

Université Assane Seck de Ziguinchor



UFR Sciences et Technologies

Département de Chimie



Mémoire de Master 2

Spécialité : Chimie du Solide et des Matériaux

COMPLEXES MONONUCLEAIRES A BASE DE METAUX DE TRANSITION: SYNTHESSES ET CARACTERISATIONS STRUCTURALES

Présenté par : Ange-Marie BASSENE

Soutenu publiquement le mercredi 15 juillet 2020 devant le jury composé de :

Président

Pr Magatte CAMARA

Enseignant- Chercheur UASZ

Rapporteur

Dr Saidou Nourou DIOP

Enseignant- Chercheur UASZ

Examineurs

Dr Abdou MBAYE

Enseignant- Chercheur UASZ

Dr Albert badiane MANGA

Invité

Directeur de Stage

Dr Papa Aly GAYE

Enseignant- Chercheur UASZ

Remerciements

Avant toute chose, je tiens à remercier Dieu tout puissant pour m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de réaliser ce travail.

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux (LCPM) de l'Université Assane Seck de Ziguinchor (UASZ) et dirigé par Dr Papa Aly GAYE, enseignant chercheur à l'Université Assane Seck de Ziguinchor à qui j'adresse ma profonde reconnaissance pour son aide et son soutien, dans la concrétisation de ce travail. Merci pour ta patience, ta pédagogie, ta bonne humeur et pour ta permanente disponibilité. Je le remercie aussi pour m'avoir transmis son savoir scientifique. Je suis extrêmement fier de travailler avec lui.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude au Pr Magatte CAMARA, enseignant chercheur à l'Université Assane Seck de Ziguinchor, pour avoir mobilisé son temps et sa compétence afin d'accepter de présider le jury.

J'exprime ma reconnaissance au Dr Saidou Nourou DIOP, enseignant chercheur à l'Université Assane Seck de Ziguinchor pour avoir accepté de juger ce travail et d'en être le rapporteur.

J'adresse mes vifs remerciements à Dr Abdou MBAYE et Albert Badiane MANGA, enseignants chercheurs à l'Université Assane Seck de Ziguinchor, pour avoir accepté d'examiner ce manuscrit.

Je remercie aussi Mme Fatoumata Mbarké SOUMARE CAMARA, technicienne au laboratoire de chimie et Mme Madeleine SARR, technicienne au laboratoire d'analyse et de traitement d'eau de l'université Assane Seck de Ziguinchor, pour leur disponibilité.

Je remercie également tout le reste des professeurs et enseignants chercheurs du département de chimie de l'Université Assane Seck de Ziguinchor pour tous les efforts consentis, pour la qualité de notre formation, leurs encouragements. Je tiens à leur exprimer ma reconnaissance. Je tiens à remercier mes camarades et l'ensemble des doctorants chimistes, particulièrement à M. Yackouba KONTE, M. Ibrahima Paka MANGA et Mlle. Eliane A. MANGA. Mes derniers remerciements qui sont les plus importants vont aux personnes les plus chères à mon cœur : mes parents, mes frères et mes sœurs. Je leur suis extrêmement reconnaissant pour leurs encouragements, leur soutien inconditionnel, leurs conseils plus qu'avisés et tout ce qu'ils m'apportent dans la vie de tous les jours.

Table des matières

Table des matières	iii
Liste des figures	v
Liste des schémas	v
Liste des tableaux	vi
Liste des abréviations	vii
Introduction.....	1
CHAPITRE I : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	2
I.1- Les bases de Schiff.....	2
I.1.1-Historique	2
I.1.2-Définition.....	2
I.1.3-Mécanisme et formation des bases de Schiff	2
I.2- thiosemicarbazides.....	3
I.2.1- Importance biologique des thiosemicarbazides	4
I. 3- métaux de transition	4
I. 4- Discussion sur les propriétés des métaux de transition.....	5
I.4.1-Propriétés chimiques :	5
I.4.2- Degrés d'oxydation :	6
I.4.3-Propriétés physiques.....	6
I.4.4-Liaison de coordination	7
I.4.5-Configuration électronique	7
I.4.6-Rayon atomique et ionique.....	7
I. 5- Complexes à ligand base de Schiff	8
I.5.1-Historique	8
I.5.2. Définition d'un complexe métallique	8
I.5. 3. Structures géométriques des complexes	8
I.5.4- Différents types de complexes base de Schiff.....	9
I.5.4.1- Complexes base de schiff symétriques	9
I.5.4.2- Complexes bases de Schiff non symétriques	10
I .6-Applications des complexes bases de Schiff	11
CHAPITRE II : TECHNIQUES GENERALES ET PARTIE EXPERIMENTALE	13
II.1- Techniques générales.....	13
II.2- Spectroscopie	13
II.2.1- Spectroscopie infrarouge (IR).....	13

II.2.2- Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	14
II.2.3- La spectroscopie ultra violette (UV - visible).....	14
II.2.4- Conductimétrie	15
II.3-Partie expérimentale.....	15
II.3.1-Reactifs utilisés.....	15
II.3.2-Solvants	16
II.3.3-Synthèse des ligands (Bases de Schiff).....	16
II.3.4-Synthèse des complexes	17
II.3.4.1- Synthèse des complexes dérivant du ligand L ₁	17
II.3.4.2- Synthèse des complexes dérivant du ligand L ₂	18
II.3.4.3- Synthèse des complexes dérivant du ligand L ₃	19
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	21
III .1- Etude du ligand L ₁	21
❖ Etude spectroscopique Infrarouge (IR)	21
III .2- Etude du ligand L ₂	24
❖ Etude spectroscopique Infrarouge (IR)	24
III .3- Etude du ligand L ₃	26
❖ Etude spectroscopique Infrarouge (IR)	26
III .4-Etude des Complexes	28
III .4.1-Etude des complexes dérivant du ligand L ₁	28
❖ Etude par spectroscopie Infrarouge (I R)	28
❖ Etude par conductimétrie.....	29
III .4.2-Etude des complexes dérivant du ligand L ₂	31
❖ Etude par spectroscopie Infrarouge (I R)	31
❖ Etude par conductimétrie.....	32
III .4.3-Etude des complexes dérivant du ligand L ₃	33
❖ Etude par spectroscopie Infrarouge (IR)	33
❖ Etude par spectroscopie UV-visible.....	34
❖ Etude par conductimétrie.....	35

Liste des figures

Figure 1 : Structure générale des bases de Schiff.....	2
Figure 2 : Structure générale de thiosemicarbazide	3
Figure 3 : Exemple d'orbitales 3d incomplètement remplies : le fer.....	4
Figure 5 : exemple de ligands mono, di, tri et tétradentate et complexes base de Schiff mononucléaire et polynucléaire.....	9
Figure 6 : spectre IR du ligand L ₁	21
Figure 7 : Spectre RMN du ¹³ C du ligand L ₁	22
Figure 8 : Spectre RMN ¹ H du ligand L ₁	23
Figure 9 : spectre IR du ligand L ₂	24
Figure 10 : Spectre RMN du ¹³ C du ligand L ₂	25
Figure 11 : Spectre DEPT 135° du ligand L ₂	25
Figure 12 : spectre IR du ligand L ₃	26
Figure 13 : Spectre RMN du ¹³ C du ligand L ₃	27
Figure 14 : Spectre DEPT 135° du ligand L ₃	28
Figure 15: Spectre IR du complexe AB16	28
Figure 16 : structures des complexes AB1 (M=Zn) et AB16 (M=Cu)	30
Figure 17 : Spectre IR du complexe AB4	31
Figure 18 : structures des complexes AB4 (M=Zn) et AB14 (M=Cu)	33
Figure 19 : Spectre IR du complexe AB7	33
Figure 20 : spectre d'absorption d'UV-visible du complexe de chlorure de cobalt AB10.....	35
Figure 21 : structure du complexe AB11	Figure 22 : structure du complexe AB7... 36
Figure 23 : structure des complexes AB10 (M=Co) et AB13 (M=Cu).....	37

Liste des schémas

Schéma 1 : Réaction de formation d'une base de Schiff [6].	3
Schéma 2: réaction entre la salicylaldéhyde et une diamine.....	10
Schéma 3 : réaction générale d'un complexe de cuivre	10
Schéma 4 : Différents complexes de cuivre non-symétriques	11
Schéma 5: Réaction de synthèse du ligand L ₁	16
Schéma 6: Réaction de synthèse du ligand L ₂	17
Schéma 7: Réaction de synthèse du ligand L ₃	17

Liste des tableaux

Tableau 1: Tableau des métaux de transition	4
Tableau 2: Résumé sur les propriétés physico-chimiques des éléments de transition 3d	5
Tableau 3 : Caractérisations des réactifs	15
Tableau 4 : Propriétés physicochimiques des solvants	16
Tableau 5 : Nature, couleur pour les complexes du ligand L ₁	18
Tableau 6 : Nature, couleur pour les complexes du ligand L ₂	19
Tableau 7 : Nature, couleur pour les complexes du ligand L ₃	20
Tableau 8 : bandes d'absorption IR caractéristiques du ligand L ₁	21
Tableau 9 : Attribution des signaux du spectre RMN ¹ H du ligand L ₁	23
Tableau 10 : bandes d'absorption IR caractéristiques du ligand L ₂	25
Tableau 12 : bandes d'absorption I .R caractéristiques du ligand L ₃	27
Tableau 14 : Données Spectroscopiques IR du ligand L ₁ et de ses complexes.....	29
Tableau 15 : Données conductimétriques des complexes du ligand L ₁	29
Tableau 16 : Données Spectroscopiques IR du ligand L ₂ et de ses complexes.....	32
Tableau 17 : Données conductimétriques des complexes du ligand L ₂	32
Tableau 18 : Données Spectroscopiques IR du ligand et de ses complexes	34
Tableau 19 : Données conductimétriques des complexes du ligand L ₃	36

Liste des abréviations

Ar : Aryle

DEPT: Augmentation sans déformation par transfert de polarisation (Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer).

δ : Déplacement chimique

DMF: Diméthylformamide

DMSO: Diméthylsulfoxyde

EtOH: Ethanol

IR : Infrarouge

$\mu\text{s/cm}$: micro siemens par centimètre

m: multiplet

p.p.m: partie par million

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

s : singulet

T: Température

T_{eb} : Température d'ébullition

T_f : température de fusion

UV-visible : Ultraviolet-visible

v : Vibration de valence (stretching)

Introduction

La chimie des complexes a fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi elles, celle qui concerne la complexation des ions métalliques par des ligands dits base de Schiff. Ces bases de Schiff peuvent se présenter sous différentes formes ayant des sites coordinats de natures variées. Elles se définissent comme des molécules comportant un ou plusieurs groupements imines. Elles sont largement utilisés en médecine pour le traitement de plusieurs maladies, en biologie [1,2] et sont très étudiées en chimie de coordination car elles constituent une classe importante d'agents chélatants. Pendant les dernières décennies il y a eu un intérêt croissant pour les propriétés biologiques des thiosemicarbazides et leurs complexes des métaux de transition, dû à leur capacité d'agir comme agents antiviraux, antibactériens, antifongiques et anticancéreux [3]. Les complexes bases de Schiff ont toujours été un sujet intéressant grâce à ses diverses applications en particulier dans le domaine de la catalyse et de la biologie. Ainsi, les travaux effectués dans ce mémoire sont centrés sur la synthèse de ligands base de schiff, ainsi que la complexation avec des métaux de transition et la détermination de leurs structures. Outre l'introduction et la conclusion, notre travail comporte trois chapitres :

- **Le premier chapitre** porte sur les travaux bibliographiques effectués sur les bases de schiff, les thiosemicarbazides, les métaux de transition et leurs complexes.
- **Le second chapitre** décrit la synthèse expérimentale des ligands et de ses complexes de coordination, et les principales méthodes de caractérisation notamment la spectroscopie infrarouge (I.R), la résonance magnétique nucléaire (RMN), La spectroscopie ultra-violette (UV - visible), la conductimétrie.
- **Le troisième chapitre** porte sur les résultats et discussions.

CHAPITRE I : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1- Les bases de Schiff

I.1.1-Historique

C'est en 1864 que la première synthèse des composés iminiques fut réalisée par Hugo Schiff. C'est ainsi que ces composés ont pris ensuite son nom : bases de Schiff [4]. Ces dernières sont des ligands largement exploités en chimie médicinale et chimie de coordination. Ces ligands présentent des intérêts potentiels très variés pour un grand nombre de domaines interdisciplinaires grâce à la simplicité de leur préparation, la diversité de leurs applications par le biais de la stabilité relative de leurs complexes avec la majorité des métaux de transition.

I.1.2-Définition

Une base de Schiff est définie comme étant le produit résultant de la condensation d'une amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde. C'est un composé comportant une double liaison (C=N) avec l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle. Les bases de Schiff au sens large ont une formule générale de type $R_1R_2C=NR_3$, où R est une chaîne organique [5].

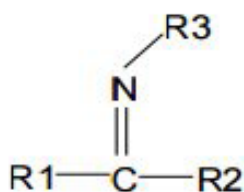


Figure 1 : Structure générale des bases de Schiff.

I.1.3-Mécanisme et formation des bases de Schiff

En effet, une addition nucléophile d'une amine primaire sur la fonction carbonyle d'un aldéhyde ou d'une cétone, suivie d'un transfert de proton entre l'azote et l'oxygène conduit à une carbinolamine. La protonation (par transfert de proton) de l'atome d'oxygène de cette carbinolamine suivie par l'élimination d'une molécule d'eau (-H₂O), conduit à l'imine.

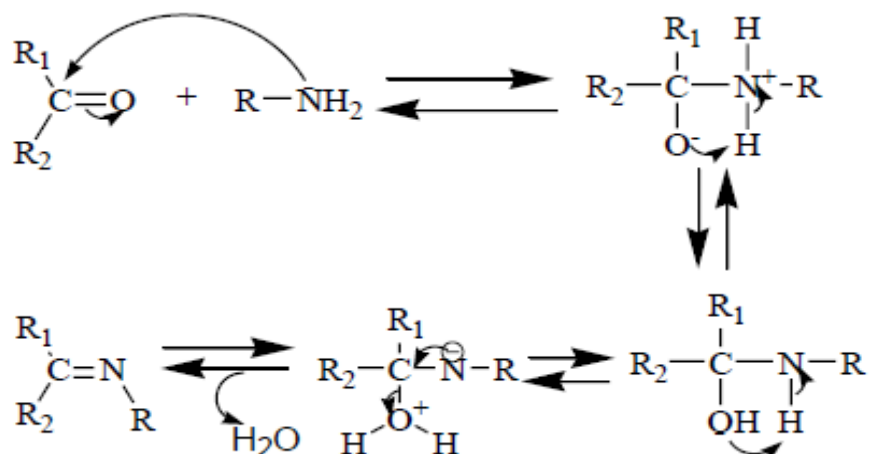


Schéma 1 : Réaction de formation d'une base de Schiff [6].

I.2- thiosemicarbazides

Ces petites molécules ont été une source fiable pour découvrir de nouveaux composés biologiquement actifs. Ces composés organo-azotés et soufrés dominent une grande partie de la chimie de synthèse, d'analyse et médicinale. Plusieurs petites molécules, telles que des hétérocycles à base de triazole, de thiadiazole et oxadiazole ont également été rapportés pour posséder l'activité biologique potentielle, notamment anti-inflammatoire, anti-cancéreux, analgésiques, anti-biotiques, anti-convulsivants, anti-allergiques, etc...[7].

