

# Université Assane Seck De Ziguinchor



## UFR Sciences et Technologies

Département de Chimie



Spécialité : **C**himie du **S**olide et des **M**atériaux

## Etudes spectroscopique et conductimétrique des composés organométalliques

Présenté par

**Moustapha DIAGNE**

Soutenu publiquement le Samedi 21 janvier 2023

Devant le jury composé de :

**Président** : Pr Abdoulaye GASSAMA Professeur CAMES (UASZ)

**Rapporteur** : Dr Insa BADIANE Maître Assistant CAMES (UASZ)

**Examineur** : Dr Abdou MBAYE Maître Assistant CAMES (UASZ)

**Examineur** : Dr Albert Manga BADIANE (Chercheur Associé LCPM)

**Directeur** : Dr Papa Aly GAYE Maître Assistant 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.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mon encadreur 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 le chef du département de chimie Dr Saïdou Nourou DIOP, enseignant chercheur à l'Université Assane SECK de Ziguinchor pour la formation qu'il m'a donnée, sa disponibilité et son aide face à mon retard d'inscription qui a failli me faire forclos.

Mes sincères remerciements à l'endroit du Pr Abdoulaye GASSAMA, enseignant chercheur à l'Université Assane SECK de Ziguinchor pour sa disponibilité et j'ai l'honneur de l'avoir comme président du jury de ce mémoire. Ses enseignements en RMN, UV et IR m'ont beaucoup servi pour la caractérisation de mes produits.

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

Je remercie Dr Abdou MBAYE, enseignante chercheur à l'Université Assane SECK de Ziguinchor pour la formation qu'il m'a donnée et d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Je tiens à remercier Dr Albert Manga BADIANE pour son aide qui m'a permis d'accéder à certains produits 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 tiens également à remercier la technicienne supérieure du LCPM de l'Université Assane SECK de Ziguinchor Mme Fatoumata Mbarké 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.

Je tiens à remercier mes chers tuteurs Mamadou Lamine BADJI et sa femme Salimata SANE, Lamine MANDIANG et sa femme Aïcha DIEDHIOU qui m'ont bien soutenus durant mon séjour ici à Ziguinchor.

## Table des matières

Remerciements.....	I
Table des matières.....	II
Liste des Figures.....	V
Liste des Tableaux.....	VI
Liste des schémas.....	VI
Liste des abréviations.....	VII
Introduction.....	1
CHAPITRE I : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.....	2
I.1 Bases de Schiff.....	2
I.1.1 Généralités.....	2
I.1.2 Formation des bases de Schiff.....	2
I.1.3 Mécanisme réactionnel.....	3
I.1.4 Classification des ligands base de Schiff.....	4
I.1.5 Les propriétés des bases de Schiff.....	8
I.1.6 Application des bases de schiff.....	9
I.2 Les complexes bases de Schiff contenant les métaux de transitions.....	9
I.2.1 Historique.....	9
I.2.2 Les métaux de transition.....	10
I.2.2.1 Le cuivre.....	10
I.2.2.2 Le nickel.....	11
I.2.2.3 Manganèse.....	11
I.2.2.4 Le fer.....	12
I.2.3 Caractérisation du métal de transition dans les complexes.....	12
I.2.3.1 Nombre d'électrons de valence (NEV).....	13
I.2.3.2 Nombre d'électrons non-liants (NENL).....	13
I.2.3.3 Degré d'oxydation (DO).....	13
I.2.3.4 Nombre de coordination(NC).....	13
I.2.3 Les différents types des complexes bases de Schiff.....	16
I.2.4 L'application des complexes base de Schiff.....	17
Références bibliographiques :.....	18
CHAPITRE II : TECHNIQUES GENERALES ET PARTIE EXPERIMENTALE.....	20
II.1 Techniques générales.....	20
II.1.1 Spectroscopie infrarouge (IR).....	20

