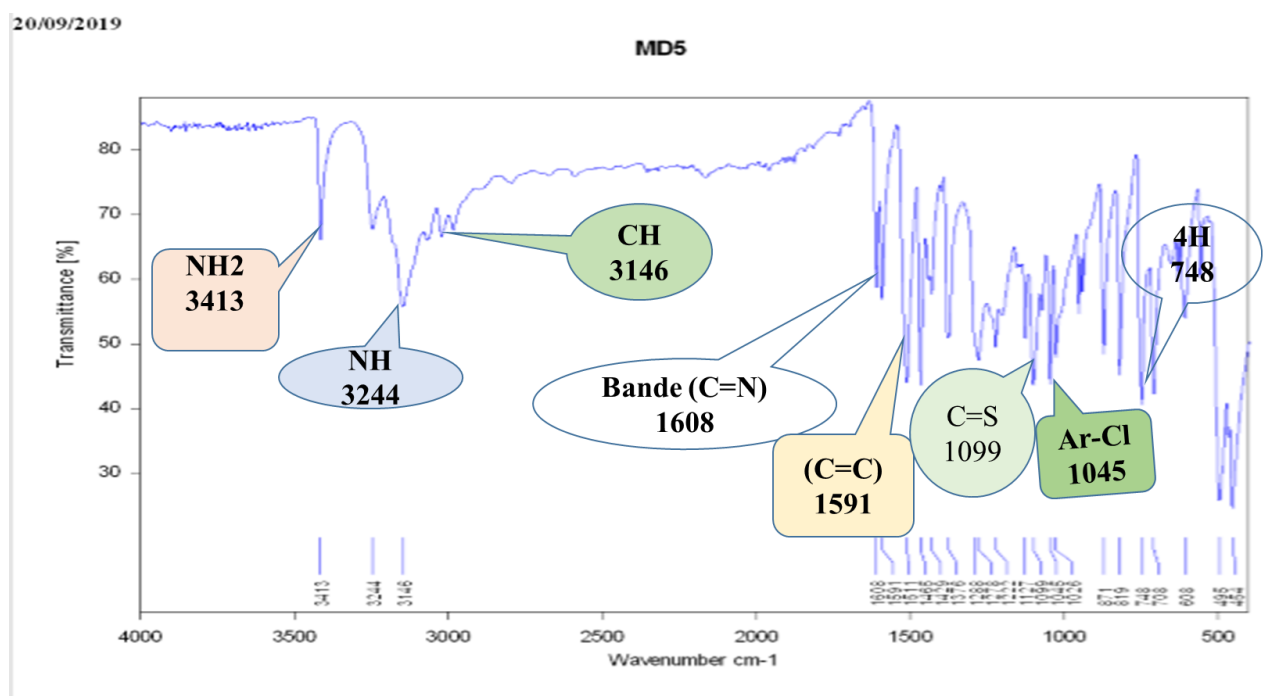


Figure 19 : Spectre infrarouge du ligand (L_4)

Toutes les vibrations d'élongation nécessaires pour caractériser le composé (L_4) sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 10 : Bandes de vibrations caractéristiques du ligand (L_4)

| Groupements | N-H | NH_2 | C=N | C=S | C=C | Ar-Cl | 4H |
|---------------------------------|------|---------------|------|------|------|-------|-----|
| Vibrations (cm^{-1}) | 3244 | 3413 | 1608 | 1099 | 1591 | 1045 | 748 |

II.5 Synthèse des complexes

Après l'étude réalisée sur la synthèse des bases de Schiff, nous nous intéressons au mode de coordination du ligand (L_4) vis-à-vis des nitrates de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), chlorures de Nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et chlorures de Fer ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

II.5..1 Synthèse du complexe (C₁)

Le complexe de cuivre (C₁) est obtenu par une réaction entre le ligand (L₄) et le chlorure de cuivre di-hydraté dans l'éthanol après de 2 heures de reflux. Le produit obtenu est de couleur jaune avec un rendement de 54,24%.

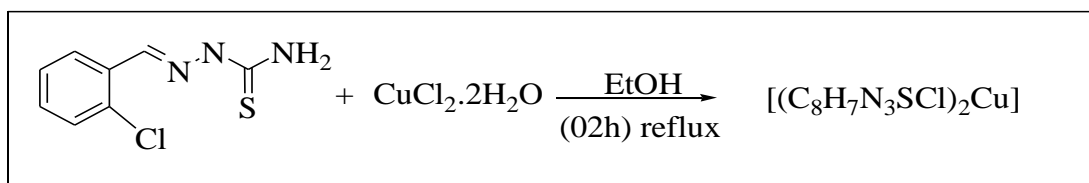


Schéma 07 : Synthèse du complexe (C₁)

II.5..2 Spectroscopie d'IR du complexe (C₁)

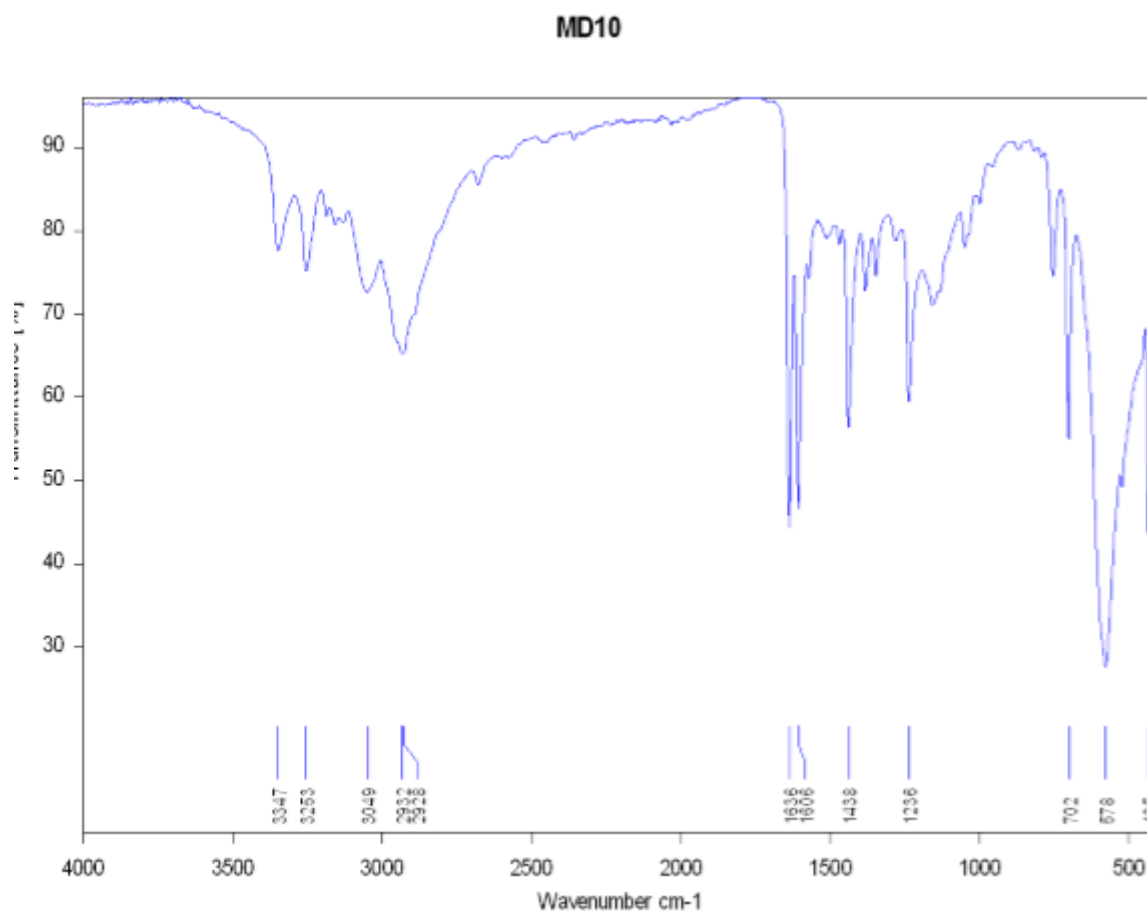


Figure 20 : Spectre IR du complexe (C₁)

L'étude comparative du spectre infrarouge du complexe (C₁) avec celui du ligand (L₄) montre :

- L'apparition de nouvelles bandes dans le spectre du complexe.
- Le déplacement de certaines bandes du ligand dans le complexe.