Les thiosemicarbazides ont occupé une place importante dans l'industrie des médicaments. Ils forment une classe de composés ayant la structure générale donnée sur la figure 2:

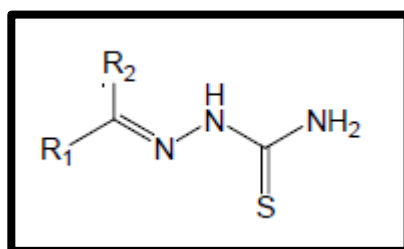


Figure 2 : Structure générale de thiosemicarbazide

L'utilisation de ces composés dans la synthèse organique est devenue une stratégie classique pour la synthèse de plusieurs hétérocycles. Leur réaction avec des composés contenant C = O et C = N est une méthode importante pour la synthèse de composés biologiquement actifs, à savoir les triazoles et thiazoles. La chimie de dérivés de l'hydrazine, tels que le thiosemicarbazide, ses dérivés hydrazones, est d'un immense intérêt en raison de leurs larges applications synthétiques et analytiques et de leurs activités biologiques [8].

I.2.1- Importance biologique des thiosemicarbazides

Le thiosemicarbazide ($\text{NH}_2\text{-NH-CSNH}_2$) est un dérivé de l'hydrazine de l'acide thiocarbamique le plus simple. Le comportement chimique de thiosemicarbazide est similaire à celui du semicarbazide. Parmi le nombre croissant de composés soufrés et azotés hétérocycliques, les dérivés du thiosemicarbazide forment des cibles intéressantes pour la conception de médicaments [9,10]. Dans ce qui suit, on cite quelques activités biologiques importantes de thiosemicarbazides comme l'activité antibactérienne, l'activité anti-oxydante, l'activité antifongique.

I. 3- métaux de transition

Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'ils semblent assumer la transition entre les éléments à caractères métalliques très prononcés et les non-métaux. Dans le tableau de Mendeleïev, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments.

Tableau 1: Tableau des métaux de transition

Les métaux de transition									
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B
21 sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg

- La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter des orbitales **d** insaturées en électrons. Les 5 orbitales **d** se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon la règle de Hund. [11]

➤ Une des règles de HUND

C'est le principe empirique : lorsqu'une couche d'orbitales est occupée par des électrons, la distribution s'effectue de manière à ce que les électrons occupent un nombre maximal d'orbitales de cette couche.

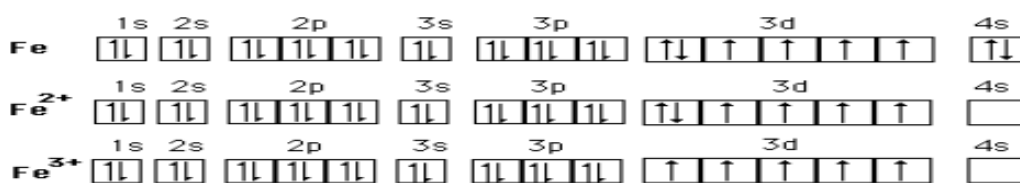


Figure 3 : Exemple d'orbitales 3d incomplètement remplies : le fer

Les orbitales 3d du fer non ionisé sont incomplètement remplies : elles ne contiennent que 6 électrons (le maximum pour cette couche étant 10). Cette particularité explique le caractère paramagnétique intense du fer.

Le nombre d'électrons célibataires atteint un maximum dans le cas de Fe^{3+} : 5

On distingue deux familles parmi les métaux de transition:

- **Les métaux nobles**, qui s'oxydent difficilement et se lient rarement à d'autres éléments. Ces éléments sont souvent rares et chers (ex : or, argent, platine)
- **Les métaux non-nobles**, qui s'oxydent à l'air libre plus facilement que les métaux nobles et se lient rarement à d'autres éléments (ex : fer, cuivre, nickel).

Tableau 2: Résumé sur les propriétés physico-chimiques des éléments de transition 3d

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Z	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Terminaison	3d¹4s²	3d²4s²	3d³4s²	3d⁴4s²	3d⁵4s²	3d⁶4s²	3d⁷4s²	3d⁸4s²	3d¹⁰4s¹	3d¹⁰4s²
Electro-négativité	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,8	1,8	1,9	1,6
R_{convalent}	1,24	1,32	1,23	1,18	1,17	1,17	1,16	1,15	1,17	1,25
R_[6] (M²⁺)	-	0,86	0,76	0,80	0,83	0,78	0,745	0,69	0,73	0,74
Couleur (M²⁺)	-	bleue	violette	bleue ciel	rose pâle	verte pâle	rose	verte	bleue pâle	incoloré
E⁰(M²⁺ / M)	-	-1,63	-1,13	-0,90	-1,18	-0,44	-0,18	-0,26	0,34	-0,76
R_[6] (M³⁺)	0,745	0,67	0,64	0,615	0,645	0,645	0,61	0,60	0,54	-
Couleur (M³⁺)	Incolore	violet	verte	verte	brune	jaune pâle	bleue	bleue	-	-
E⁰(M³⁺ / M²⁺)	-	-0,37	-0,25	-0,42	1,50	0,77	1,92	-	-	-
T_{fusion} (°C)	1539	1668	1900	1875	1245	1536	1495	1453	1083	419

I. 4- Discussion sur les propriétés des métaux de transition

I. 4.1-Propriétés chimiques :

Excepté les éléments de la première colonne (Sc, Y et La), la plupart des métaux d'éléments d sont peu réactifs vis à vis de l'eau à température ordinaire. Au contact de l'atmosphère, ils se recouvrent d'une fine pellicule d'oxyde qui protège le métal d'attaque chimique dans les

conditions standards. Notons que le fer à l'état métallique subit des phénomènes de corrosion si importants qui conduisent à la destruction du métal pour former la rouille (oxyde de Fe (III) : Fe_2O_3). Quant au cuivre, il réagit avec l'humidité et le gaz carbonique de l'air et forme au cours de cette réaction du carbonate hydraté vert. C'est lui qui est responsable du manteau vert des toits de cuivre.

I. 4.2- Degrés d'oxydation :

Les métaux de transition possèdent de nombreux états d'oxydation, contrairement aux métaux des groupes 1 et 2. Le nombre de degrés d'oxydation augmente avec le nombre d'électrons de valence. Lorsqu'ils commencent à former des doublets d'électrons, le nombre de degrés d'oxydation diminue. On observe que plus la série n'est élevée, plus le nombre de degrés d'oxydation et la valeur possible d'un degré d'oxydation sont élevés.

❖ Particularités :

- Le degré d'oxydation +II existe pour tous les éléments de la première série, sauf le Scandium (Sc).
- L'Or III est stable, tandis que le Cuivre III et le Palladium III le sont peu.
- Le Ruthénium et l'Osmium de degré d'oxydation +VIII existent. Ce sont des oxydants puissants.
- Les métaux nobles possèdent peu de degrés d'oxydation, ils sont difficiles à oxyder.

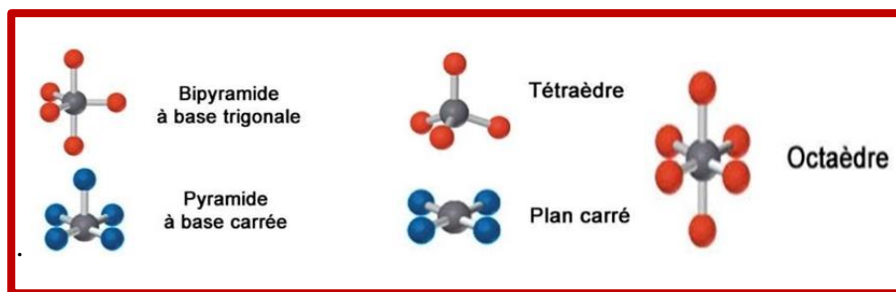
I. 4.3-Propriétés physiques

Les métaux de transition possèdent des températures de fusion très élevées par rapport aux autres éléments. Leur température de fusion est liée à la force de liaison entre les noyaux au sein du métal, plus ils sont liés, plus ils fondent difficilement. On observe au sein d'une même série que les températures de fusion évoluent "en cloche". Lorsque l'on passe à la série suivante, la température de fusion augmente. On observe une irrégularité au niveau du Manganèse, qui possède un point de fusion plus faible. En fait sa structure électronique étant plus stable (toutes ses orbitales de valence sont à moitié remplies), les noyaux se lient moins au sein du métal. Le Zinc, le Cadmium et le Mercure illustrent aussi ce phénomène, notamment le Mercure qui est liquide à température ambiante. La plupart des métaux de transition sont supraconducteurs. Cela veut dire qu'en dessous d'une certaine température, ils peuvent conduire l'électricité sans qu'il y ait dissipation de l'énergie. La plupart des matériaux

supraconducteurs le sont à très basse température, de l'ordre d'une cinquantaine de Kelvins, mais certains alliages peuvent être supraconducteurs à 140 K.

I. 4.4-Liaison de coordination

La liaison de coordination est une mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons, en provenance d'une orbitale du ligand, et des orbitales vides du métal. Les éléments d forment de nombreux composés, aussi bien avec des éléments simples comme l'oxygène (les oxydes), les halogènes (les halogénures), le soufre (les sulfures) qu'avec des molécules neutres ou ioniques (complexes de coordination). Ils ont une chimie extrêmement riche et peuvent présenter de multiples degrés d'oxydation formant ainsi de nombreux complexes de coordination.



«

I. 4. 5-Configuration électronique

La configuration électronique des éléments de transition est en général du type $(n-1) d^x ns^2$, avec n variant de 4 à 7 et x de 1 à 10. Mais cette configuration électronique des éléments du bloc d ne respecte pas toujours la règle de Klechkowsky. Certains métaux privilégient une couche d complète et une couche s incomplète, soit lorsqu'il est possible de privilégier des orbitales d à moitié ou totalement remplies, soit en raison de la présence d'orbitales d'énergies comparables. C'est le cas de plusieurs métaux au milieu et à droite du bloc d .

I. 4. 6-Rayon atomique et ionique

Généralement, dans une même période du tableau périodique, les rayons atomiques diminuent au fur et à mesure que le numéro atomique augmente. Cela s'explique par le fait que les orbitales sont de plus en plus remplies en électron, et donc plus proche du noyau. On observe aussi qu'en passant à la période suivante, les rayons atomiques sont plus importants. En effet, on passe aux orbitales d'énergie supérieure, subissant un écrantage plus important, donc plus éloignées du noyau. Cependant les métaux de transition ont la particularité de posséder des orbitales d partiellement remplies. Ces orbitales, en théorie de valence, agissent comme des orbitales de cœur lorsqu'on les remplit, c'est-à-dire qu'elles se rapprochent du noyau. Elles

finissent par passer en dessous de l'orbitale s de valence. Celle-ci subit alors un écrantage de plus en plus important, éloignant les électrons de l'orbitale s. Les atomes des groupes 8 à 12 possèdent donc des rayons plus importants. De plus, on observe que des atomes de tailles voisines ont souvent une structure et des propriétés physiques proches. La deuxième et la troisième série des métaux de transition ont des rayons atomiques très proches, ce qui explique en partie leur comportement similaire. On observe aussi qu'un cation a un rayon atomique beaucoup plus faible que l'atome neutre. En effet le nombre d'électrons diminue, vidant les orbitales externes, tandis que la charge du noyau reste constante. Ex : Ti : 145 pm et Ti^{3+} : 81 pm.

I. 5- Complexes à ligand base de Schiff

I.5.1-Historique

Au milieu des années 1870, Sophus Jorgensen au Danemark avait systématisé les méthodes de synthèse pour préparer les composés de coordination qui étaient connus à cette époque, en particulier ceux du cobalt (III). Alfred Werner (qui a reçu le prix Nobel en 1913 pour ce travail) a mis en place le mode de liaison dans les complexes en 1893. Werner a conclu que la plupart des complexes de coordination étaient essentiellement octaédriques, avec six ligands liés à un ion métallique central (un dessus, un dessous et quatre dans le même plan que l'ion métallique). Il en déduit que les complexes Pd(II) et Pt(II) donnent des environnements plans carrés, avec quatre ligands liés à l'atome métallique [12].

I.5.2. Définition d'un complexe métallique

En chimie, un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un ion ou d'un atome central (en l'occurrence un métal), entouré d'atomes, d'ions ou de molécules appelés ligands. La chimie des complexes est la chimie de coordination [13].

I.5. 3. Structures géométriques des complexes

La structure d'un complexe dépend de son nombre de coordination, qui correspond au nombre de liaisons entre les ligands et l'atome central. Le nombre de coordination d'un ligand est compris entre 2 et 9. Les nombres de coordination les plus fréquents sont 4 et 6. Le nombre dépend :

- de la taille de l'atome ou de l'ion central,
- des interactions stériques entre les ligands,
- des interactions électroniques

La plupart des ions peuvent accepter plusieurs nombres de coordination, adoptant alors des géométries différentes.

Pour les métaux de transition de la série 3d, qui incluent les métaux d'intérêt biologique (et qui sont les plus abondants sur terre) tels que le fer, le manganèse, le zinc, le cuivre... le nombre de coordination est habituellement compris entre 4 et 6. De par leur grande taille, les lanthanides, les actinides et les métaux de transition des séries 4d et 5d pourront avoir des nombres de coordination plus grands (> 6) [14].

I.5.4- Différents types de complexes base de Schiff

Les ligands bases de Schiff peuvent former des chélates avec les métaux de transition selon les conditions de réactions utilisées. La littérature a consacré beaucoup d'efforts à la chimie de coordination particulièrement au cours des deux dernières décennies où l'on a assisté à une production scientifique extrêmement fertile compte tenu d'une activité de recherche très intense. Dans ces travaux, on note qu'ils se sont focalisés essentiellement sur la complexation des ligands base de Schiff avec des métaux de transition. Ces ligands sont en général des molécules organiques possédant des atomes donneurs d'électrons au sens de Lewis. Ces composés peuvent alors être classifiés comme monodentate, bidentate et polydentate basés sur le nombre de sites de coordination du ligand comme cela est expliqué sur la **figure 5**. Ils sont en général des polydentates disposant d'une ou plusieurs sites de coordination pouvant loger un ou plusieurs cations métalliques. C'est ainsi qu'on peut dire qu'ils sont mono ou polynucléaires.