II.1.1.1 Définition.....	20
II.1.1.2 Principe et appareillage :.....	21
II.1.1.3 Application :.....	21
II.1.1.4 Avantages de l'analyse par IR :.....	21
II.1.2 Spectroscopie RMN.....	21
II.1.2.1 Méthode d'interprétation d'un spectre RMN : Déplacement chimique.....	22
II.1.2.2 RMN du proton.....	23
II.1.2.3 RMN du Carbone <sup>13</sup> C.....	24
II.1.3 Conductimétrie.....	25
II.2 Partie expérimentale.....	26
II.2.1 Réactifs et solvants utilisés.....	26
II.2.2 Modes opératoires.....	26
II.2.2.1 Synthèse des ligands.....	26
II.2.2.1.1 Synthèse du ligand MDL <sub>1</sub> .....	26
II.2.2.1.2 Synthèse du ligand MDL <sub>3</sub> .....	27
II.2.2.2 Synthèse des complexes.....	28
II.2.2.2.1 Synthèse du complexe MDL <sub>1</sub> Mn.....	28
II.2.2.2.2 Synthèse du complexe MDL <sub>1</sub> NiCl <sub>2</sub> .....	28
II.2.2.2.3 Synthèse du complexe MDL <sub>3</sub> Co.....	29
II.2.2.2.4 Synthèse du complexe MDL <sub>3</sub> Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	29
II.2.2.2.5 Synthèse du complexe MDL <sub>3</sub> NiCl <sub>2</sub> .....	30
II.2.2.2.6 Synthèse du complexe MDL <sub>3</sub> Mn.....	30
II.2.2.2.7 Synthèse du complexe MDL <sub>3</sub> Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	30
Références bibliographiques :.....	32
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	33
III.1 Etude des ligands.....	33
II.1.1 Etude du ligand MDL <sub>1</sub> .....	33
III.1.2 Etude du ligand MDL <sub>3</sub> .....	34
III.2 Etude des complexes.....	38
III.2.1 Etude du complexe MDL <sub>1</sub> Mn.....	38
III.2.2 Etude du complexe MDL <sub>1</sub> NiCl <sub>2</sub> .....	39
III.2.3 Etude du complexe MDL <sub>3</sub> Co.....	42
III.2.4 Etude du complexe MDL <sub>3</sub> Mn.....	43
III.2.5 Etude du complexe MDL <sub>3</sub> NiCl <sub>2</sub> .....	44
III.2.6 Etude du complexe MDL <sub>3</sub> Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	45
III.2.7 Etude du complexe MDL <sub>3</sub> Cu.....	46
<b>Références bibliographiques :.....</b>	<b>50</b>

Conclusion et Perspectives..... 51

## Liste des Figures

Figure 1 : Structure générale des bases de Schiff.....	3
Figure 2: Complexe de Pd à base de Schiff monodentate.....	5
Figure 3: Exemple des bases de Schiff bidentates.....	5
Figure 4: Exemple de base de Schiff bidentate NN donneurs.....	6
Figure 5: Exemple de base de Schiff bidentate NO donneurs.....	6
Figure 6: Base de Schiff tridentate ONO donneurs.....	6
Figure 7: Exemple d'une base de Schiff tétradentate (NNNO donneurs).....	7
Figure 8: Base de Schiff pentadentate ( $N_2O_3$ donneurs).....	8
Figure 9: Base de Schiff pentadentate ( $N_3O_2$ donneurs).....	8
Figure 10: Représentation des formes de $NC=2$ .....	14
Figure 11: Représentation des formes de $NC=3$ .....	14
Figure 12: Représentation des formes de $NC=4$ tétraédrique.....	15
Figure 13: Représentation des formes de $NC=4$ plane carrée.....	15
Figure 14: Représentation des formes $NC=5$ .....	15
Figure 15: Représentation des formes $NC=6$ .....	16
Figure 16: Quelques exemples de ligands à bases de Schiff mono-, bi, polydentates.....	16
Figure 17: Quelques exemples de complexes base de Schiff mono-, bi, polynucléaires.....	17
Figure 18: Déplacement chimique (blindage et déblindage).....	23
Figure 19: Modélisation des spectres dept 45, dept 90 et dept 135.....	25
Figure 21: Spectre RMN $^1H$ du ligand $MDL_1$ .....	33
Figure 22: Spectre IR du ligand $MDL_1$ .....	34
Figure 23: Spectre RMN $^1H$ du ligand $MDL_3$ .....	35
Figure 24: Spectre RMN $^{13}C$ du ligand $MDL_3$ .....	36
Figure 25: Spectre DEPT $135^\circ$ du ligand $MDL_3$ .....	36
Figure 26: Spectre IR du ligand $MDL_3$ .....	37
Figure 27: Spectre IR du complexe $MDL_1Mn$ .....	38
Figure 28: Spectre IR du complexe $MDL_1NiCl_2$ .....	39
Figure 29: Structure des complexes $MDL_1Mn$ et $MDL_1NiCl_2$ .....	41
Figure 30: Spectre IR du complexe $MDL_3Co$ .....	42
Figure 31: Spectre IR du complexe $MDL_3Mn$ .....	43
Figure 32: Spectre IR du complexe $MDL_3NiCl_2$ .....	44
Figure 33: Spectre IR du complexe $MDL_3Ni(NO_3)_2$ .....	45
Figure 34: Spectre IR du complexe $MDL_3Cu$ .....	47
Figure 35: Structure des complexes $MDL_3NiCl_2$ , $MDL_3Co$ et $MDL_3Mn$ .....	49
Figure 36: Structure du complexe $MDL_3Ni(NO_3)_2$ .....	49
Figure 37: Structure du complexe $MDL_3Cu$ .....	49