La bande de vibration de la liaison (C=N) s'est déplacée vers les faibles nombres d'ondes (**1606 cm⁻¹** pour le complexe de Cu), ce déplacement est dû à la formation de nouvelle liaison entre l'azote et l'ion métallique. Ce qui est confirmé par l'apparition de nouvelles bandes vers les faibles nombres d'ondes (**435 cm⁻¹** pour le complexe du Cuivre) dues à la liaison (M-N) [40].

- La bande de vibration de la liaison (C=S) s'est déplacée légèrement vers les grands nombres d'ondes (**1100 cm⁻¹**). Ceci montre que l'atome de soufre est lié au métal.

La bande de vibration de l'amine (NH) s'est déplacée vers le faible nombre d'onde (**3244 à 3049 cm⁻¹**).

Le tableau ci-dessous regroupe les principales bandes d'absorption du ligand (L₄) et du complexe (C₁).

Tableau 11 : Bandes d'absorptions du ligand (L₄) et du complexe (C₁).

| Composé | $\nu(\text{NH})$ | $\nu(\text{C}=\text{S})$ | $\nu(\text{C}=\text{N})$ | $\nu(\text{Ar-Cl})$ |
|----------------------------|------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|
| Ligand (L ₄) | 3244 | 1099 | 1608 | 1045 |
| Complexe (C ₁) | 3049 | 1100 | 1606 | ---- |

II.5..3 Spectroscopie UV du complexe (C₁)

Le spectre ultra-violet du complexe de cuivre C₁ (figure 22) présente une absorption un peu large centrée vers **750 nm**. Cette dernière est assignée aux transitions **d-d** d'un ion cuivrique octaédrique avec une géométrie bipyramide à base carré [39].

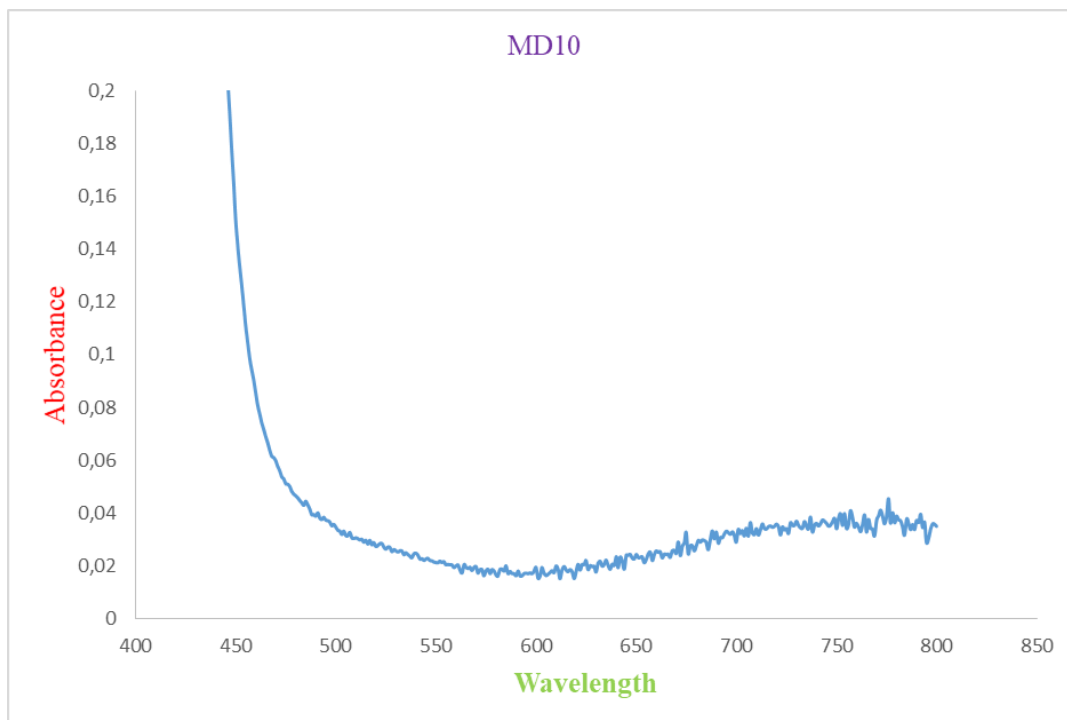


Figure 21 : Spectre UV du complexe (C_1)

II.5..4 Etude conductimétrique du complexe (C_1)

La mesure conductimétrique a été effectuée dans une solution de DMSO à une concentration de 10^{-3} M. Après la première mesure, la solution est conservée pendant quinze jours.

La valeur obtenue pour le complexe (C_1) est $24,1 \text{ m}\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette dernière montre que le complexe est neutre. Après quinze jours de conservation, on constate une augmentation de conductivité ($32 \text{ m}\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) mais le complexe reste toujours neutre [43].

Sur la base des informations du spectre UV, la conductivité et IR, nous proposons les structures ci-dessous pour le complexe C_1 (Figure 22).

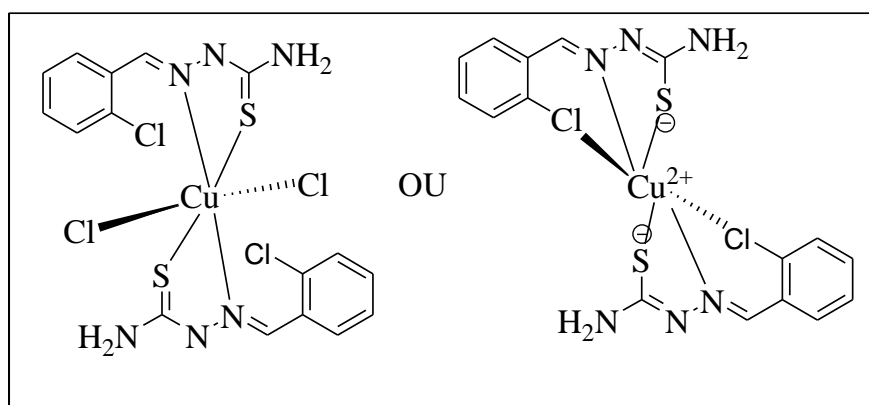


Figure 22 : Les structures du complexe (C_1)

II.5..5 Synthèse du complexes (C₂)

La réaction entre le ligand(L₄) et le nitrate de cuivre hydraté dans l'éthanol après 3h de reflux conduit au complexe (C₂). Ce dernier est un composé jaune avec de 60%.

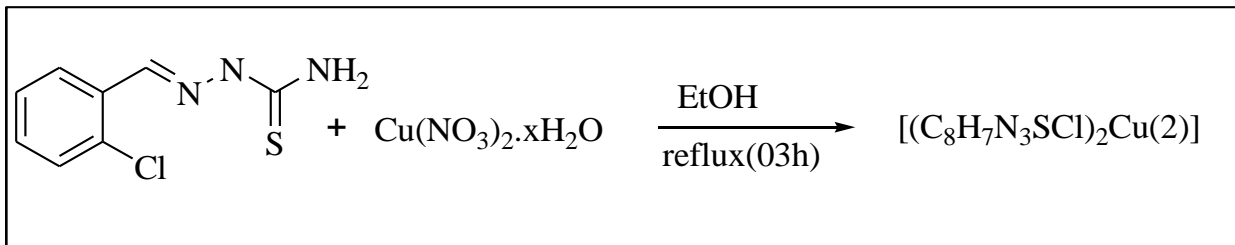


Schéma 08 : Synthèse du complexe (C₂)

II.5..6 Synthèse du complexe (C₃)

La réaction entre le chlorure de nickel hexa-hydraté et le ligand (L₄) dans l'éthanol conduit à la formation du complexe (C₃) après 6 heures de reflux.