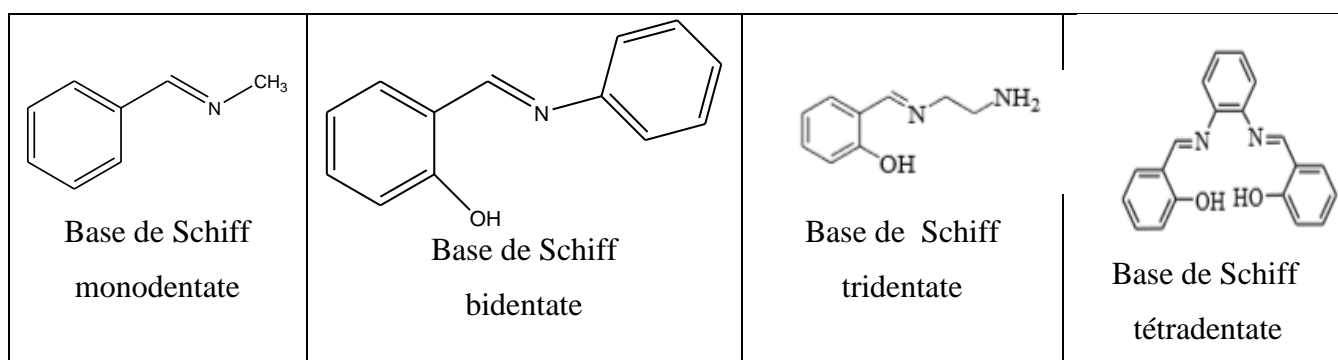


Figure 4 : exemple de ligands mono, di, tri et tétradentate

I.5.4.1- Complexes base de schiff symétriques

Les complexes bases de Schiff symétriques sont les plus étudiés et la grande partie des contributions de la littérature est focalisée essentiellement sur les complexes tétradentés, ils

sont obtenus par condensation de salicyaldéhyde ou de ses dérivés avec une diamine selon le schéma 2 ci-dessous

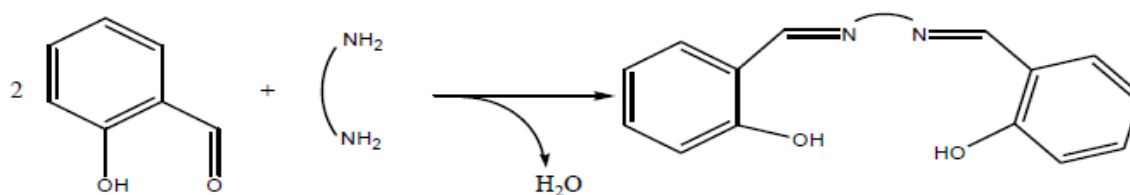


Schéma 2: réaction entre la salicyaldéhyde et une diamine

Ces ligands symétriques ont été décrits avec différents substituants en ortho et en para des fonctions phénol ainsi qu'avec des connecteurs variés. Par extension les complexes correspondants sont appelés des complexes symétriques, ils sont connus pour être de bons chélateurs de métaux [15,16]. Les bases de Schiff obtenues à partir de l'orthovanilline, peuvent être particulièrement utiles pour la synthèse de composés hétéro-métalliques associant un métal de transition 3d avec, soit un élément 4f [17], soit un alcalino-terreux [18]. Il est à noter que ce modèle réactionnel a pour but la mise au point de nouvelles voies de synthèse permettant ainsi de nous éclairer sur le fonctionnement des systèmes biologiques [19]. Concernant les complexes correspondants aux ligands symétriques, on peut citer les travaux qui ont été rapportés par Gurumoorthy et coll. [20], qui ont synthétisé une série de complexes base de Schiff de Cu(II).

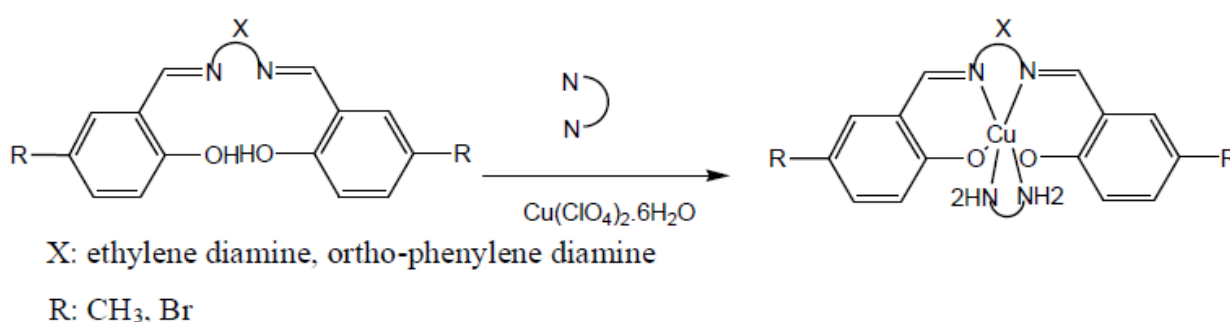


Schéma 3 : réaction générale d'un complexe de cuivre

I.5.4.2- Complexes bases de Schiff non symétriques

Ils sont obtenus à partir des ligands non-symétriques dans lesquels on utilise des demi-unités comme précurseurs de synthèse. Les travaux consacrés à la synthèse et la caractérisation de

ces composés sont peu nombreux, parmi eux on signale que Adhikary et coll. [20], ont étudié la synthèse des dérivés de base de Schiff d'azido tridentates du complexe de Cu (II), ils ont isolé des complexes ayant des propriétés magnétiques différentes. En outre, Costes et coll [21] ont synthétisé des complexes de cuivre de base de Schiff non-symétriques d'un ligand ambidentate et des différentes diamines en absence et en présence d'une base

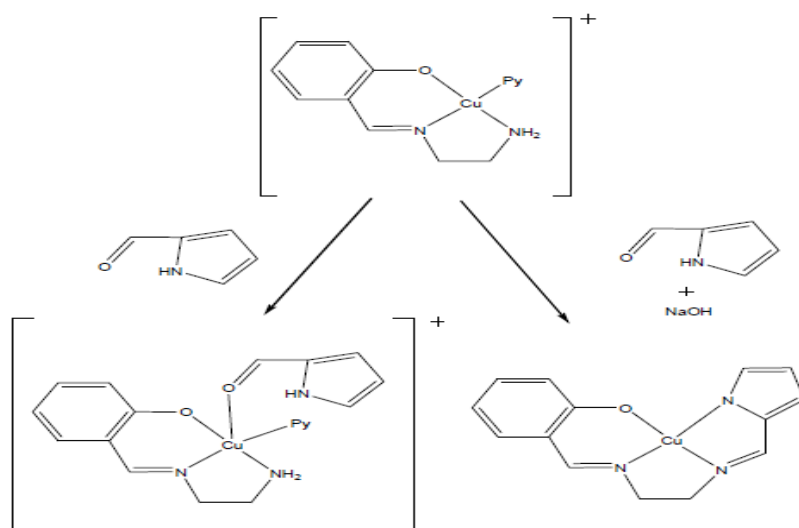


Schéma 4 : Différents complexes de cuivre non-symétriques

I.6-Applications des complexes bases de Schiff

Au cours de ces dernières décennies, les chercheurs ont prêté une grande importance à la synthèse et caractérisation des bases de Schiff et de leurs complexes métalliques. Grâce à leurs importances dans la vie humaine, les bases de Schiff et leurs complexes sont exploités dans divers domaines, parmi lesquels on peut citer leurs utilisations comme :

- ❖ Dans le domaine **biologie** (activité antifongique, antibactérienne) [22].
- ❖ Dans le domaine de la **chimie analytique** (titrage, précipitation et séparation des métaux dans les mélanges) [23,24].
- ❖ Dans le domaine de la **catalyse**. Effectivement, l'oxydation catalytique des hydrocarbures qui est diversifiée suivant la nature de la fonction chimique des composés organiques, tel que l'oxydation des alcools [25], oxydation des amines primaires [26].
- ❖ Applications dans le domaine **pharmaceutique**: vu les diverses propriétés de la fonction imine (C=N), elle est très connue dans le domaine pharmaceutique et utilisée comme un pont

reliant le médicament et le porteur de médicament; en vue de la facilité de réduire cette fonction en milieu physiologique et donc la simple libération du médicament. S. Chirani et coll. [27], ont fait réagir le 2-amino thiazole avec un dérivé de benzaldéhyde, formant une base de Schiff sous forme d'un monomère qui après copolymérisation est utilisé comme un médicament et vue que la fonction iminique peut être facilement hydrolysée en milieu physiologique donnant encore une fois le 2-amino thiazole qui est le médicament de base et qui sera dans ce cas libéré facilement.

- ❖ Dans le domaine du **magnétisme moléculaire** qui est un domaine de la chimie inorganique et organique à l'interface avec la physique. Cette recherche qui étudie les propriétés magnétiques des molécules a beaucoup évolué. Elle ambitionne maintenant des aspects technologiques comme le stockage, le contrôle et le traitement de l'information au niveau moléculaire.

CHAPITRE II : TECHNIQUES GENERALES ET PARTIE EXPERIMENTALE

II.1- Techniques générales

Il existe de nombreuses techniques analytiques qui permettent de caractériser le matériau. En fonction de ces techniques, il est possible d'avoir des informations sur la structure, ou la morphologie dans un échantillon et à des échelles d'investigation différentes. Les techniques peuvent être classées en quatre catégories [28].

- ✓ Les techniques microscopiques (morphologie et structure),
- ✓ Les techniques d'analyses chimiques et spectroscopiques (composition chimiques et liaisons chimiques),
- ✓ Les techniques de diffraction et d'imagerie,
- ✓ Les techniques d'analyses thermiques (structure et composition chimique) et (stabilité en fonction de la température).

Les produits obtenus dans ce travail, à savoir les ligands et les complexes ont été caractérisés sur la base des méthodes de caractérisations suivantes.

II.2- Spectroscopie

La spectroscopie est basée sur l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Ces interactions sont nombreuses, les plus intéressantes et les plus étudiées font appel au phénomène d'absorption, celle-ci peut être définie par sa fréquence, sa longueur d'onde et son nombre d'onde [29]. Les méthodes spectroscopiques utilisées pour l'analyse qualitative de composés organiques et inorganiques sont basées sur l'émission et l'absorption du rayonnement UV-Visible et infrarouge par espèces moléculaires. [30]

II.2.1- Spectroscopie infrarouge (IR)

Comme toute méthode spectroscopique, la spectroscopie infrarouge met en jeu des échanges d'énergie entre une molécule et un rayonnement électromagnétique. La spectroscopie infrarouge est la technique la plus simple utilisée par les chimistes organiciens. Elle mesure tout simplement l'absorption des fréquences IR qui s'étale de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ [31]. La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels, ces radiations IR provoquant la vibration des atomes ou des groupes d'atomes formant les composés organiques.

Le spectrophotomètre IR émet un faisceau de radiations IR qui traverse l'échantillon. Par la suite l'appareil compare le faisceau transmis (qui sort de l'échantillon) à un faisceau de référence. Le spectrophotomètre IR trace alors un graphique de l'absorbance en fonction de la fréquence ou de la longueur d'onde couramment appelé spectre IR [32].

II.2.2- Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La RMN est une méthode d'étude de la matière qui a été développée dans de nombreux domaines. Elle concerne à la fois l'état solide et l'état liquide et 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 , ^{19}F et ^{31}P sont les plus étudiés. L'absorption de l'énergie par le proton se traduit par un signal de résonance (le déplacement chimique, exprimé en p.p.m (partie par million), 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 RMN du proton est rapide et efficace afin de prouver de façon qualitative l'intégrité structurale d'un composé. L'analyse RMN- ^1H permet de vérifier la nature des branchements sur le polymère, si la qualité du spectre le permet.

II.2.3- La spectroscopie ultra violette (UV - visible)

C'est un type de spectroscopie optique qui mesure l'absorption de la lumière dans les régions du spectre correspondant aux rayonnements visible et ultraviolet. Les spectres UV visible apportent surtout des données structurales sur le type et l'étendue de la conjugaison dans les liaisons multiples des composés étudiés.

En langage spectroscopique, l'absorption est un phénomène au cours duquel une espèce chimique dans un milieu transparent atténue sélectivement l'intensité du rayonnement électromagnétique incident, à certaines fréquences, selon la théorie quantique, chaque particule élémentaire (atome, ion ou molécule) possède un ensemble unique d'état énergétique. L'état dont le niveau énergétique est le plus bas est l'état fondamental

A la température ambiante, l'état fondamental prédomine. Lorsqu'un photon passe au voisinage d'une particule, il peut être absorbé si l'énergie du photon est exactement égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un des états d'énergie plus élevée de la

particule. Dans ces conditions, l'énergie du photon est transférée à l'atome, l'ion ou la molécule, qui passe à un état d'énergie plus élevé qu'on appelle un état excité.

II.2.4- Conductimétrie

La conductimétrie est une méthode qui permet d'obtenir des informations analytiques et physico-chimiques des solutions d'électrolytiques. Elle est employée pour détecter et déterminer les espèces ioniques en solution. Le rôle le plus important de cette technique est joué dans les analyses environnementales et dans la détection de la chromatographie de l'ion. Elle est également employée dans l'acide-base, la précipitation et le titrage chlorométrique à détecter les limites. Cependant, le plus grand avantage de la conductimétrie est montré dans les études fondamentales de la chimie de solution. La conductibilité d'une solution électrolytique à n'importe quelle température dépend seulement des ions présents, et leur concentration. Quand une solution d'un électrolyte est diluée, la conductivité diminue, puisque peu d'ions sont présents par millilitre de solution pour porter le courant. Si toute la solution est placée entre deux électrodes à une distance de 1 cm, cette distance est assez grande pour contenir toute la solution, la conductivité augmentera avec l'augmentation de la dilution. C'est dû à des effets inter-ioniques pour les électrolytes forts et à l'augmentation du degré de dissociation pour les électrolytes faibles.

II.3-Partie expérimentale

II.3.1-Reactifs utilisés

Les spécifications des réactifs utilisés au cours de la partie expérimentale sont représentées dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3 : Caractérisations des réactifs

Réactifs	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	T _f (°C)	Densité	T _{eb} (°C)
Thiosemicarbazide	CH ₅ N ₃ S	91,136	180-183	1,4	208,6
Anthraldéhyde	C ₁₅ H ₁₀ O	206,44	104-105	–	–
Phtalique anhydride	C ₈ H ₄ O ₃	148	–	–	–
Orthovaniline	C ₈ H ₈ O ₃	152,15	40- 42	1,231	265-266
carbonohydrazide	CH ₆ N ₄ O	90,09	–	1,34	–

II.3.2-Solvants

Les solvants utilisés dans notre étude sont représentés dans le tableau 4 avec leurs propriétés physicochimiques.

Tableau 4 : Propriétés physicochimiques des solvants

Solvants	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Point de fusion	Point d'ébullition (°C)	Densité
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46	-	78	0,79
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	C ₂ H ₆ OS	78,13	18,4	189	1,1
Diméthylformamide (DMF)	C ₃ H ₇ NO	73,09	-61	153	0,944

II.3.3-Synthèse des ligands (Bases de Schiff).

➤ Synthèse du Ligand L₁

Mode opératoire :

Dans un ballon de 50 ml est introduit un mélange d'orthovaniline (20 mmol ; 1,67g) et de carbonohydrizide (10 mmol ; 2 g) dans 10 ml d'éthanol (EtOH). Le mélange a été porté à reflux pendant 3 heures (un précipité est obtenu). Après filtration de la solution, le précipité de couleur blanche a été récupéré et séché à température ambiante et le filtrat est laissé en évaporation lente. La masse récupérée est de 2,441g, soit un rendement de 68%.

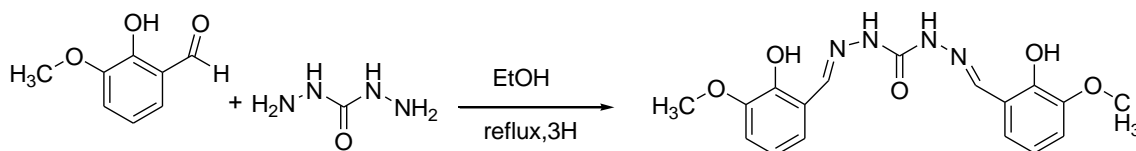


Schéma 5: Réaction de synthèse du ligand L₁

➤ Synthèse du Ligand L₂

Mode opératoire :

Dans un ballon de 50 ml est introduit un mélange de phtalique anhydride (10 mmol ; 1,48g) et de thiosemicarbazide (20 mmol ; 2 g) dans 10 ml d'éthanol (EtOH). Le mélange a été porté à reflux pendant 3 heures (un précipité est obtenu). Après filtration de la solution, le précipité de couleur blanche a été récupéré et séché à température ambiante et le filtrat est laissé en évaporation lente. La masse récupérée est de 2,741g, soit un rendement de 93%.