## Liste des Tableaux

Tableau 1: Propriétés physico-chimiques du cuivre.....	11
Tableau 2: Propriétés physico-chimiques du nickel.....	11
Tableau 3: Propriétés physico-chimiques du manganèse.....	12
Tableau 4: Les réactifs et produits utilisés.....	26
Tableau 5: Attribution des signaux du spectre RMN <sup>1</sup> H du ligand MDL <sub>1</sub> .....	33
Tableau 6: Bandes d'absorption IR caractéristiques du ligand MDL <sub>1</sub> .....	34
Tableau 7: Attribution des signaux du spectre RMN <sup>1</sup> H du ligand MDL <sub>3</sub> .....	35
Tableau 8: Bandes d'absorption IR caractéristiques du ligand MDL <sub>3</sub> .....	38
Tableau 9: Bandes d'absorption IR caractéristiques du complexe MDL <sub>1</sub> Mn.....	39
Tableau 10: Bandes d'absorption IR caractéristiques du complexe MDL <sub>1</sub> NiCl <sub>2</sub> .....	40
Tableau 11: Données conductimétriques du complexe MDL <sub>1</sub> NiCl <sub>2</sub> et MDL <sub>1</sub> Mn.....	40
Tableau 12: Bandes d'absorption IR caractéristiques du complexe MDL <sub>3</sub> Co.....	43
Tableau 13: Bandes d'absorption IR caractéristiques du complexe MDL <sub>3</sub> Mn.....	44
Tableau 14: Bandes d'absorption IR caractéristiques du complexe MDL <sub>3</sub> NiCl <sub>2</sub> .....	45
Tableau 15: Bandes d'absorption IR caractéristiques du complexe MDL <sub>3</sub> Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	46
Tableau 16: Bandes d'absorption IR caractéristiques du complexe MDL <sub>3</sub> Cu.....	47
Tableau 17: Données conductimétriques des complexes du ligand MDL <sub>3</sub> .....	48

## Liste des schémas

Schéma 1 : Réaction générale de la formation d'une base de Schiff.....	2
Schéma 2 : Mécanisme réactionnel de formation de base de Schiff.....	4
Schéma 3 : Exemple de base de Schiff monodentate.....	5
Schéma 4 : Base de Schiff tridentate (NON donneurs).....	7
Schéma 5 : Exemple d'une base de Schiff tétradentate (NNOO donneurs).....	7
Schéma 6 : Synthèse du ligand MDL <sub>1</sub> .....	27
Schéma 7 : Synthèse du ligand MDL <sub>3</sub> .....	28
Schéma 8 : Synthèse du complexe MDL <sub>1</sub> Mn.....	28
Schéma 9 : Synthèse du complexe MDL <sub>1</sub> NiCl <sub>2</sub> .....	29
Schéma 10 : Synthèse du complexe MDL <sub>3</sub> Co.....	29
Schéma 11 : Synthèse du complexe MDL <sub>3</sub> Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	29
Schéma 12 : Synthèse du complexe MDL <sub>3</sub> NiCl <sub>2</sub> .....	30

Schéma	13 :	Synthèse	du	complexe
MDL <sub>3</sub> Mn.....				30
Schéma 14 : Synthèse du complexe MDL <sub>3</sub> Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....				31

## Liste des abréviations

**Ar** : Aryle

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

**$\delta$**  : Déplacement chimique

**DMF**: Diméthylformamide

**DMSO**: Diméthylsulfoxyde

**EtOH**: Ethanol

**IR** : Infrarouge

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

**p.p.m**: partie par million

**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire

**DO** : Degré d'oxydation

**NEV** : Nombre d'électron de valence

**NENL** : Nombre d'électron non liant

**s** : singulet

**d** : doublet

**t** : triplet

**m**: multiplet

**T<sub>eb</sub>** : Température d'ébullition

**T<sub>f</sub>** : température de fusion

**UV-visible** : Ultraviolet-visible

**D** : Vibration de valence (stretching)

**$\Lambda$**  : Conductivité



## 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 axés sur la synthèse de ligands base de schiff, 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 métaux de transition et leurs complexes ;
- ✓ le second chapitre décrit la synthèse expérimentale des ligands ; de leurs complexes de coordination, et les principales méthodes de caractérisation notamment la spectroscopie infrarouge (I .R), la résonance magnétique nucléaire (RMN), la conductimétrie ;
- ✓ le troisième chapitre porte sur les résultats et discussions.