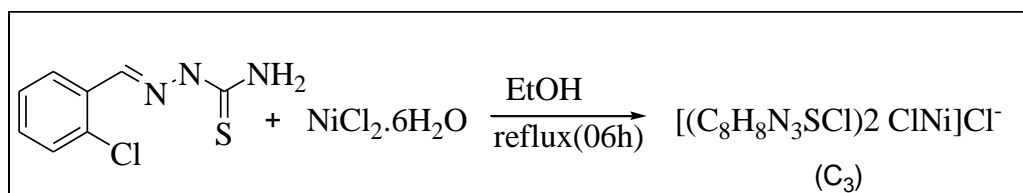


Schéma 09 : Synthèse du complexe (C₃)

II.5..7 Synthèse du complexe (C₄)

La réaction entre le ligand (L₄) et le chlorure de fer (III) dans l'éthanol après 6h de reflux conduit à la formation du complexe (C₄). Ce dernier est un produit de couleur marron.

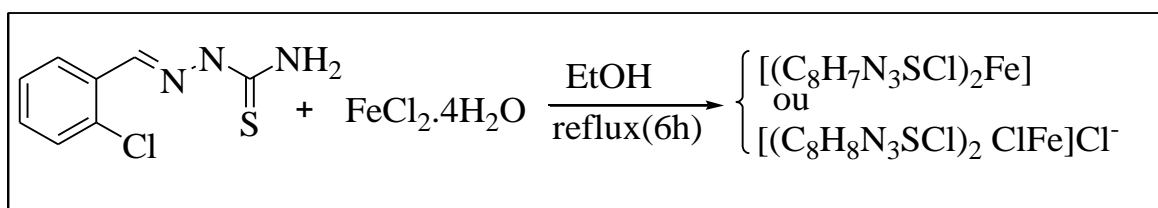


Schéma 10 : Synthèse du complexe (C₄)

La nature et la couleur des complexes sont consignés dans le tableau ci-dessous.

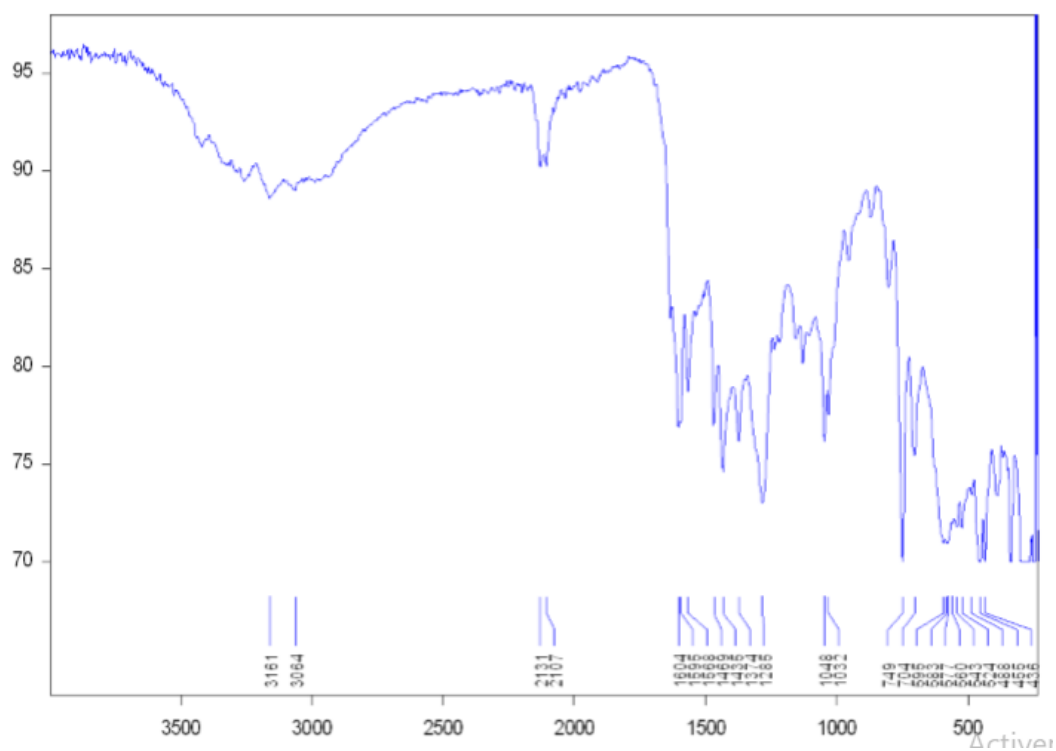
Tableau 12 : Natures et couleurs des complexes (C₃), (C₄) et (C₁)

| Sel métallique | Complexe | Nature | Couleur |
|--------------------|----------------|--------|---------|
| Chlorure de Nickel | C ₃ | Poudre | Jaune |
| Chlorure de Fer | C ₄ | Poudre | Marron |
| Nitrate de Cuivre | C ₁ | Poudre | jaune |

II.6 Etude des Complexes

II.6.1 Spectroscopie IR des complexes (C₃), (C₂) et (C₄)

MD7

Figure 23: Spectre IR du complexe (C₃)

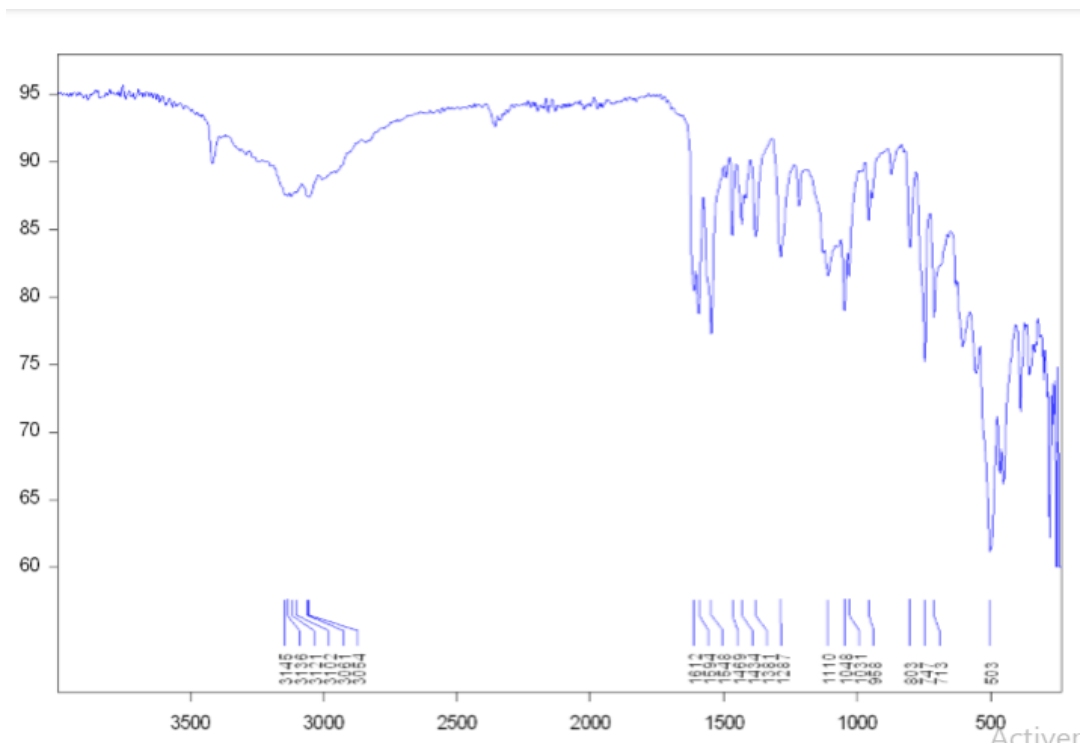


Figure 24 : Spectre IR du complexe (C₄)