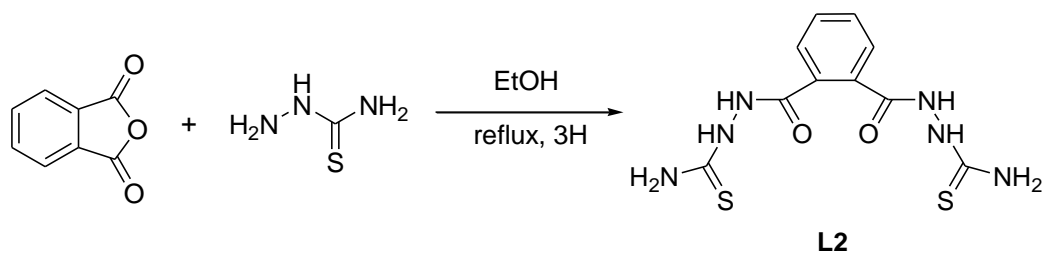


Schéma 6: Réaction de synthèse du ligand L2

➤ **Synthèse du Ligand L3**

Mode opératoire :

Dans un ballon de 50 ml est introduit un mélange d'antraldéhyde (10 mmol ; 2,06 g) et de thiosemicarbazide (10 mmol ; 1 g) dans 10 ml d'éthanol (EtOH). Le mélange a été porté à reflux pendant 3 heures (un précipité est obtenu). Après filtration de la solution, le précipité de couleur jaune a été récupéré et séché à température ambiante et le filtrat est laissé en évaporation lente. La masse récupérée est de 2,385g, soit un rendement de 90%.

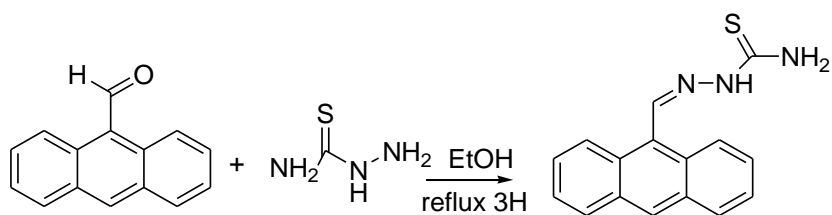


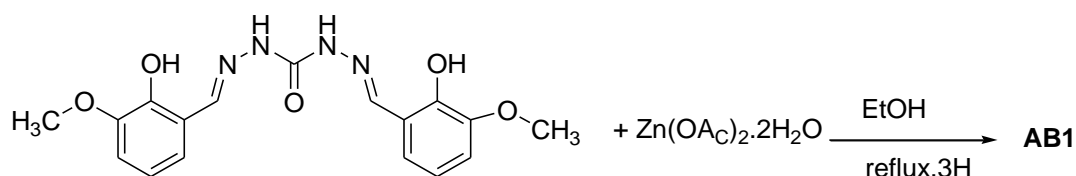
Schéma 7: Réaction de synthèse du ligand L3

II.3.4-Synthèse des complexes

II.3.4.1- Synthèse des complexes dérivant du ligand L1

➤ **Synthèse du complexe AB1**

Mode opératoire : On dissout dans un minimum d'éthanol $2,793 \cdot 10^{-4}$ mol (0,1 g) de L1. On ajoute ensuite $5,586 \cdot 10^{-4}$ mol (0,12g) de $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ préalablement dissoute dans de l'éthanol. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant trois heures. On filtre et sèche le précipité et le filtrat est laissé en évaporation lente. La masse expérimentale récupérée est de 0,144g.



➤ Synthèse du complexe AB16

Dans un ballon de 100 ml est introduit un mélange de $(5,586 \cdot 10^{-4} \text{ mol} ; 0,2\text{g})$ de Cu(ClO4)2.6H2O et de ligand L₁ ($0,1 \text{ g} ; 2,793 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$) dans 10 ml d'éthanol. Le mélange a été mis sous agitation magnétique pendant 3h, le précipité obtenu a été filtré à froid et séché à l'air libre puis le filtrat est laissé en évaporation lente. La masse expérimentale récupérée est de 0,164g.

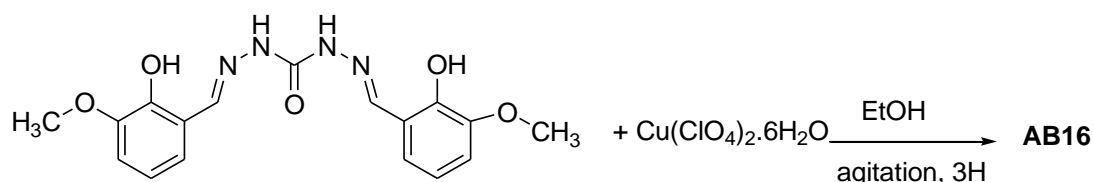


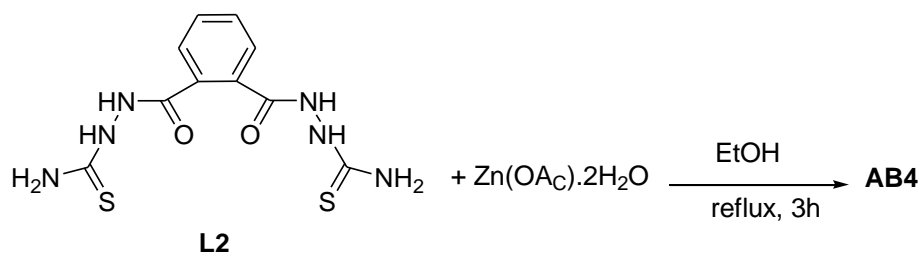
Tableau 5 : Nature, couleur pour les complexes du ligand L₁

Sels métalliques	Complexes	Nature	Couleur
Perchlorate de cuivre <chem>Cu(ClO4)2.6H2O</chem>	AB16	poudre	Verte
Acétate de zinc <chem>Zn(OAc)2.2H2O</chem>	AB1	poudre	Blanche

II.3.4.2- Synthèse des complexes dérivant du ligand L₂

➤ Synthèse du complexe AB4

Mode opératoire : On dissout dans un minimum d'éthanol $6,802 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ (0,2 g) de L₂. On ajoute ensuite 1,36 mmol (0,3g) de Zn(OAc)2.2H2O préalablement dissoute dans de l'éthanol. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant trois heures. On filtre et sèche le précipité et le filtrat est laissé en évaporation lente. La masse récupérée est de 0,211g.



Synthèse du complexe AB14

Mode opératoire : Dans un ballon de 100 ml est introduit un mélange de (1,36 mmol ; 0,5g) de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de ligand L_2 (0,2 g ; $6,802 \cdot 10^{-4}$ mol) dans 10 ml d'éthanol. Le mélange a été mis sous agitation magnétique pendant 3h, le précipité obtenu a été filtré à froid et séché à l'air libre puis le filtrat est laissé en évaporation lente. La masse expérimentale récupérée est de 0,143g.

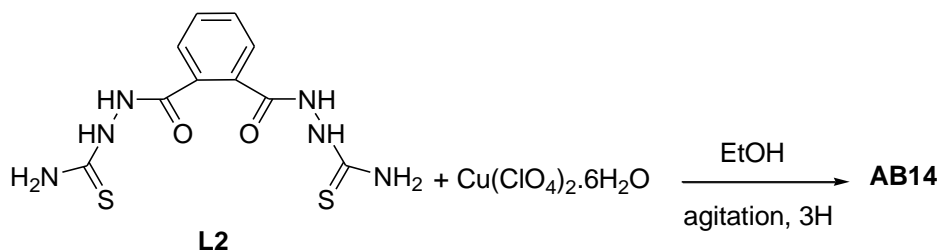


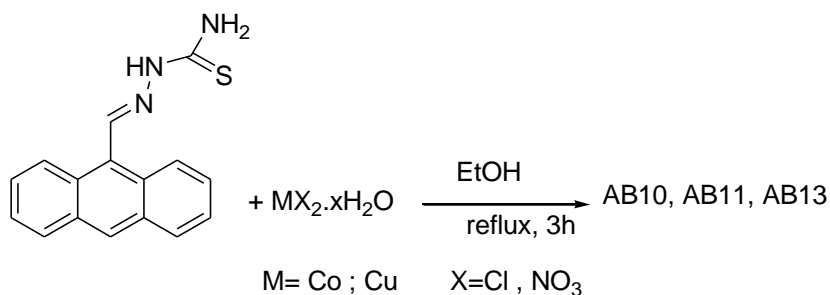
Tableau 6 : Nature, couleur pour les complexes du ligand L2

Sels métalliques	Complexes	Nature	Couleur
Perchlorate de cuivre $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AB14	poudre	noire
Acétate de zinc $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	AB4	poudre	blanche

II.3.4.3- Synthèse des complexes dérivant du ligand L3

➤ Synthèse des complexes AB10, AB11 et AB13

Mode opératoire : On dissout dans un minimum d'éthanol $7,19 \cdot 10^{-4}$ mol (0,2 g) de L_3 . On ajoute ensuite $7,19 \cdot 10^{-4}$ mol de $\text{MX}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ préalablement dissoute dans de l'éthanol. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant trois heures. On filtre et sèche le précipité et le filtrat est laissé en évaporation lente.



➤ **Synthèse du complexe AB7**

Mode opératoire : Dans un ballon de 100 ml est introduit un mélange de ($7,19 \cdot 10^{-4}$ mol ; 0,26g) de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de ligand L_3 (0,2 g ; $7,19 \cdot 10^{-4}$ mol) dans 10 ml d'éthanol. Le mélange a été mis sous agitation magnétique pendant 3h, le précipité obtenu a été filtré et séché à l'air libre puis le filtrat est laissé en évaporation lente.

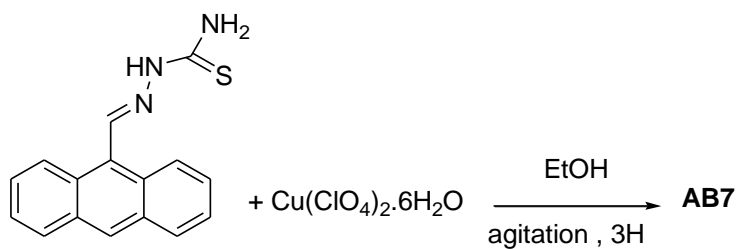


Tableau 7 : Nature, couleur pour les complexes du ligand L_3

Sels métalliques	Complexes	Nature	Couleur
Perchlorate de cuivre $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AB7	poudre	verte
Nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	AB11	poudre	verte
Chlorure de cuivre $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	AB13	poudre	verte
Chlorure de cobalt $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AB10	poudre	verte

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III .1- Etude du ligand L₁

❖ Etude spectroscopique Infrarouge (IR)

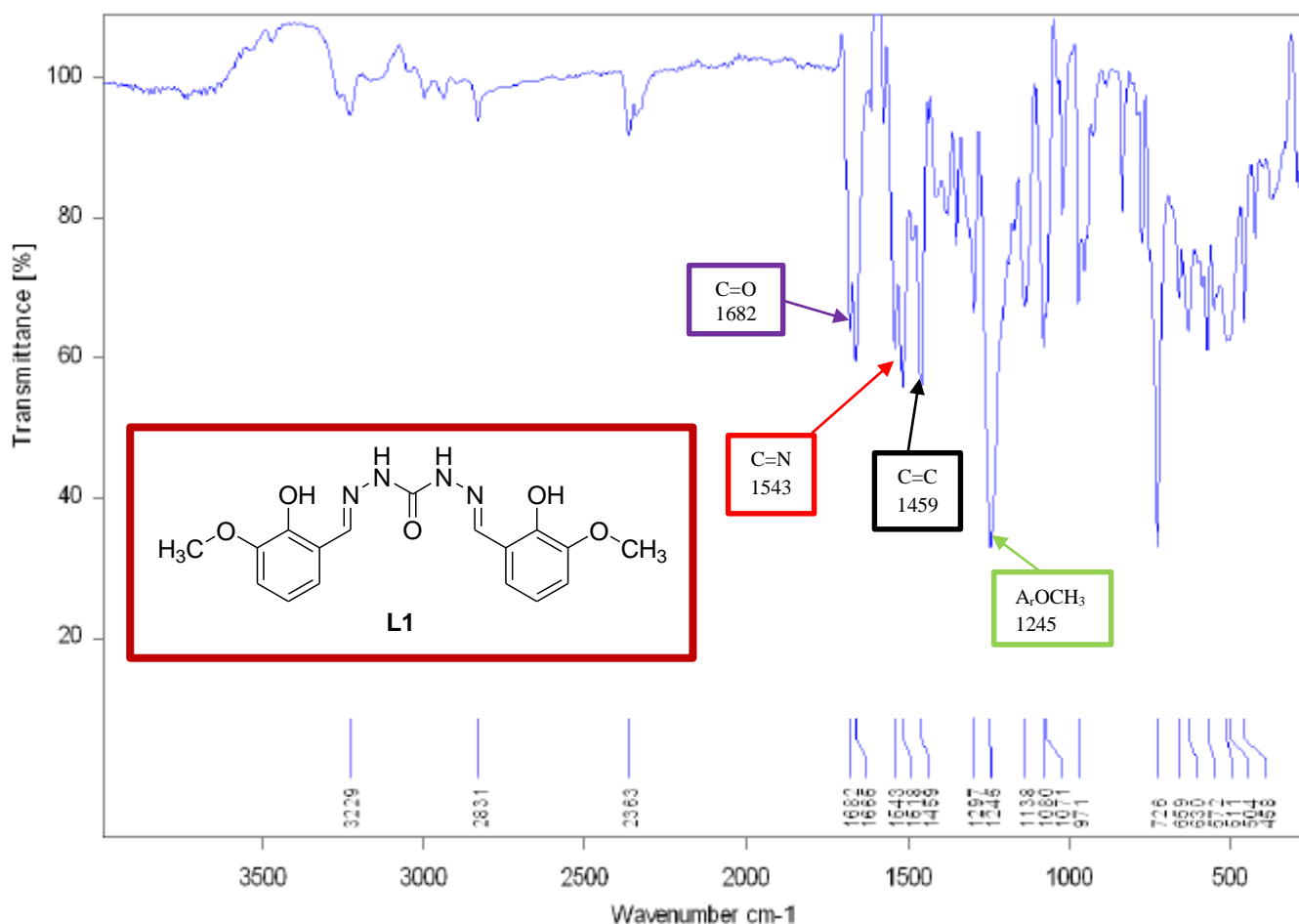


Figure 5 : spectre IR du ligand L₁

Le spectre IR du ligand montre une bande centrée à 1682 cm⁻¹ caractéristique à la vibration de valence ν (C=O) [33]. La bande à 1543 cm⁻¹ est caractéristique à la vibration de valence de la bande de l'imine ν (C=N). La bande pointée à 1245 cm⁻¹ est attribuée à la liaison A_r-OCH₃. La bande à 1459 cm⁻¹ est caractéristique à la vibration de valence ν_{Ar} (C=C).