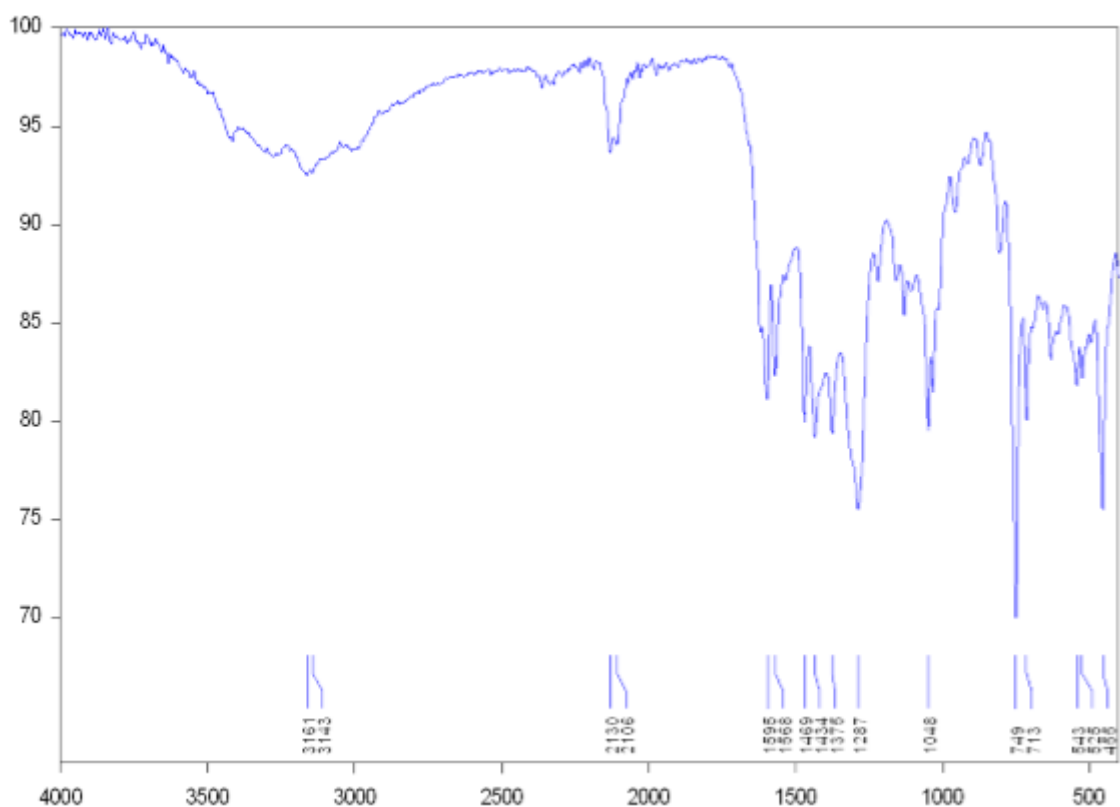


Figure 25 : Spectre IR du complexe (C₂)

L'interprétation des spectres IR des complexes (C_3) et (C_4) formés s'est effectuée par comparaison de chaque spectre à celui du ligand (L_4), afin de repérer les changements qui ont eu lieu après complexation, et de pouvoir identifier les atomes impliqués dans la coordination.

L'étude comparative des spectres IR des complexes (C_3) et (C_4) montre :

La bande de vibration de la liaison ($C=N$) qui s'est déplacée vers les faibles nombres d'ondes (**1604 cm^{-1}** pour le complexe de Nickel et **1595 cm^{-1}** pour le complexe de Cuivre). Cependant pour le fer, la bande s'est déplacée vers les grands nombres d'ondes (**1612 cm^{-1}**). En effet, ces déplacements sont dus à la formation de nouvelles liaisons entre le ligand et l'ion métallique. Ceci est confirmé par l'apparition de nouvelle bande vers les faibles nombres d'ondes (**436 cm^{-1}** pour le complexe de Nickel, **455 cm^{-1}** pour le complexe de Cuivre et **433 cm^{-1}** pour le complexe de Fer) dues à la liaison ($M-N$) [40].

La bande de vibration de la liaison ($C=S$) s'est déplacée vers les grands nombres d'ondes (**1100 cm^{-1}** pour le complexe de fer et **1125 cm^{-1}** pour le complexe de cuivre). Mais un déplacement vers les faibles nombres d'ondes est observé (**1070 cm^{-1}** pour le complexe de Nickel).

La bande de vibration de l'amine (NH_2) s'est déplacée vers les faibles nombres d'ondes (**3064 cm^{-1}** pour le complexe de Nickel, **3143 cm^{-1}** pour le complexe de Cuivre e **3054 cm^{-1}** pour le complexe de Fer).

Tableau 13 : Les différentes bandes caractéristiques des complexes

| Composé | C=N | NH ₂ | C=S | Ar-Cl | M-N |
|----------------------|------|-----------------|------|-------|-------|
| L₄ | 1608 | 3413 | 1099 | 1045 | ----- |
| C₁ | 1606 | 2829 | 1100 | | 435 |
| C₂ | 1595 | 3143 | 1125 | 1048 | 455 |
| C₃ | 1604 | 3064 | 1070 | 1048 | 436 |
| C₄ | 1612 | 3054 | 1100 | 1048 | 433 |

II.6..2 Etudes conductimétriques des complexes (C_2), (C_3) et (C_4)

Les trois complexes sont solubles dans le DMSO. Ainsi les mesures conductimétriques ont été effectuées dans une solution de concentration $10^{-3}M$. Les résultats obtenus pour les complexes

C_2 , C_3 , C_4 sont respectivement $5,4 \text{ m}\Omega^{-1}\text{m}^2\text{mol}^{-1}$; $51,1 \text{ m}\Omega^{-1}\text{m}^2\text{mol}^{-1}$ et $50,6 \text{ m}\Omega^{-1}\text{m}^2\text{mol}^{-1}$. Ces résultats montrent que seul le composé MD6 est neutre [43].

Les valeurs mesurées pour les complexes (C_3) et (C_4) sont en accord avec un électrolyte de type 1:1.

Les données conductimétries sont consignées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 14 : Donnés conductimétries des complexes :(C_2), (C_3), (C_4) et (C_1)

| Complexe | Solution Préparée | | | Après 15 Jours | | |
|----------|----------------------------|--|-------------|----------------------------|--|-------------|
| | T ($^{\circ}\text{C}$) | $\text{m}\Omega^{-1}\text{m}^2\text{mol}^{-1}$ | Electrolyte | T ($^{\circ}\text{C}$) | $\text{m}\Omega^{-1}\text{m}^2\text{mol}^{-1}$ | Electrolyte |
| C_2 | 29,5 | 5,4 | neutre | 30 | 5,7 | neutre |
| C_3 | 30,8 | 51,1 | 1 :1 | 28,5 | 52,5 | 1 :1 |
| C_4 | 28.3 | 50,6 | 1 :1 | 30,1 | 45,6 | neutre |
| C_1 | 29,7 | 24,1 | neutre | 30 | 32 | neutre |

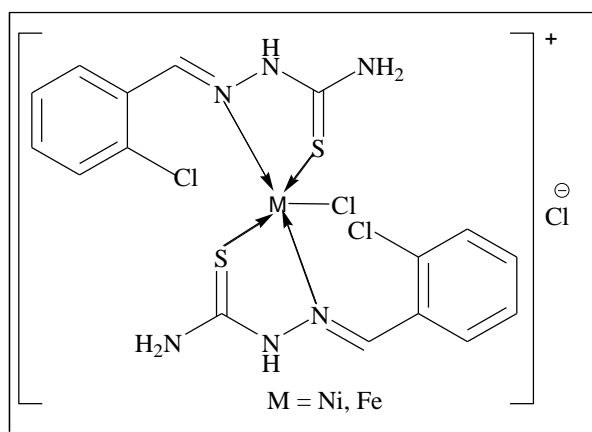


Figure 26 : Structures des complexes (C_2) et (C_4)

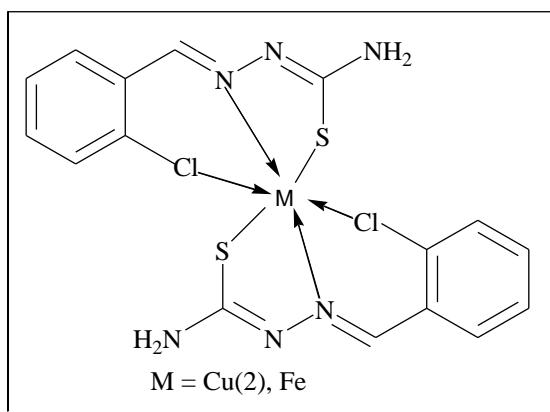


Figure 27 : Structures des complexes (C₃) et (C₄)

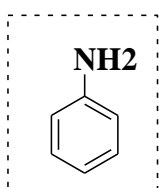
Chapitre III : Partie expérimentale

III. Synthèse des ligands et complexes

III.1 Réactifs, solvants et matériels utilisés

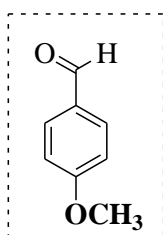
III.1.1 Réactifs

L'aniline est un composé organique aromatique dérivé du benzène. Il est toxique pour l'homme et son environnement.



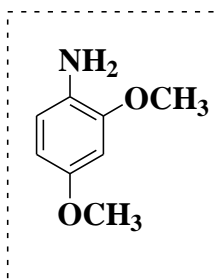
- ID IUPAC : aniline
- Formule Chimique : $C_6H_5NH_2$
- Masse molaire : 93,13 g/mol
- Densité : 1,02 g/cm³
- Point de fusion : -6,30 °C
- Point d'ébullition : 184,13 °C

4-methoxybenzaldehyde est un liquide jaunâtre peu soluble dans l'eau avec une forte odeur caractéristique.



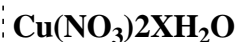
- ID IUPAC : 4-methoxybenzaldehyde
- Formule Chimique : $C_8H_8O_2$
- Masse molaire : 136,15 g/mol
- Densité : 1,12
- Point de fusion : 0 °C
- Point d'ébullition : 248 °C

Le 2,4-dimethoxyaniline est un liquide jaune clair qui est utilisé dans la production de certains colorants, pesticide et d'autres produits chimiques.



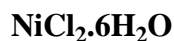
- ID IUPAC : 2,4-dimethoxyaniline
- Formule Chimique : $C_8H_{11}NO_2$
- Masse molaire : 153,18 g/mol
- Densité : 1,075
- Point de fusion : 32-37 °C

Le nitrate de cuivre hydraté est un composé inorganique qui se dissout dans l'eau en donnant un ion cuivre et deux ions nitrate.



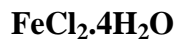
- ID IUPAC : Nitrate de cuivre(II)
- Masse molaire : 187,56 g/mol
- Densité : 3,05
- Point de fusion : 256 °C
- Point d'ébullition : 170 °C

Le chlorure de nickel (II) apparaît souvent sous forme hydraté ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de couleur verte.



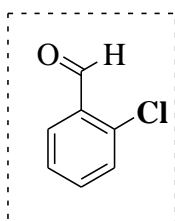
- ID IUPAC : Chlorure de nickel (II)
- Masse molaire : 129,60 g/mol
- Densité : 3,55

Le chlorure de fer tétrahydraté est un composé inorganique.



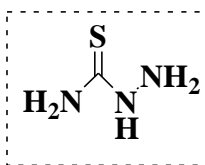
- Masse molaire : 126,75 g/mol
- Densité : 3,16
- Point d'ébullition : 1023 °C
- Point de fusion : 677 °C

Le 2-chlorobenzaldéhyde est un composé aromatique dérivé du benzaldéhyde.



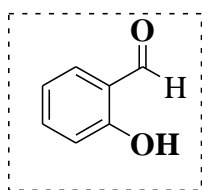
- ID IUPAC: 2-chlorobenzaldéhyde ou o-chlorobenzaldéhyde
- Formule Chimique : $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}$
- Masse molaire : 140,57 g/mol
- Densité : 1,25
- Point de fusion : 9-12 °C
- Point d'ébullition : 209-215 °C

Le thiosémicarbazide ou 1-amino-2-thiouré est un composé chimique qui est soluble dans l'eau et l'éthanol.



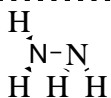
- ID IUPAC : aminothiourea
- Formule chimique : $\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}$
- Masse molaire : 91,14 g/mol
- Point de fusion : 175 à 180 °C

Le salysaldéhyde est un composé organique aromatique. Il est présent dans de nombreux parfums et est utilisé dans de nombreuses industries chimiques et pharmaceutiques.



- ID IUPAC : salysaldéhyde
- Formule chimique : $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$
- Masse molaire : 122,123
- Point de fusion : 196-197 °C
- Pureté : 98 %
- Fournisseur : Sigma- Aldrich

L'hydrazine est un composé chimique liquide incolore, avec une odeur rappelant celle de l'ammoniac. Elle est miscible à l'eau en toutes proportions.



- ID IUPAC : hydrazine
- Formule chimique : N_2H_4
- Masse molaire : 32,05 g/mol
- Densité : 1,02
- Point de fusion : 2 °C
- Point d'ébullition : 114 °C
- Pureté : 98 %
- Fournisseur : Sigma-Aldrich

III.1..2 Solvants

L'ensemble des solvants utilisés durant notre travail sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 15 : les solvants utilisés

| NOMS | Formule semi- développée | Masse molaire (g/mol) | Fournisseur |
|------------------|--|--------------------------|---------------|
| Cyclopentane | C ₅ H ₁₀ | 70,10 | Sigma-Aldrich |
| Acétate d'éthyle | C ₄ H ₈ O ₂ | 88,11 | Sigma-Aldrich |
| Acide sulfurique | H ₂ SO ₄ | 98,08 | Sigma-Aldrich |
| Ethanol absolu | C ₂ H ₆ O | 46,07 | Sigma-Aldrich |
| Alcool (90%) | - | - | - |

III.1..3 Matériels utilisés

Les matériels avec lesquels nous avons utilisé durant nos travaux au laboratoire sont listés ci-dessous.

| | |
|--------------------|---------------------|
| Ballon de réaction | Ballon de baudruche |
| Eprouvette graduée | Balance électrique |
| Pipette pasteur | Appareil UV |
| Etuve | Papier filtre |
| Barreau magnétique | Plaque CCM |
| Hotte | Réfrigérant |
| Becher | Plaque chauffante |

III.2 Synthèse des ligands

III.2..1 Ligand (L₁)

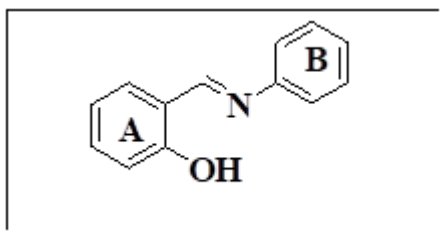
Dans un ballon de 250 ml, on mélange 2,5 mmol (2,654 ml) de salysaldehyde et 2,5 mmol (2,282 ml) d'aniline dans 15 ml d'éthanol absolu. Ensuite, on y met de l'acide sulfurique en quantité catalytique et le mélange est porté au reflux pendant 02 h. La réaction est arrêtée puis refroidi dans un bain de glace et il apparait un précipité jaune. Ce dernier est filtré puis séché à l'air libre et on obtient 128 mg de poudre (L₁).

Solide de couleur de jaune

Formule brute : C₁₃H₁₁ON

Rendement : 64%

TF : 143°C



IR (KBr; Cm⁻¹) : 3000; 1614 [ν(C=N)]; 1453 [ν(Ar-C=C)]; 746 et 895 [δ (5 H) protons voisins]; 752 [δ (4H) protons voisins].

RMN ¹³C (CDCl₃; 75 MHz):162,69 ; 161,16 ; 117,28-148,54 .