Tableau 8 : bandes d'absorption IR caractéristiques du ligand L₁

Fonctions	Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Intensité
ν (C=O)	1682	Forte
ν (C=N)	1543	Moyenne
ν (C=C)	1459	Moyenne
A _r -OC	1245	Forte

❖ RMN ¹³C du Ligand L₁

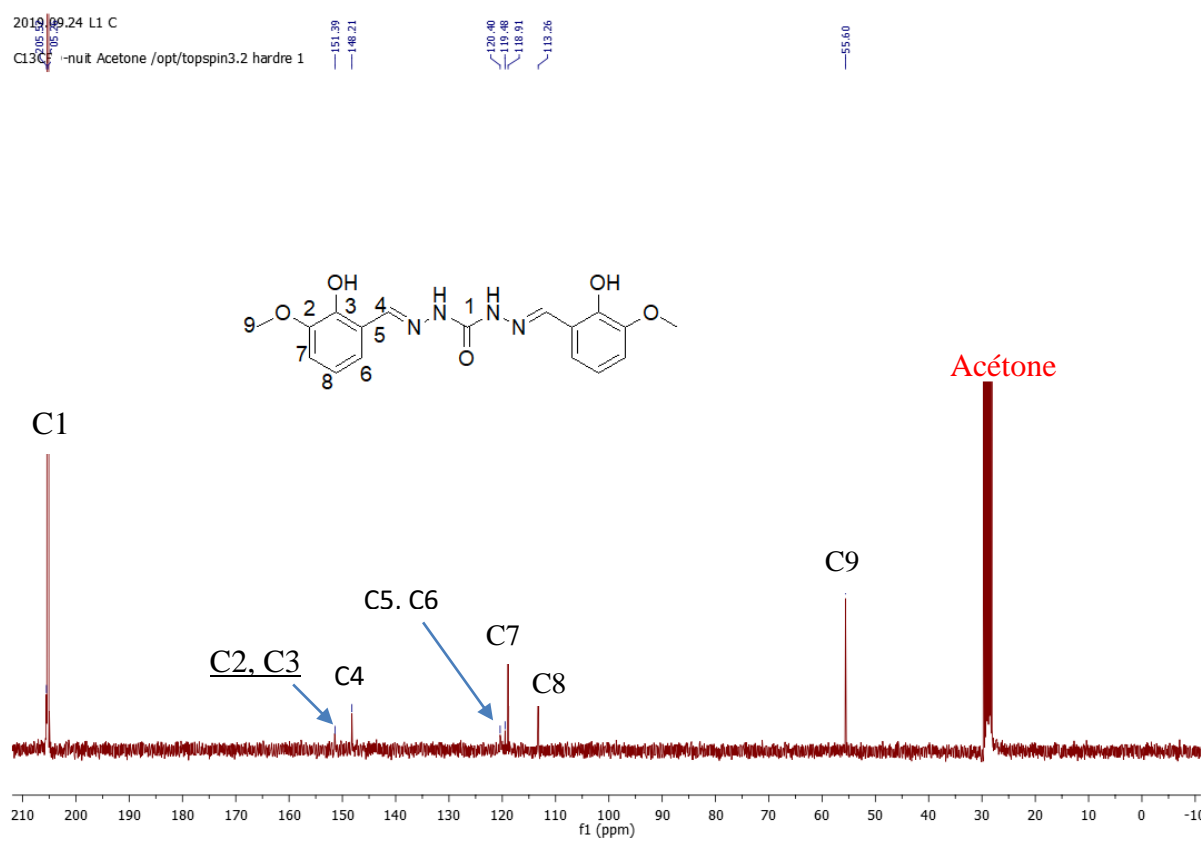


Figure 6 : Spectre RMN du ¹³C du ligand L₁

Le spectre RMN du ¹³C (figure 7) présente les neufs (9) pics correspondant aux dix-huit (18) atomes de carbone de la molécule. Le pic à 55,60 ppm est attribué à l'atome de carbone du groupement méthoxy (OCH₃). Les pics à 151,45 ppm ; 151,40 ppm et 148,22 ppm sont attribués respectivement à l'atome de carbone C2, C3 et C4. Le pic à 205,28 ppm est attribué à C1 la fonction cétone (C=O). Les pics à 113,26 ; 118,91 ; 119,49 et 120,48 ppm sont attribués respectivement aux atomes de carbones aromatiques (CH_{Ar}) C8 ; C7 ; C6 et C5.

❖ RMN ¹H du Ligand L₁

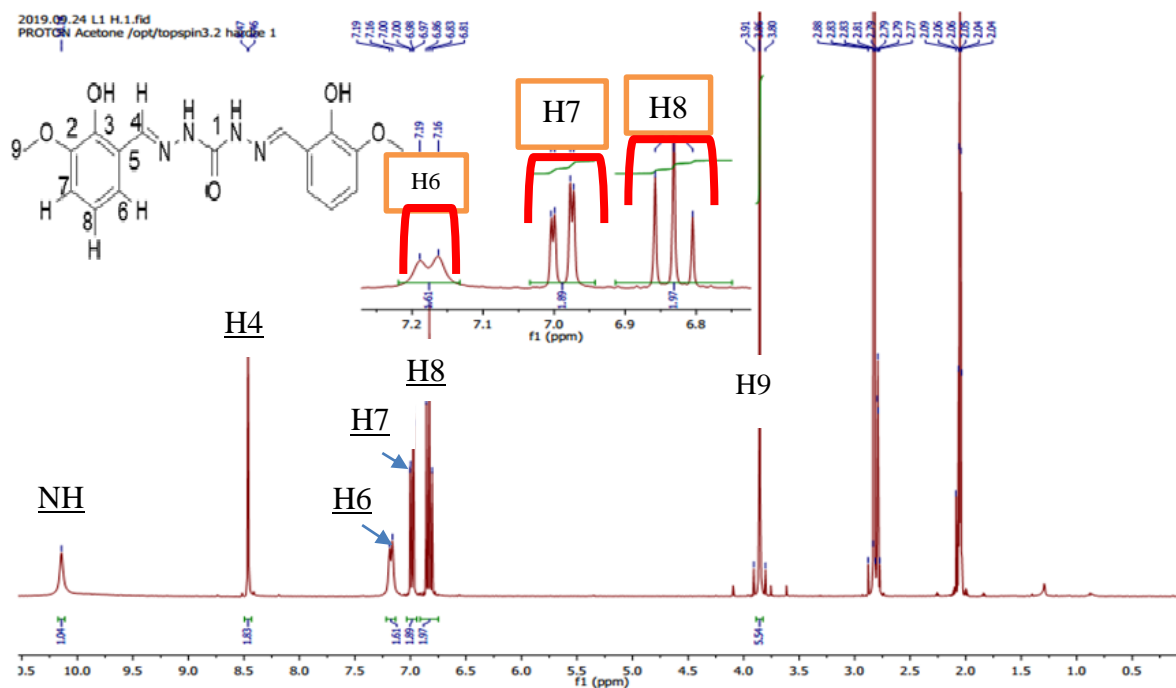


Figure 7 : Spectre RMN ¹H du ligand L₁

Le spectre RMN ¹H (figure 8) révèle un singulet à 4 ppm aux six protons CH₃. Les multiplets centrés dans l'intervalle 6,6 à 7,5 ppm sont attribués aux protons du cycle aromatique (A_r - CH). Nous avons aussi deux singulets l'un à 10,2 ppm correspondant aux deux protons de N -H et l'autre à 8,5 ppm attribué aux deux protons iminiques de CH=N [34]. Ces attributions sont consignées dans le tableau 9.

Tableau 9 : Attribution des signaux du spectre RMN ¹H du ligand L₁

δ (ppm)	Multiplicité	Intégrale	Attribution
4	s	6	- CH ₃
6,6 à 7,5	m	6	A _r - CH
10,2	s	2	N-H
8,5	s	2	HC=N

III .2- Etude du ligand L₂

❖ Etude spectroscopique Infrarouge (IR)

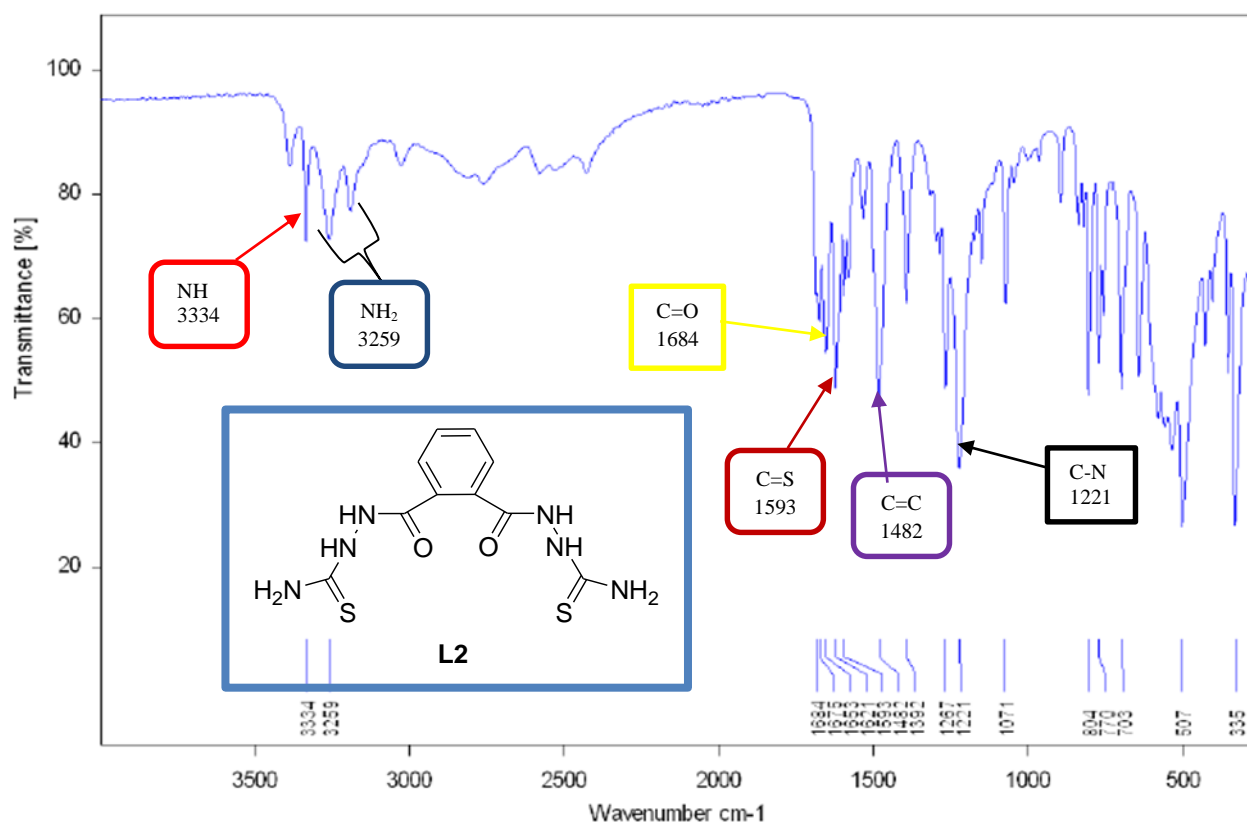


Figure 8 : spectre IR du ligand L₂

Le spectre IR du ligand L₂ (**Figure 9**) montre vers les hautes fréquences une bande centrée à 3334 cm⁻¹ et un doublet à 3259 cm⁻¹ attribuées respectivement aux vibrations de valence ν (NH) et ν (NH₂). La bande à 1684 cm⁻¹ est due à la vibration de valence de la liaison (C=O) montrant que la condensation entre l'amine et l'aldéhyde a eu lieu. La bande pointée à 1593 cm⁻¹ est attribuée à la vibration de valence de la liaison (C=S). La bande à 1221 cm⁻¹ et à 1392 cm⁻¹ est attribuée à la liaison (C-N). Les bandes à 1392 cm⁻¹ et à 1482 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations de valence ν (C=C) du cycle aromatique. Les bandes d'absorption caractéristiques du ligand sont données dans le tableau 10.

Tableau 10 : bandes d'absorption IR caractéristiques du ligand L₂

Fonctions	Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Intensité
v (NH)	3334	faible
v (NH ₂)	3259 doublet	faible
v (C=O)	1684	moyenne
v (C=S)	1593	moyenne
v (C-N)	1221	faible
v (C=C)	1392 et 1482	faible

❖ **RMN ¹³C et DEPT 135° du Ligand L₂**

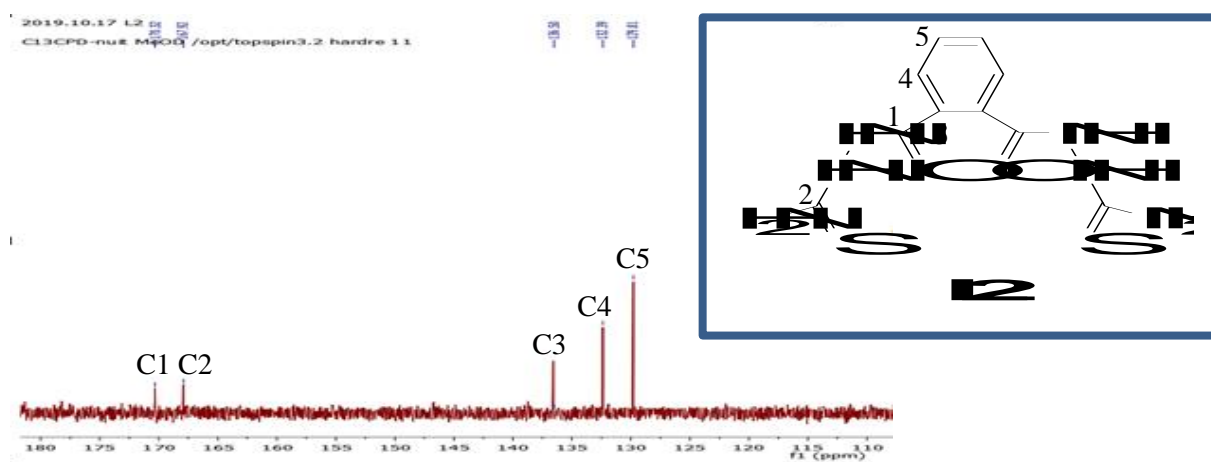


Figure 9 : Spectre RMN du ¹³C du ligand L₂

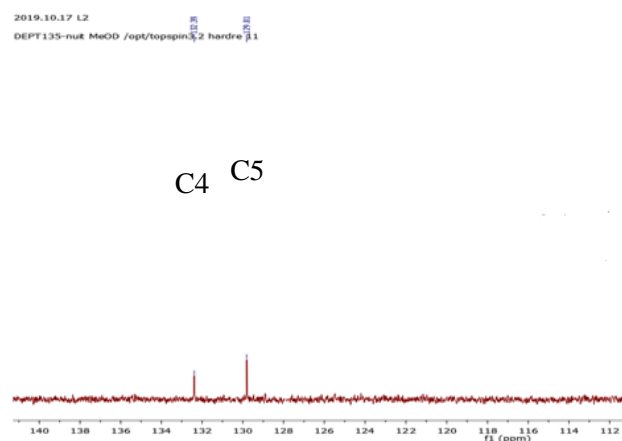


Figure 10 : Spectre DEPT 135° du ligand L₂

Le spectre RMN du ¹³C (**figure 10**) présente les cinq types d'atomes de carbone de la molécule. Les pics se trouvant dans l'intervalle 129,81 - 136,58 ppm sont attribués aux atomes de carbone du cycle aromatique (CH_{Ar}). Les pics à 170,32 ppm et à 167,92 ppm sont

attribués respectivement à l'atome de carbone C1, de la fonction carbonyle ; et C2 de la fonction thiocarbonyle. Alors que le DEPT 135° reporté à la (**figure 11**) montre deux pics d'atomes de carbone qui sont porteurs d'hydrogène (C4 et C5). L'absence des autres signaux montre que ces atomes de carbones sont quaternaires.