RMN ¹H (CDCl₃ ; 300 MHz) :13,11 (s, 1H, OH); 8,5 (s, 1H, HC=NH) ; 7,35-7,25 (m, 4H, H_{Ar}) ; 7,2-7 (m, 3H, H_{Ar}) ; 6,9 1(m, 1H, H_{Ar}) ; 6,82 (td, 1H, H_{Ar}).

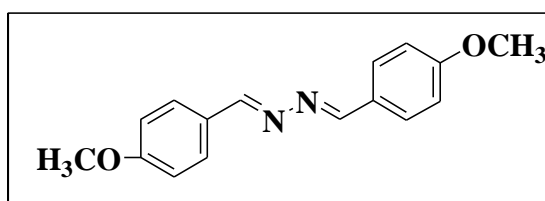
III.2..2 Ligand (L₂)

Dans un ballon de 250 ml, on introduit 19,34 mmol (2,35 ml) de 4-méthoxybenzaldehyde et 9,67 mmol (0,3 ml) d'hydrazine dans 20 ml d'éthanol absolu. Après l'addition de l'acide sulfurique (H₂SO₄) en quantité catalytique, le mélange réactionnel est mis au reflux pendant 6h et on note une formation de précipité jaune puis la réaction est arrêtée. Le mélange est refroidi à la température ambiante puis filtré et on obtient 1,91 g de produit (L₂).

Solide de couleur jaune

Formule brute : C₁₆H₁₆O₂N₂

Rendement : 74%



IR (KBr; Cm⁻¹) : 2928 [ν (CH) aromatique]; 1602 [ν (HC=N)]; 1463 [ν(C=C)];

1303 [ν(C-N)]; 1251 [ν(C-O)]; 831 [δ (2H) voisins].

RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 75 MHz) : 162,07 ; 161,07; 114,26-130,14; 55,39

RMN ^1H (CDCl_3 ; 300 MHz) : 8,61 (s, 1H, **HC=N**) ; 7,78 (d, 1H, **Ar-H**) ; 6,96 (d, 1H, **Ar-H**) ; 3,87 (s, 3H, **O-CH₃**).

III.2..3 Ligand (**L₃**)

Dans un ballon de 250 ml, on effectue un mélange équimolaire de 2 mmol (0,3 ml) de 2-chlorobenzaldéhyde avec 2 mmol (0,238 ml) de 2,4-diméthoxyaniline dans 20 ml d'éthanol. On y met de l'acide sulfurique (H_2SO_4) en quantité catalytique, le mélange est porté au reflux pendant vingt-quatre heures (24h) et on observe aucun précipité, ni changement de couleur qui était noirâtre au début. La réaction a été suivie sur plaque CCM (7/3 Cyclo/acétate d'éthyle). Elle est arrêtée puis le mélange est laissé à l'évaporation lente pendant quelques jours. Le composé obtenu est séché à l'air libre et on obtient une petite quantité de poudre noirâtre.

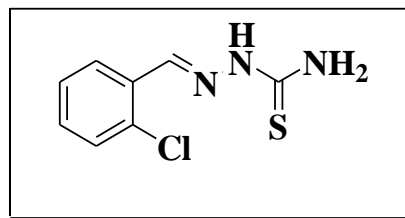
III.2..4 Ligand (**L₄**)

Dans un ballon de 250 ml, on dissout 5,5 mmol (0,5 g) de thiosemicarbazide et 5,5 mmol (0,619 ml) de 2-chlorobenzaldéhyde dans 20 ml d'éthanol absolu. Ensuite, on y met de l'acide sulfurique en quantité catalytique et aucun précipité n'est observé. L'ensemble est porté au reflux pendant trois heures (3h) et on observe une grande quantité de précipité blanc. Le mélange est refroidi à la température ambiante puis filtré et on obtient 932 mg de produit.

Produit de couleur blanche

Formule semi-développée : $\text{C}_8\text{H}_8\text{SCl}$

Rendement : 79,3 %



IR (KBr ; cm^{-1}): 3413 [$\nu(\text{NH}_2)$]; 3244 [$\nu(\text{N-H})$]; 1591 [$\nu(\text{C=C})$ aromatique]; 1099 [$\nu(\text{C=S})$]; 1045 [$\nu(\text{aromatique-Cl})$]; 748 [(4H) **Ar-H** voisins];

RMN ^{13}C [100 MHz ; Acétone ; δ (ppm)] : 180,01; 138,5(C=N); 127,17-133,87 [(C=C) aromatique].

RMN ^1H (Acétique; 400 MHz) :10,68 (s, 1H, **NH**) ; 8,60 (s, 1H, **HC=N**) ;

7,95 (s, 2H, **NH₂**) ; 7,55-7,35 (m, 4H, H-aromatique).

III.3 Synthèse des complexes

III.3..1 Complexe C₁

Dans un ballon de 100 ml, est dissoute 0,468 mmol (0,1 g) du ligand (L₄) dans 10 ml d'éthanol et on y ajoute une solution éthanolique (10 ml) de nitrate de cuivre préparée au préalable (0,468 mmol ; 0,08 g). L'ensemble est porté au reflux pendant 2 heures et on note un changement de couleur du milieu réactionnel (bleu qui vire en jaune). La réaction est arrêtée puis le mélange est laissé sous évaporation lente. Ensuite, le précipité obtenu est filtré puis séché à l'air libre et on obtient 124 mg de produit (C₁) avec un rendement de 54,24%.

III.3..2 Complexe C₂

Dans un ballon de 250 ml, on introduit 0,468 mmol (0,1g) du ligand (L₄) et 10 ml d'éthanol. Puis on y ajoute 0,468 mol (0,0878 g) de nitrate de cuivre préalablement dissoute dans 10 ml d'éthanol et on note instantanément une apparition de précipité avec un petit changement de couleur du milieu réactionnel. Le mélange est maintenu au reflux pendant 3h. A la fin, le mélange est laissé sous une évaporation lente, ensuite le précipité formé est filtré puis séché à la température ambiante et on obtient 114 mg de produit (C₂).

Rendement : 60,96 %

III.3..3 Complexe C₃

Une solution d'éthanol (10 ml) du composé (L₄) préparée au préalable (0,468 mmol; 0,1 g) est mise dans un ballon de 250 ml. Ensuite, on y ajoute une solution éthanolique (10 ml) de chlorure de nickel (0,468 mmol; 0,111 g). Le mélange est porté au reflux pendant 6 heures, on observe un changement de couleur du milieu réactionnel (vert qui vire en jaune). A la fin, le mélange est laissé sous une évaporation lente et le précipité obtenu est filtré puis séché à la température ambiante.

III.3..4 Complexe C₄

Dans un ballon de 100 ml, est introduit 0,468 mmol (0,1 g) du ligand (L₄) dissout dans 10 ml d'éthanol. Ensuite, on y ajoute 0,468 mmol (0,093 g) de chlorure de fer (FeCl₂.4H₂O) préalablement dissout dans 10 ml d'éthanol. Le mélange est porté au reflux pendant 6 heures. A la fin, la solution est refroidi à l'air libre et le précipité formé est filtré puis séché à la température ambiante.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé trois familles de ligands comportant des groupements fonctionnels thiosemicarbazide, hydrazine et phénol avec des rendements satisfaisants. Mais seul avec le ligand (**L4**) que la série de complexation a été effectuée.

En effet, le choix de ce ligand est lié à sa susceptibilité à être un ligand chélatant très important en raison de ses sites donneurs potentiels.

Pour avoir un aperçu sur les propriétés physico-chimiques des bases de Schiff et leurs complexes, une étude bibliographique a été menée.

Une série de synthèse des ligands tels que **L1**, **L2**, **L3** et **L4** et des complexes de cuivre, de fer et de nickel a occupé une place importante dans ce mémoire. Les ligands et complexes synthétisés sont caractérisés par différentes techniques comme la résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectroscopie infrarouge (IR). Néanmoins, l'ultra-violet (UV) ainsi que les mesures de conductivités ont permis l'élaboration des structures des complexes.