III .3- Etude du ligand L₃

❖ Etude spectroscopique Infrarouge (IR)

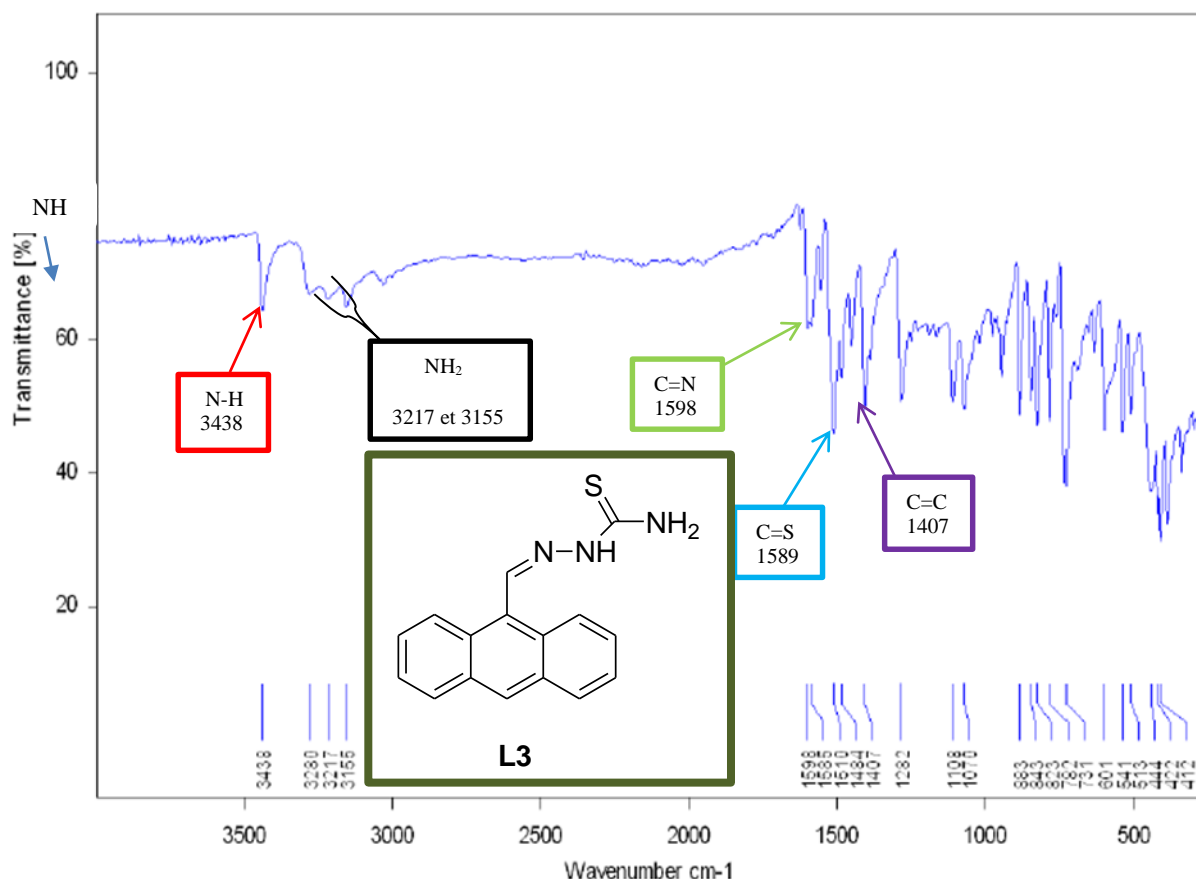


Figure 11 : spectre IR du ligand L₃

Le spectre IR du ligand L₃ (**figure 12**), montre vers les hautes fréquences des bandes d'absorption d'intensité faible à 3155 cm⁻¹ sous forme de doublet et à 3217 cm⁻¹ attribuées aux vibrations de valence ν (NH₂) [35]. La bande à 3438 cm⁻¹ est attribuée à la vibration de valence ν (NH) [36]. L'absence d'une bande intense attendue vers 1600 cm⁻¹ attribuable à ν (C=O) de l'aldéhyde et l'apparition d'une bande à 1598 cm⁻¹ due à la vibration de valence de la liaison imine ν (C=N) [37] montre que la condensation entre l'amine et l'aldéhyde a eu lieu. Les bandes centrées à 1108 cm⁻¹ et à 1070 cm⁻¹ sont caractéristiques de la liaison (C-N) [38]. Les bandes à 1510 cm⁻¹ ; 1484 cm⁻¹ sont attribuées à la vibration de valence ν_{Ar} (C=C) et la bande à 1589 cm⁻¹ est attribuée à la vibration de valence ν (C=S).

Tableau 11 : bandes d'absorption I.R caractéristiques du ligand L₃

Fonctions	Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Intensité
v (NH ₂)	3155 à 3217	Faible
v (C=N)	1598	Moyenne
v (C=S)	1589	Moyenne
v (N-H)	3438	Faible
v (C=C)	1510 ; 1484	Moyenne
v (C-N)	1108 à 1070	Faible

❖ RMN ¹³C et DEPT 135° du Ligand L₃

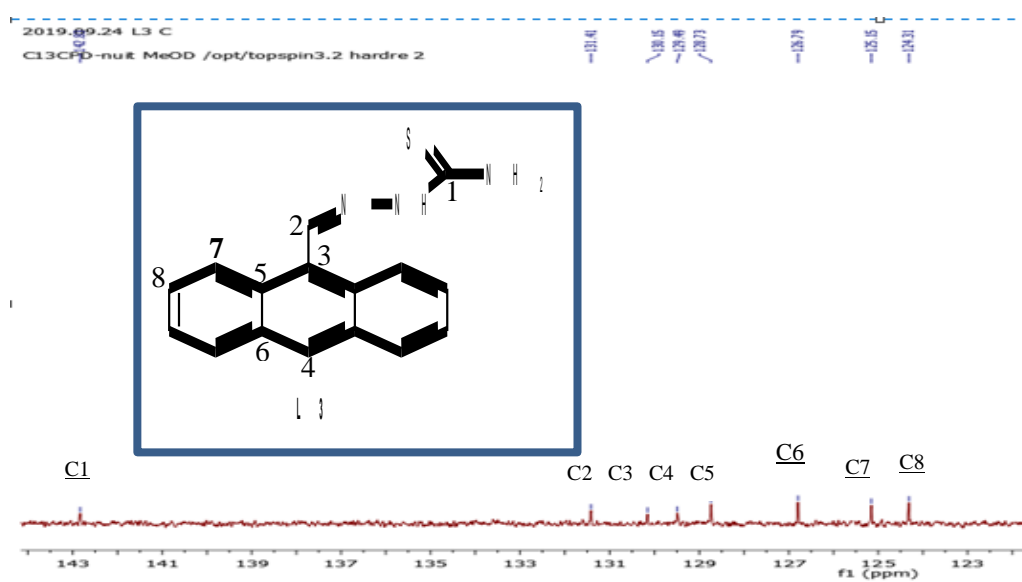


Figure 12 : Spectre RMN du ¹³C du ligand L₃

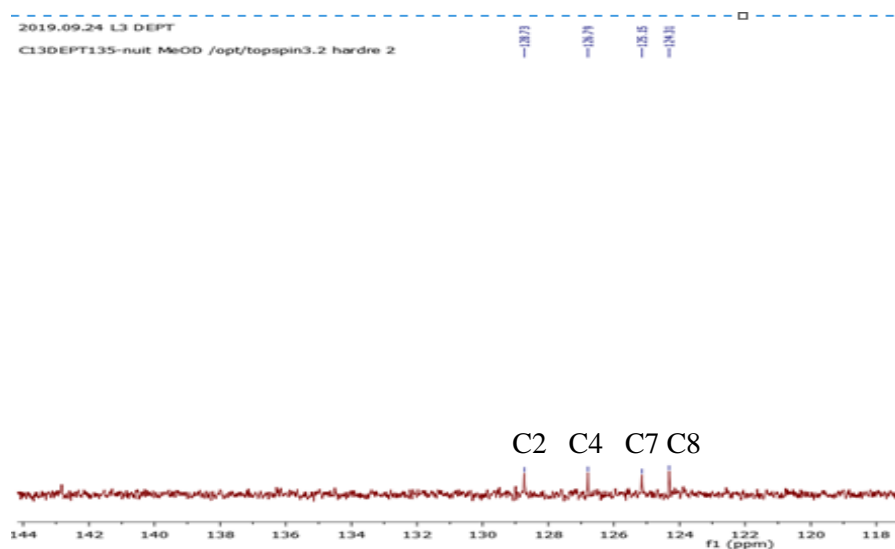


Figure 13 : Spectre DEPT 135° du ligand L₃

Le spectre RMN ¹³C (**figure 13**) présente huit pics correspondant aux seize types d'atomes de carbone de la molécule. Les pics se trouvant dans l'intervalle 124,31 – 127,21 ppm sont attribués aux atomes de carbone aromatique (C3 à C8). Les pics apparus à 128,73 et à 142,83 ppm sont attribués respectivement à l'atome de carbone C2 de la fonction imine (C=N) et C1 de la fonction thiocarbonyle (C=S). Le DEPT 135° reporté à la (**figure 14**) montre quatre pics correspondant aux 4 types d'atomes de carbone porteurs d'hydrogène qui sont C2, C4, C7 et C8.

III .4-Etude des Complexes

III .4.1-Etude des complexes dérivant du ligand L1

❖ Etude par spectroscopie Infrarouge (I R)

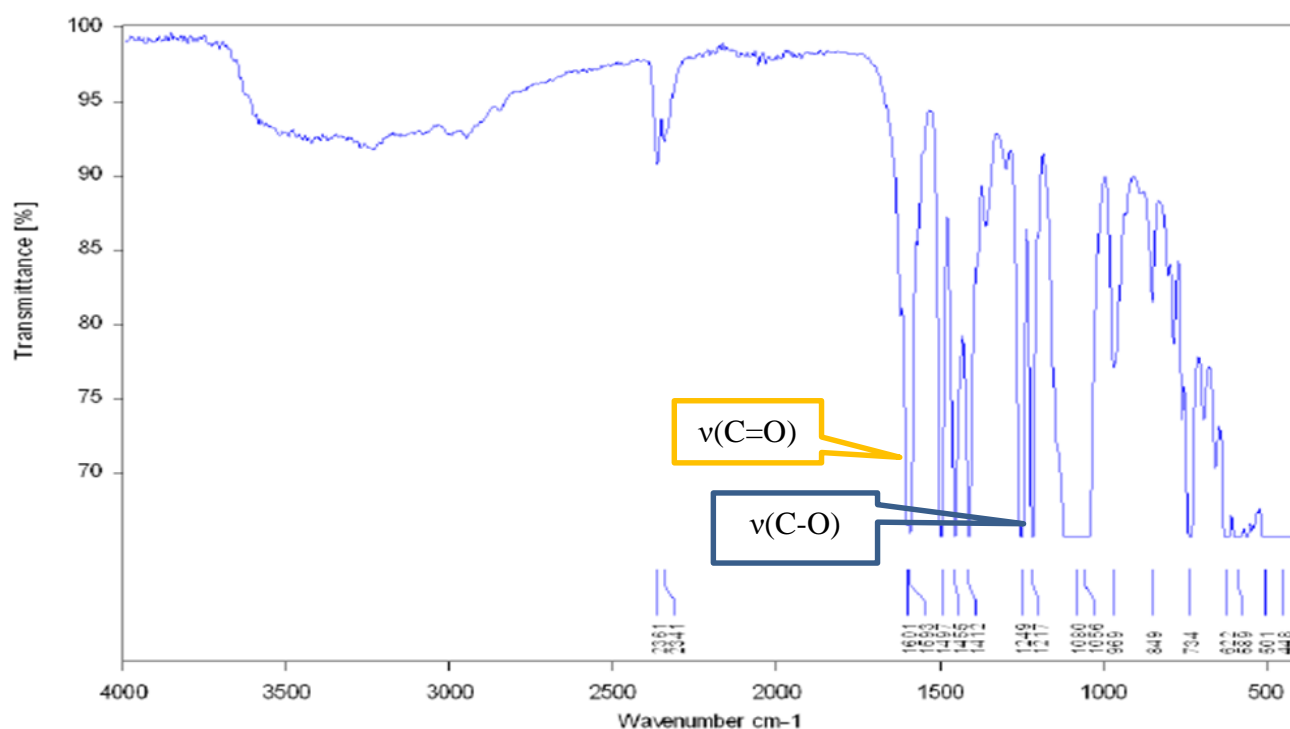


Figure 14: Spectre IR du complexe AB16

Le spectre Infrarouge du complexe **AB16** est représenté (**figure 15**) à titre d'exemple. Nous notons dans ce spectre une bande qui apparaît à 1593 cm⁻¹ attribuée à la vibration de valence v(C=N). Cette bande est observée aussi pour le complexe d'acétate de zinc noté **AB1** à 1556 cm⁻¹. Elle était à 1543 cm⁻¹ dans le spectre du ligand libre. Cette légère augmentation suggère la participation de l'atome d'azote à la coordination du métal. La valeur de la fréquence de la vibration de valence v (C-O) phénolique passe de 1245 cm⁻¹ à 1217 et 1219 cm⁻¹ pour **AB16** et

AB1. Cette baisse suggère la participation de l'atome d'oxygène à la coordination du métal. On note également dans le spectre du complexe de perchlorate de cuivre (**AB16**) une bande qui apparaît à 1601 cm^{-1} attribuée à la vibration de valence $\nu(\text{C}=\text{O})$ alors qu'elle apparaît dans le spectre du ligand seul à 1682 cm^{-1} . Cette baisse suggère également la participation de l'atome d'oxygène du carbonyle à la coordination. Le spectre IR du complexe **AB1** présente également des bandes dues aux groupements acétate. Dans la zone basse fréquence du spectre **AB1** nous avons une bande à 492 cm^{-1} attribuée à la vibration de valence $\nu(\text{Zn-N})$ [39] et celle à 581 cm^{-1} attribuée à $\nu(\text{Zn-O})$ [40].

Tableau 12 : Données Spectroscopiques IR du ligand L₁ et de ses complexes

Composés	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$
Ligand L₁	1682	1543	1245	----	-----
AB16	1601	1593	1217	448	501
AB1	-----	1556	1219	492	581

❖ Etude par conductimétrie

Les conductivités molaires sont mesurées dans des solutions de DMSO fraîchement préparées et après quinze jours de stockage. Les valeurs des conductivités se trouvant dans l'intervalle $0\text{-}50\ \mu\text{S}/\text{cm}$ sont caractéristiques d'un électrolyte de type neutre et $50\text{-}70\ \mu\text{S}/\text{cm}$ sont caractéristiques d'un électrolyte de type 1 :1 selon J .W . Geary [41]. Les valeurs des conductivités molaires qui sont obtenues pour la solution fraîche sont de $9,5$ et $42,5\ \mu\text{S}/\text{cm}$ respectivement pour les complexes d'acétate de zinc (**AB1**) et de perchlorate de cuivre (**AB16**). Ces valeurs montrent que **AB1** et **AB16** sont des électrolytes de type neutre. Une très faible variation de valeur de la conductivité est notée ($12,7$ et $45,4\ \mu\text{S}/\text{cm}$) après quinze jours de conservation mais qui reste toujours neutre. On peut conclure que ces complexes sont stables en solution dans le DMSO.

Tableau 13 : Données conductimétriques des complexes du ligand L₁

Solution fraîche			15jours après	
Complexes	$\Lambda (\mu\text{S}/\text{cm})$	Electrolyte	$\Lambda (\mu\text{S}/\text{cm})$	Electrolyte
AB1	9,5	neutre	12,7	neutre
AB16	42,5	neutre	45 ,4	neutre

Les différentes méthodes IR et Conductimétrie ont permis de tirer les informations suivantes.

- Le ligand est bidentate pour **AB1** et tridentate pour **AB16** et il s'est coordiné à l'ion métallique par l'intermédiaire des atomes d'oxygène (O) du groupement phénolique et d'azote iminique pour **AB1**, alors qu'il s'est coordiné par les atomes d'oxygène du groupement phénolique et carbonyle et de l'atome d'azote du groupement imine pour **AB16**
- L'absence des contre-anions (perchlorate et acétate) dans la sphère de coordination.
- L'environnement autour des centres métalliques pour le complexe d'acétate de zinc est tétraédrique tandis que celui de perchlorate de cuivre est octaédrique.