Ce travail nous a permis de bien comprendre les techniques de synthèse des bases de Schiff et d'exploiter différentes techniques d'analyses spectrales tels que : RMN, IR et UV pour leurs caractérisations.

En guise de perspective, il serait intéressant d'étudier l'activité antibactérienne des composés synthétisés pour une éventuelle application dans le domaine médicale.

L'étude et la variation de certains paramètres tels que la température, le temps de reflux, le solvant et la pureté des réactifs s'imposeront afin de comprendre les raisons qui ont conduit au non formation du produit (**L3**).

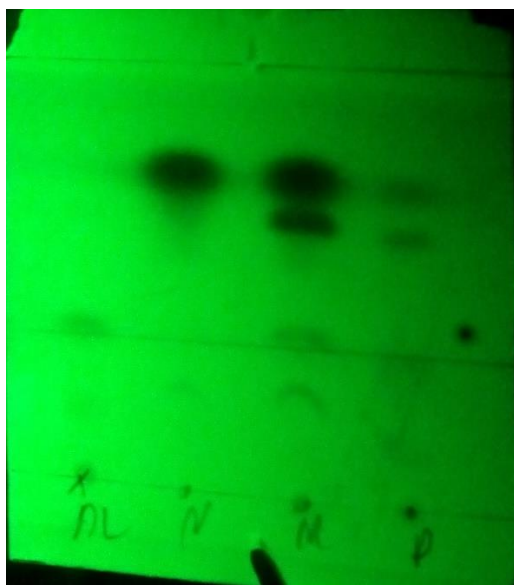
Références bibliographiques

- [1] S. Dutta, *Chakratvorty, Polyhedron*, **1994**, 13, 1811.
- [2] H.S.Schiff, *Ann. Chimi. (Paris)*, **1864**, 131, 118.
- [3] J.G.Muller; S.J.Paikof, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **1994**, 3, 54.
- [4] M. Usharani, E. Akila, P. Jayaseelan, and R. Rajavel, *J. Sci. Eng. Res.*, **2013**, 4, 7, 1055.
- [5] R.J. Burt, et C. J. Pickett; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1996**, 940.
- [6] B.F. Watkins, J.R. Behling, E.Kariv et L.L.Miller; *J. An. Chem. Soc*, **1975**, 97, 3549.
- [7] M.Kadri, *université d'Ouargla*, **2011**,7.
- [8] H. Tazoki, K. Miyano, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 22, 9769.
- [9] C. Munir, S. M. Yousaf, N. Ahmad, *J. Chem. Soc. Pak.*, **1985**, 7, 301.
- [10] I. A. Savich, A. K. Pikaev, I. A. Lebedev, V. I. Spitsyn., *Vestnik. Moskov. Univ* , **1956**, 11, 225.
- [11] S. Sawheny and N. Singh, *J. Ind. Chem.* **2000**, 51,566.
- [12] R. Wafa, *université A.MIRA-Bejaia*, **2014**,12
- [13] C.Y.Wong et R.M^c Donald; *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 325.
- [14] Y.Li, Y. Liu, W. Buo, J. Guo, et Y.Wang; *Chem. Commun*, **2000**, 155.
- [15] M. S. Ray, R. B Hacharya, S. Chaudhuri, L. Rigi, G. Bocelli, G. Mukhopadhyay, A. Ghsosh; *Polyhedron*, **2003**, 22, 617.
- [16] E. W. R. Manduit, *Dunod. Paris*, **2008**.
- [17] Y.Jean, *Ecole polytechnique*, **2003**.
- [18] M. Gerloch et EC.Constable, *Editions VCH., Weinheim, New York, Tokyo*, **2000**, 211.
- [19] N.Glinka, *Masson*, **1981**.
- [20] "Généralités sur les éléments de transition," 10.
- [21] M. Fay, S. Wilbur, H. Abadin, L. Ingeman, S. G. Swarts, *Ed U.S*, **2005**, 1-185.

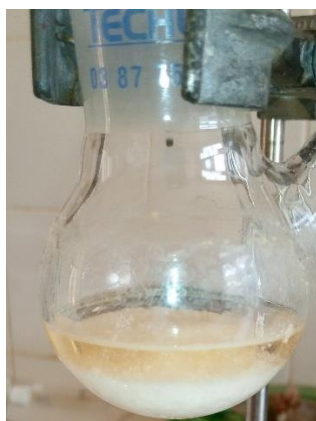
- [22] R. J. Lancashire, *University of the West Indies*, **2006**, 7.
- [23] D. Ting, *Ed, Office of Environmental Health Hazard Assessment California Environmental Protection Agency, Pesticide and Environmental Toxicology Section*, **2001**, 4
- [24] C. Tamponnet, M. Gonse, *IRSN*, **2002**, 2.
- [25] K. C. Skyrianou, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, D. P. Kessissoglou, G. Psomas, *J. Inorg. Biochem*, **2011**,105, 63.
- [26] F. Fenanir, *université de Sétif*, **2009**,17
- [27] H. Shooshtari., *Polyhedron* **2015**, 22
- [28] N. Charef, F. Sebti, *Polyhedron*, **2015**, 85, 56.
- [29] Y. Ma, Y. Fan, D. y. Wang, *Chem.Abstr.*2005, 143,3996.
- [30] K. I. Ansari, S. Kasiri, *Dalton Trans*, **2009**, 85, 8525.
- [31] Chinese, *Chemical Letters* **2015**.
- [32] Y. Ebrahimipour, H. Khabazadeh, *Inorganica Chimica Acta*, **2015**, 52.
- [33] E. Behery, M. Spectrochimica, *Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2007**, 66, 28.
- [34] A. Z. El-Sonbati,A. A. El-Bindary, R. M. Ahmed, *Journal of Solution Chemistry*, **2003** 32, 7.
- [35] M. Chavanne, A. Jullien et G. J. Odermato; *Chimie organique expérimentale*, **1991**.
- [36] *Encyclopaedia Universalis* , *Chimie analytique*, **2004**.
- [37] S. Westholler; *D. Boeck University*, **1999**.
- [38] H. Benayed, S. Louhibi, K. Tizaoui, L. Boukli-hacene, B. Benguella, T. Roisnel and V. Dorcet, *Arabian Journal of Chemistry*, **2016**, 3.
- [39] P. V. Rao, S. Ammanni, S. Kalidasu, *E-J. Chem.*, **2011**, 8, 470.
- [40] M. A. Elzaher, *inorg, met-org.chem*, **2000**, 30, 1806.
- [41] Silverstein, Webster et Kiemle, *Broeck*, **2007**, 107. 126.
- [42] *European journal of Medicinal chemistry*, **2011**, 5

[43] N. N. Greenwood, B. P. Straughan and A. E. Wdson, *J Clzem Sot A*, **1996** , 2209.