Sur la base des conclusions ci-dessus et en l'absence de données cristallographiques les structures proposées sont représentées sur la figure 16:

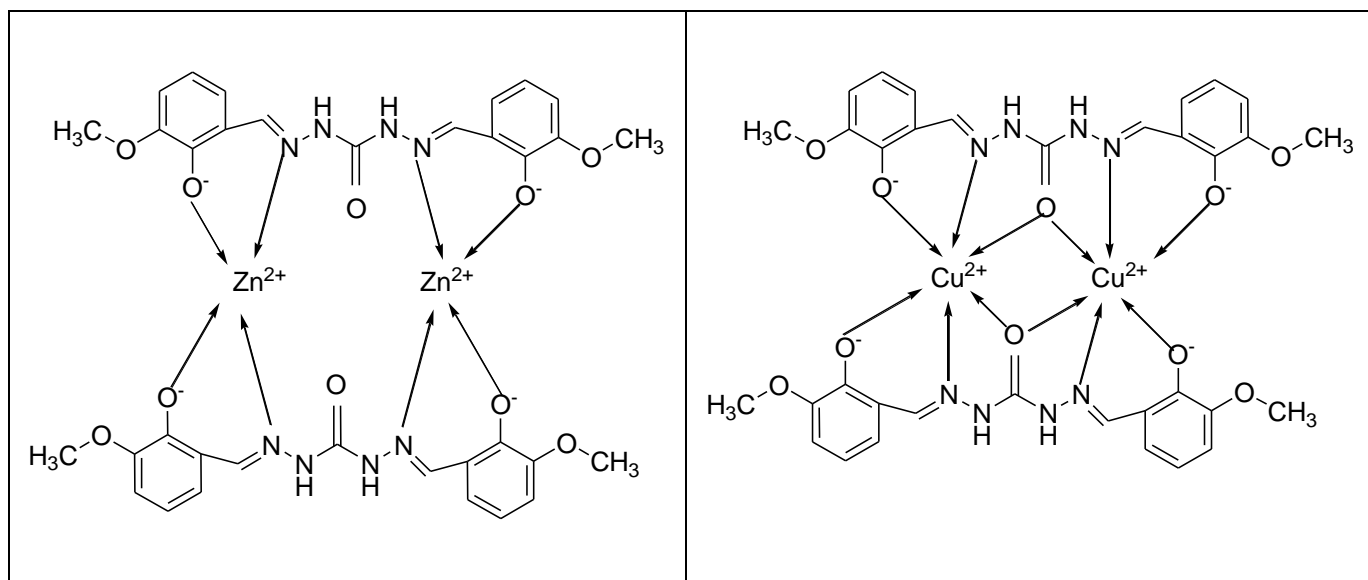


Figure 15 : structures des complexes AB1 (M=Zn) et AB16 (M=Cu)

III .4.2-Etude des complexes dérivant du ligand L2

❖ Etude par spectroscopie Infrarouge (I R)

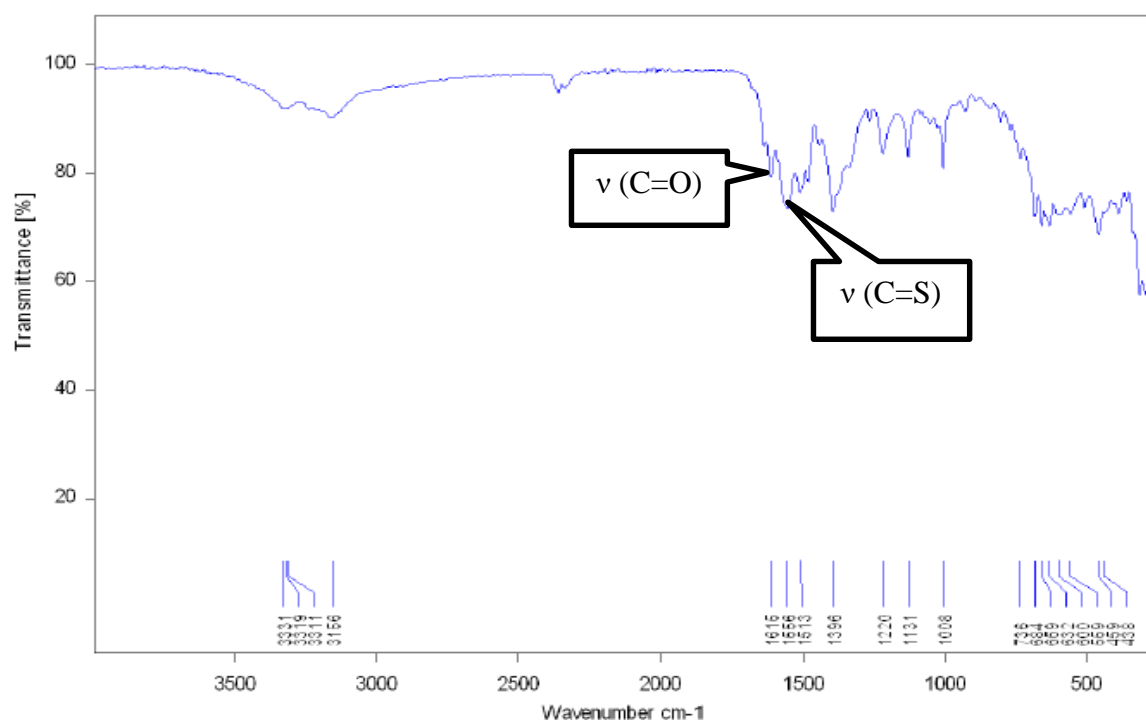


Figure 16 : Spectre IR du complexe AB4

Le spectre Infrarouge du complexe d'acétate noté **AB4** est représenté (**figure 17**) à titre d'exemple. Nous notons dans ce spectre une bande qui apparaît à 1558 cm^{-1} attribuée à la vibration de valence $\nu(\text{C}=\text{S})$. Cette bande est observée aussi pour le complexe de perchlorate de cuivre noté **AB14** à 1519 cm^{-1} . Elle était à 1593 cm^{-1} dans le spectre du ligand libre. Cette baisse suggère la participation de l'atome de soufre (S) à la coordination du métal. De même nous notons la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ respectivement à 1615 cm^{-1} et à 1614 cm^{-1} pour **AB4** et **AB14**. Cette vibration était à 1684 cm^{-1} dans le spectre du ligand libre. Ceci suggère également la participation de l'atome d'oxygène (O) à la coordination du métal. Dans le spectre IR du complexe **AB14** nous avons des bandes intenses à 1070 cm^{-1} et 623 cm^{-1} attribuées respectivement à ν_3 et ν_4 des perchlorates ioniques et une large bande vers 3199 cm^{-1} attribuée à la vibration de valence $\nu(\text{OH})$ des molécules d'eau.

Tableau 14 : Données Spectroscopiques IR du ligand L₂ et de ses complexes

Composés	ν (C=S)	ν (C=O)	ν (M-N)	ν (M-S)	ν_3	ν_4
Ligand L ₂	1593	1684	-----	-----	-----	-----
AB4	1558	1615	459	559	-----	-----
AB14	1519	1614	421	505	1070	623

❖ Etude par conductimétrie

La conductivité molaire des complexes a été mesurée dans une solution millimolaire (10^{-3} M) de diméthylsulfoxyde (DMSO) fraîchement préparée et après quinze jours de conservation. Les données conductimétriques sont représentées dans le (tableau 15). Les valeurs des conductivités molaires qui sont obtenues pour la solution fraîche sont 7,8 et 92,2 $\mu\text{S/cm}$ respectivement pour les complexes d'acétate de zinc (**AB4**) et de perchlorate de cuivre (**AB14**). Ces valeurs montrent que **AB4** est un électrolyte de type neutre tandis que **AB14** est de type 2 :1 [41]. Une très faible variation de valeur de la conductivité est notée (11,6 et 89,7 $\mu\text{S/cm}$) après quinze jours de conservation. On peut conclure que ces complexes sont stables en solution dans le DMSO.

Tableau 15 : Données conductimétriques des complexes du ligand L₂

Solution fraîche			15 jours après	
Complexes	Λ ($\mu\text{S/cm}$)	Electrolyte	Λ ($\mu\text{S/cm}$)	Electrolyte
AB4	7,8	neutre	11,6	neutre
AB14	42,2	2 :1	89,7	2 :1

Les différentes méthodes IR et Conductimétrique ont permis de tirer les informations suivantes.

- Le ligand est bidentate pour tous les complexes, il s'est coordonné à l'ion métallique par l'intermédiaire des atomes de soufre (S) et de l'atome d'oxygène (O).
- La fonction thiol est déprotonée pour les complexes issus des sels d'acétate et de perchlorate.
- Les métaux utilisés tels que le zinc et le cuivre sont dans un environnement tétraédrique et pentaédrique respectivement.

Sur la base des conclusions ci-dessus et en l'absence de données cristallographiques les structures proposées sont représentées sur la figure 18 ci-dessous:

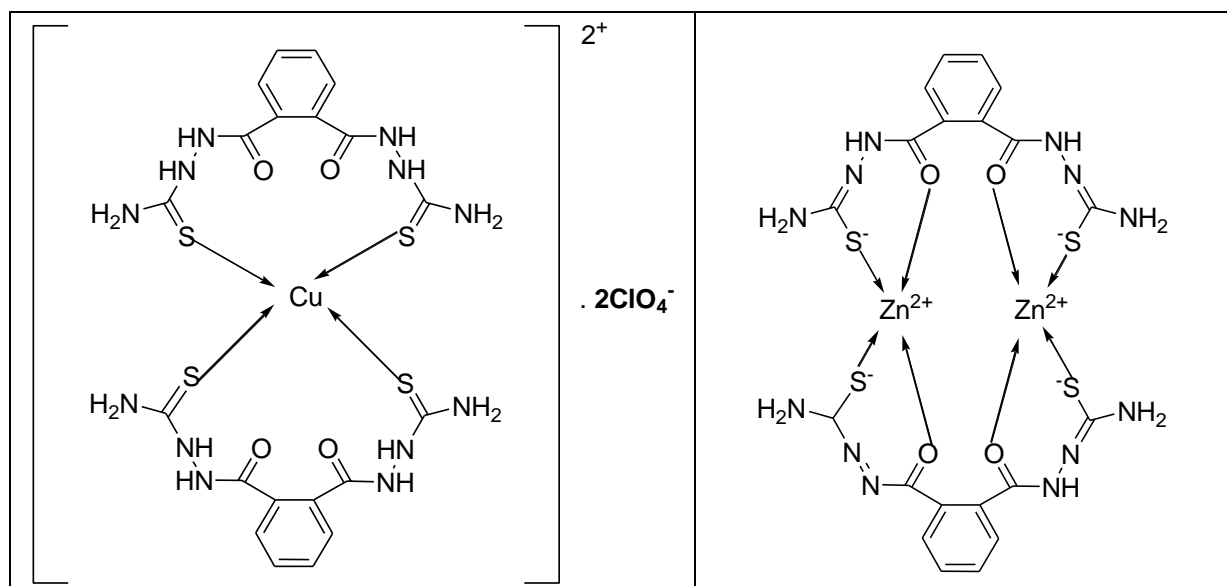


Figure 17 : structures des complexes AB4 (M=Zn) et AB14 (M=Cu)

III .4.3-Etude des complexes dérivant du ligand L3

❖ Etude par spectroscopie Infrarouge (IR)

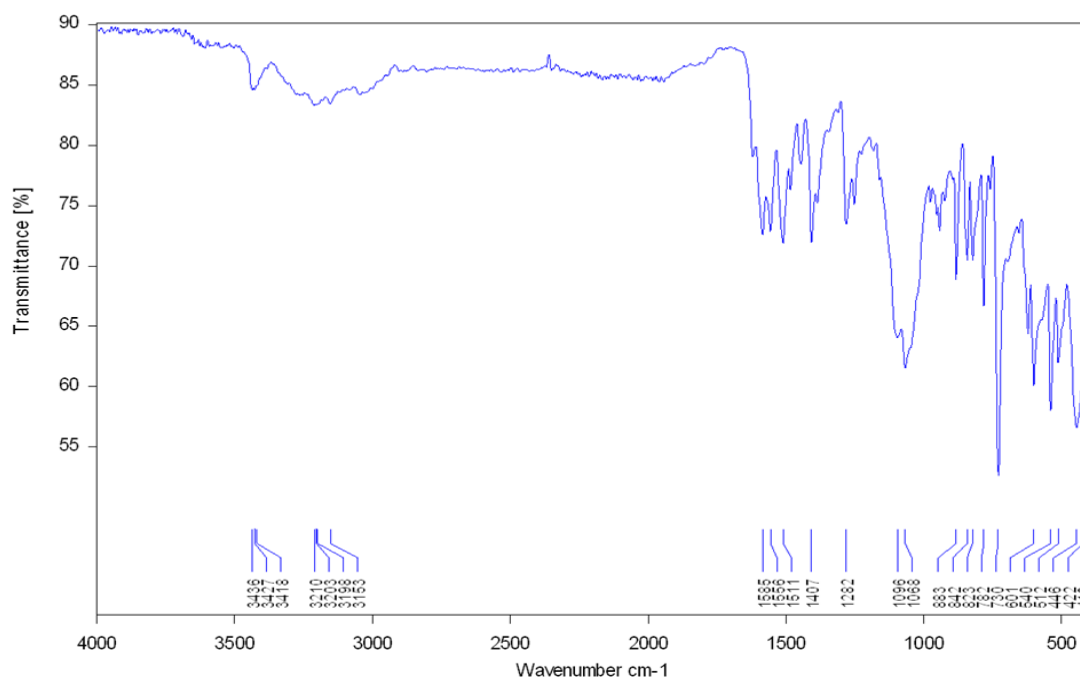


Figure 18 : Spectre IR du complexe AB7

Le spectre Infrarouge du complexe **AB7** (**figure 19**) est représenté à titre d'exemple. Nous notons dans ce spectre une bande qui apparaît à 1556 cm^{-1} attribuée à la vibration de valence $\nu(\text{C}=\text{S})$. Cette bande est observée aussi pour les complexes de chlorures de cuivre, de cobalt et de nitrate de cuivre notés respectivement **AB13**, **AB10** et **AB11** à 1562 cm^{-1} , 1542 cm^{-1} et à 1534 cm^{-1} . Elle était à 1589 cm^{-1} dans le spectre du ligand libre. Cette baisse suggère la participation de l'atome de soufre (S) à la coordination avec le métal. De même, nous notons la vibration de valence $\nu(\text{C}=\text{N})$ de l'imine entre 1584 cm^{-1} et 1608 cm^{-1} précisément à 1585, 1592, 1604, et à 1607 cm^{-1} respectivement pour **AB7**, **AB13**, **AB11** et **AB10**. Cette vibration était à 1598 cm^{-1} dans le spectre du ligand libre. Ceci suggère également la participation de l'atome d'azote (N) à la coordination avec le métal. Dans le spectre IR du complexe **AB11** on note une bande large à 3329 cm^{-1} attribuée à la vibration de valence $\nu(\text{OH})$ des molécules d'eaux.

Tableau 16 : Données Spectroscopiques IR du ligand et de ses complexes

Composés	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$
Ligand L₃	1589	1598
AB7	1556	1585
AB10	1542	1607
AB13	1562	1592
AB11	1444	1604

❖ Etude par spectroscopie UV-visible

Le spectre d'absorption UV-visible du complexe de cobalt (**AB10**) a été pris dans le diméthylformamide (DMF) à une concentration de 10^{-3} mol/L . Ce spectre présente des absorptions centrées à 610 et à 675 nm caractéristiques des transitions d-d d'un ion cobalt (II) à un environnement octaédrique [42].

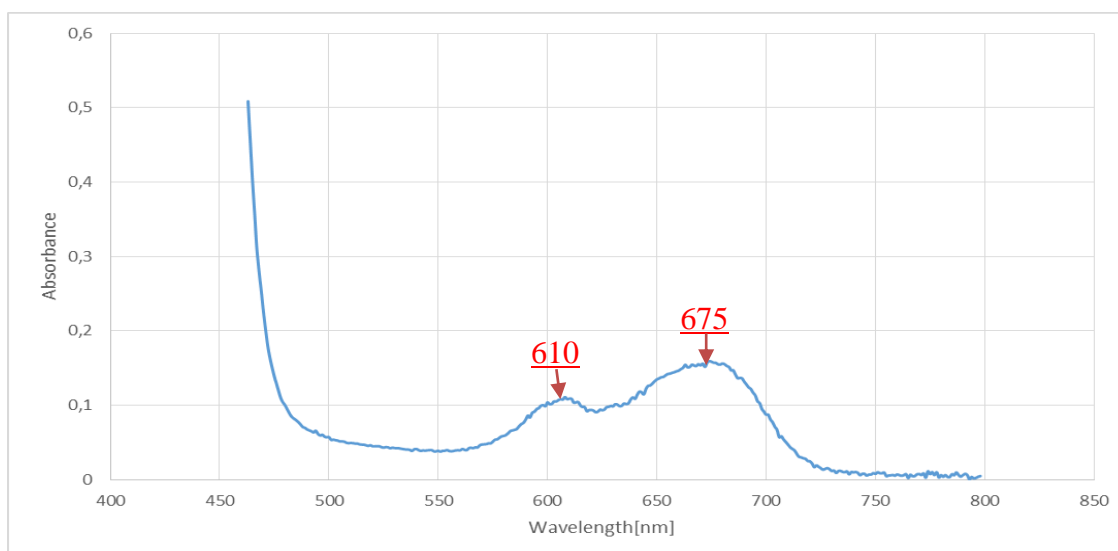


Figure 19 : spectre d'absorption d'UV-visible du complexe de chlorure de cobalt AB10

❖ Etude par conductimétrie

Deux séries de mesures à l'intervalle de 15 jours ont été réalisées dans une solution millimolaire ($10^{-3}M$) de diméthylsulfoxyde (DMSO), pour suivre la stabilité des complexes en solution. Les valeurs obtenues pour les complexes **AB10** et **AB13** sont de $54,1 \mu S/cm$ et $37,6 \mu S/cm$ respectivement. Ces données sont en accord avec un électrolyte de type 1:1 pour **AB10** et neutre pour **AB13**. Après deux semaines de stockage on note une diminution de la conductivité pour le complexe **AB10** et une faible augmentation pour le complexe **AB13**. Les valeurs obtenues pour le perchlorate et le nitrate de cuivre notés respectivement **AB7** et **AB11** sont de $22,4 \mu S/cm$ et $32,5 \mu S/cm$. Ceci indique un électrolyte de type neutre pour ces complexes. Une légère augmentation de la conductivité est notée pour le complexe **AB7** passant de $22,4$ à $34,2 \mu S/cm$ après quinze jours de conservation mais qui reste toujours neutre et une faible diminution de la conductivité est notée aussi pour le complexe **AB11** d'où la stabilité de ces complexes en solution dans le DMSO. Les données conductimétriques des complexes **AB10**, **AB13**, **AB7** et **AB11** sont répertoriées dans le tableau (19) ci-dessous.

Tableau 17 : Données conductimétriques des complexes du ligand L₃

Solution fraîche			15 jours après	
Complexes	Λ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Electrolyte	Λ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Electrolyte
AB7	22,4	neutre	34,2	neutre
AB10	54,1	1:1	52,7	1:1
AB13	37,6	neutre	39,1	neutre
AB11	32,5	neutre	35,2	neutre

Les différentes méthodes IR, UV et Conductimétrie ont permis de tirer les informations suivantes.

- Le ligand est bidentate pour tous les complexes, il s'est coordonné à l'ion métallique par l'intermédiaire des atomes de soufre (S) et de l'atome d'azote (N) du groupement imine.
- Les centres métalliques de l'atome de Co(II) et Cu(II) des complexes sont dans un environnement octaédrique et tétraédrique.
- L'absence des contre-anions (perchlorate et nitrate) dans la sphère de coordination.

Sur la base des conclusions ci-dessus et en l'absence de données cristallographiques les structures proposées sont représentées sur les figures 21, 22 et 23:

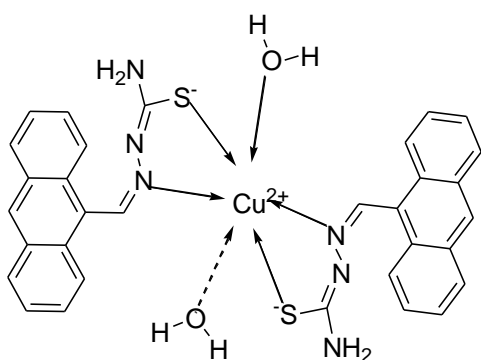


Figure 20 : structure du complexe AB11

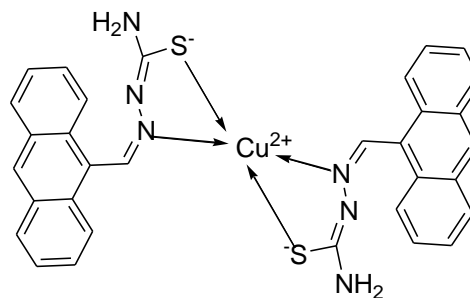


Figure 21 : structure du complexe AB7

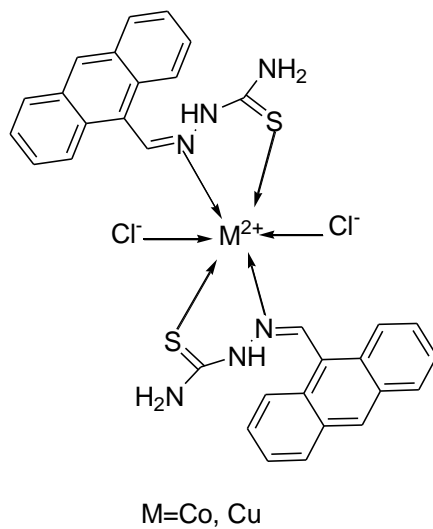


Figure 22 : structure des complexes AB10 (M=Co) et AB13 (M=Cu)

Conclusion et perspectives

Au cours de ce travail de mémoire, nous avons mis l'accent sur la synthèse des ligands organiques polydentates renfermant des cavités électro-donneurs du type « dur » (oxygène et/ou azote) et du type « mou » (soufre). Les ligands comportant des motifs salicylaldéhyde et thiosemicarbazide ont été synthétisés avec de bons rendements.

Différentes méthodes ont été utilisées pour caractériser les ligands obtenus : les mesures spectroscopiques (IR, RMN).

A partir de ces ligands, nous avons synthétisé des complexes avec les sels de métaux de la première série de transition tels que le cuivre (II), le cobalt (II) et le zinc (II). En plus des méthodes citées plus haut, nous avons utilisé la spectroscopie UV et les mesures de conductivité molaires qui nous ont permis de proposer des structures pour ces complexes. Ce travail nous a permis aussi de maîtriser l'exploitation des spectres des différentes techniques d'analyses spectrales ainsi que le logiciel MestReNova.

En perspectives, il serait donc plus intéressant de poursuivre nos études dans le sens d'utiliser d'autres méthodes pour la caractérisation structurale de ces ligands et complexes en utilisant la spectrométrie de masse, la mesure du point de fusion, la voltamétrie cyclique, la mesure de susceptibilité magnétique et la diffraction des rayons X.

Références

- [1] - M. Proetto, W. Liu, A. Hagenbach, U. Abram, R. Gust; *European Journal of Medicinal Chemistry*. 53, 168-175, **2012**.
- [2] - M. Nath, P. K. Saini, A. Kumar ; *Journal of Organometallic Chemistry*. 695, 1353-1362, **2010**.
- [3] B. Karima, *Contribution à l'étude structurale par diffraction des RX et par modélisation moléculaire du complexe de Ni(II) dérive de Cinnamaldéhyde Thiosemicarbazone*, Mémoire de magister (Chimie théorique et modélisation moléculaire), faculté de sciences département de chimie université abou-bekar belkaid, Tlemcen, p .7, **2010**.
- [4] - H. S. Schiff; *Ann. Chim. Paris*, 131, 118, **1964**.
- [5] - N. L. Allinger et al. *Chimie organique, Edition MC Graw-Hill, Paris, 1976*.
- [6] - S. Dyagi, Y. Degani; *The chemistry of the carbone–nitrogen double band*, 71, **1970**.
- [7] - A. T. Oussama, *synthèses et caraterisation antibactérienne de quelques complexes de thiosemicarbazide*, master chimie académique (chime fondamentale), Département des Sciences de la matière, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Ziane Achour de Djelfa, 36, 2, **2016**.
- [8] - M .Gopalakrishnan, P .Sureshkumar, J .Thanusu, V. Kanagarajan. *Unusual formation of N-hydroxy-3,3-dimethyl-2,6-diarylpiperidin-4-one and its thiosemicarbazide derivative – synthesis and antimicrobial activity. Pharmaceutical Chemistry Journal*; 42(5), 271-276 **2008**.
- [9] - M. Cardia, S. Distinto, E. Maccioni, A. Plumitallo, M. Saddi, ML. Sanna et al. *Isonicotinoylhydrazothiazoles and isonicotinoyl-N4-substituted thiosemicarbazides: synthesis, characterization, and anti-mycobacterial activity. J. Heterocycl Chem*. 43, 1337-1342, **2006**.
- [10] - T. Plech, M. Wujec, A. Siwek, U. Kosikowska, A. Malm. *Synthesis and antimicrobial activity of thiosemicarbazides, s-triazoles and their Mannich bases bearing 3 chlorophenyl moiety. Eur J Med Chem*, 46, 241-248, **2011**.
- [11] - F.Fenanir, *Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules à effet thérapeutique Contenant des ligands (base de Schiff)*. Mémoire de magistère (Génie Pharmaceutique), Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences de l'ingénieur, Université Ferhat Abbas-Sétif, 11, 2, **2009**.
- [12] - G. B. Kauffman, *Coordination Chemistry: A Century of Progress. Washington, DC: American Chemical Society, 1994*.
- [13] - B. Tremllion ; *électrochimie analytique et réaction en solution, tome 1, Masson, 1993*.

- [14] - A. Boulkroune, *complexes de bases de Schiff avec Mn(II), Co(II), Ni(II), et Cu(II) : Synthèse, Caractérisation et Activité Antibactérienne*, 42, 4, **2013**.
- [15] - A. M. Atria, Y. Moreno, *Inorg. Chim. Acta* 1, 335, **2002**.
- [16] - C. J. Sanders; P. N. O'Shaughnessy, *Polyhedron*, 1617, 22, **2003**.
- [17] - C. senol, Z. Hayvali, *Journal of Molecular Structure*, 997, 53-59, **2011**.
- [18] - A. Henni, *Magister*. Université de Tlemcen, Algérie, **2013**.
- [19] - B. Halliwell, J. M. C. Gutteridge, *In Free Radicals in Biology and Medicine*, 2nd ed. Oxford, Vol. 583, **1988**
- [20] - P. Gurumoorthy, D. Mahendiran, *Journal of Molecular Structure*, 1080, 88-98, **2015**,
C. Adhikary, D. Mal. *polyhedron*, 25 (11), 2191-2197, **2006**
- [21] - J.P. Costes, F. Z. C. Felah, *Polyhedron*, 52, 1065-1072, **2013**.
- [22] - D. Chatterjee, A. Mitra, Rex E. Shepherd *Inorganica Chimica Acta*, 980, **2004**.
- [23] - A. A. Isse, M. G. Ferlin, A. Gennaro, *Electroanalytical Chem*, 93, **2003**.
- [24] - V. Mirkhani, S. Tangestaninejad, M. Moghadamb, M. Moghbela, *Bioorganic & Medicinal Chem*, 4673, **2004**.
- [25] - M.Y. Khuhawar, M.A. Mughal, A.H. Channar *European Polymer*, 805, **2004**.
- [26] - M.Y. Khuhawar, A.H. Channer. *Macromol Rep*, 523, **1995**.
- [27] - S. Chirani, K. Diaf, A. Moulay, A. Mesli, N. Chafi, *Congrès National de Chimie M'sila*, 61, **2004**.
- [28] - P. Bouaziz et R. Rollit, *l'analyse thermique : examen des processus chimiques* Paris Gauthier Villais, 2, **1972**.
- [29] - M. Chavanne, A. Jullien et G.J. Odermato, *Chimie organique expérimentale*, **1991**.
- [30] - S. Westholler, *chimie analytique*, D. Boeck University, **1999**.
- [31] - D.R. Browning ; *Méthodes spectroscopiques*, Ed Masson, Paris, **2000**.
- [32] - J. M^C Murry, *Chimie organique, les grands principes*, Paris, **2000**.
- [33] - S. Qing-Lao, J. Pan-ming, W. Xiao-Li, H. Guo-sheng, M. Young-Xiang, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.* 1753, 26, **1996**.

- [34]- P. A. Gaye, *thèse de doctorat, Université Cheikh Anta Diop, département chimie*, 146, 28, **2013**.
- [35] - R. L. Lima, L. R. S. Teixeira, T. M. G. Carneiro, H. Beraldo, *J. Braz. Chem. Soc.* 184, 10, **1999**.
- [36] - R. Murray, D. C. Smith, *Coord. Chem. Rev.* 429, 3, **1968**.
- [37] - J. Castro, S. Cabaleiro, P. Perez-lourido, J. Romeiro, J. A. Garcia-Vazquez, A. Sousa, *Polyhedron*, 2330, 20, **2001**.
- [38] - S. L. Tarlok, P. Kumari, G. Hundal, R. J. Butcher, *Polyhedron*, 1130, 29, **2010**.
- [39] - K. H. Schmidt, A. Müller, *Coord. Chem. Rev.*, 41, 19, **1976**.
- [40] - L. Sacconi, A. Sabatini, P. Gans, *Inorg. Chem.* , 1772, 3, **1964**.
- [41] - W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* 81, 7, **1971**.
- [42] - M. Salavati-Niasari, *Polyhedron*, 3207, 27, **2008**.

Résumé

La chimie de coordination des complexes avec les métaux de transition a toujours été un sujet intéressant grâce à ses diverses applications en particulier dans le domaine de la catalyse.

Ainsi, les bases de Schiff sont utilisées pour la complexation avec les métaux de transition de la série 3d. C'est pour cette raison que la synthèse d'une série de bases de Schiff obtenue par condensation des dérivés de salicyaldéhyde et d'hydrazide (orthovaniline et carbonohydrazide), de thiosemicarbazide et de phtalique anhydrique dans un rapport molaire respectivement 2/1 et le rapport 1/1 pour l'anthraldéhyde et le thiosemicarbazide dans l'éthanol absolu, a donné les ligands suivants **(L1)**, **(L2)** et **(L3)**. La synthèse de ces bases de Schiff a été suivie par une tentative de synthèse de leurs complexes métalliques avec les chlorures de cobalt(II) et de cuivre(II), l'acétate de zinc(II) et le nitrate et le perchlorate de cuivre(II). Les structures des produits imines synthétisés ont été élucidées grâce aux données spectrales RMN et IR. En plus de ces techniques de caractérisation nous avons utilisé la spectroscopie UV, et les mesures de conductivité molaires qui nous permis de proposer des structures pour ces complexes.

Mots clés : Ligands base de Schiff, thiosemicarbazides, mononucléaires et polynucléaires.