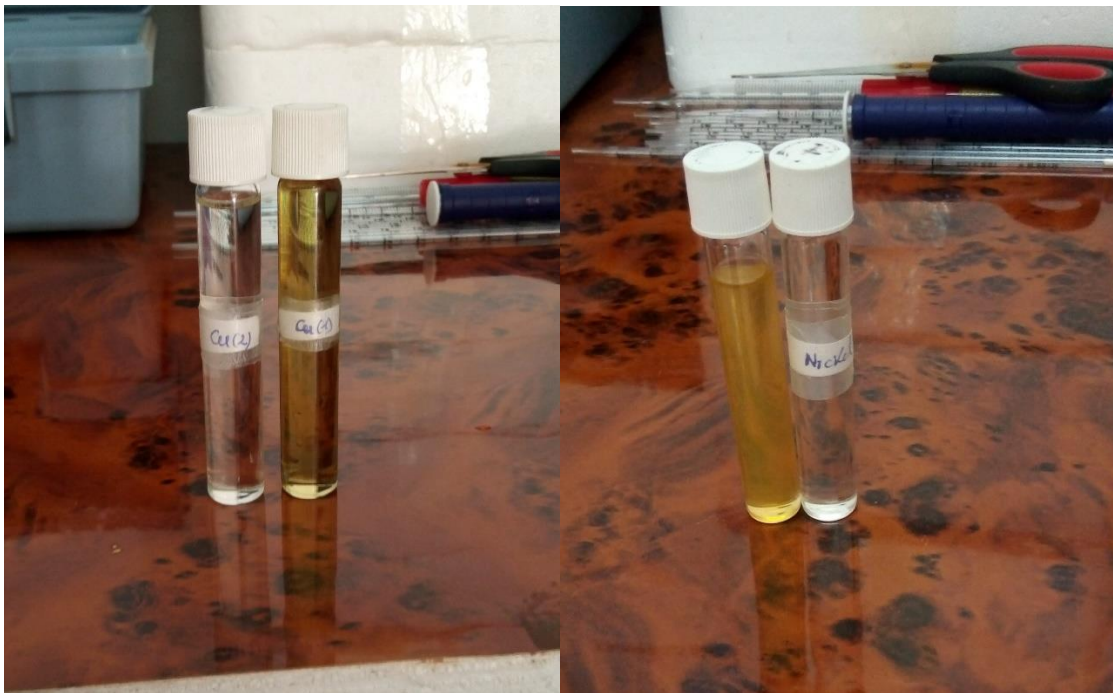
ANNEXES



Plaque CCM du produit (L₃)



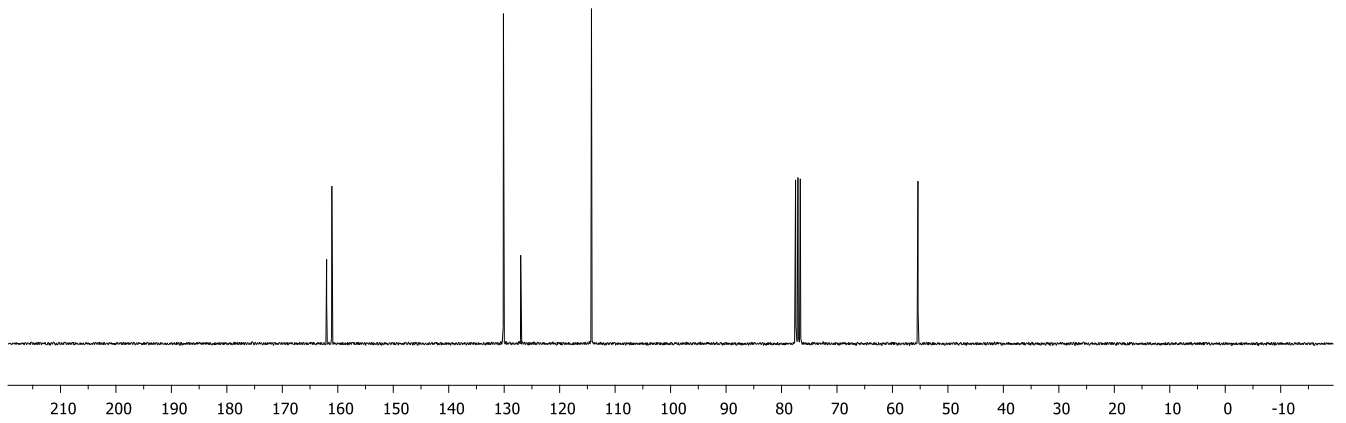
Composé du ligand (L₄)



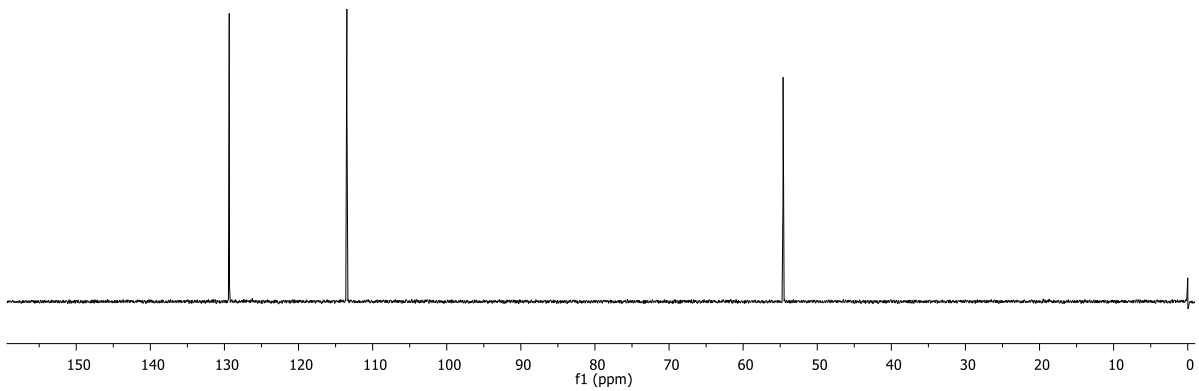
Les solutions des complexes C₂, C₃, C₄ et C₁ dans le DMSO



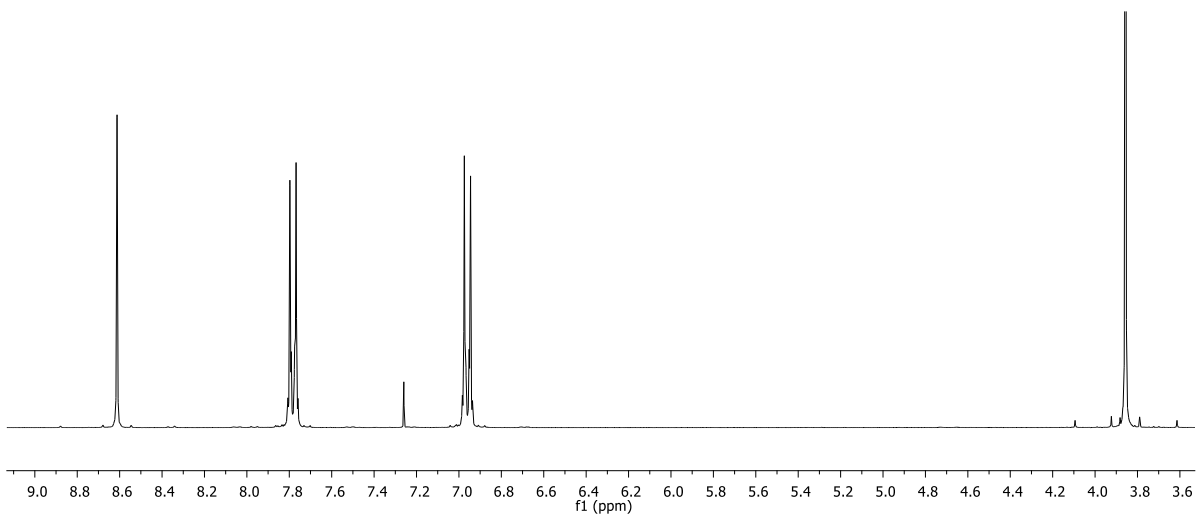
L'appareil utilisé pour mesurer la conductivité des complexes.



Spectre RMN- ^{13}C du composé L_3



Spectre DEPT 135 du composé L_3



Spectre RMN- ^1H du composé L_3

Résumé

Dans le domaine thérapeutique, plusieurs recherches sont orientées vers la découverte et la synthèse de nouvelles molécules ou catalyseurs susceptibles de répondre aux attentes des patients.

Dans ce présent mémoire, nous avons mis au point la synthèse des ligands tels que : le 2-((E)-(phénylimino) méthyl phénol), 1-2-bis (4-methoxybenzallidène) hydrazine et le 2-o-chloro-thiosemicarbazides. Ce dernier a été complexé avec des métaux de transition tels que le Fer, le Cuivre et le Nickel.

La détermination structurale des ligands et complexes a été faite par différentes méthodes spectroscopique telles que la RMN-¹³C, RMN¹H et le DEPT-135°

Mots clés : Thiosemicarbazide, Salysaldehyde, 2-Chlorobenzaldehyde, 2-o-chloro-thiosemicarbazide et le 1-2-bis (4-methoxybenzallidène) hydrazine.