## CHAPITRE I : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

### I.1 Bases de Schiff

#### I.1.1 Généralités

Les premières synthèses de ce type de composés ont été réalisées en 1864 par Schiff, c'est ainsi que ces composés ont pris ensuite leur nom (base de Schiff). Une base de Schiff est définie comme étant la condensation d'une amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde, comportant une double liaison C=N avec l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle [4].

Les bases de Schiff au sens large ont une formule générale de type  $R_1R_2C=NR_3$ , où R est un alkyle. La base de Schiff est le synonyme d'azométhine.

Certains limitent la définition aux aldimines secondaires (azométhine ou le carbone n'est lié qu'à un seul hydrogène), et ont donc pour formule générale  $RCH=NR'$ .

La chaîne carbonée sur l'atome d'azote fait des bases de Schiff (une imine) stable. Les bases de Schiff dérivées de l'aniline, où  $R_3$  est donc un phényle ou un phényle substitué sont appelées aniles.

Cette condensation conduit à un produit renfermant la fonction imine caractérisant la base de Schiff comme le montre la réaction suivante :

*Schéma 1 : Réaction générale de la formation d'une base de Schiff [5]*

On note dans cette réaction que l'élimination de l'eau est nécessaire pour déplacer l'équilibre vers la formation de la fonction imine, utilisant comme solvant l'éthanol absolu qui forme un mélange azéotropique avec l'eau permettant le déplacement de l'équilibre vers la formation de l'eau, et cette opération est auto catalysée [6].

#### I.1.2 Formation des bases de Schiff

Dans la définition précédente la base de Schiff est synonyme (d'azométhine) lorsque le carbone n'est lié qu'à un seul hydrogène et possèdent donc pour formule générale  $RCH=NR'$ .

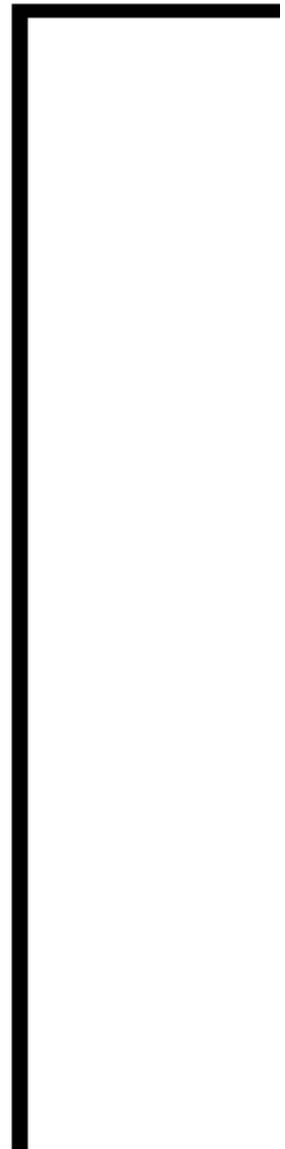
Le groupement imine C=N est lié à travers l'atome d'azote à un groupement aryle ou alkyle et non pas à un hydrogène : ce sont les imines secondaires (figure 1) [7].

*Figure 1 : Structure générale des bases de Schiff*

Les bases de Schiff contenant des substituants aromatiques sont généralement plus stables que celles ne contenant que des substituants aliphatiques (alkyles ou cycloalkyles) et cela pour des raisons de la délocalisation du système  $\pi$ . Cependant la basicité des bases de Schiff aliphatiques est largement supérieure à celle des bases de Schiff aromatiques, mais elles se prêtent facilement au phénomène d'hydrolyse et se dégradent donc rapidement en milieu aqueux par l'effet de la réaction inverse donnant les réactifs de départ.

### **I.1.3 Mécanisme réactionnel**

La synthèse des bases de Schiff est réalisée généralement dans un 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 2 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. En effet, la première étape consiste en 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 conduisant à un carbinolamine. La protonation de l'atome d'oxygène de cette dernière transforme l'hydroxyle (-OH) en un bon groupement partant (-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>) qui peut être éliminé par le basculement du doublet électronique libre de l'azote. L'ion iminium ainsi formé conduit à l'imine par simple déprotonation (schéma 2) [5].



*Schéma 2 : mécanisme réactionnel de formation de base de schiff [8]*

#### **I.1.4 Classification des ligands base de Schiff**

Les ligands base de Schiff sont doués d'une aptitude à former des liaisons de coordination avec les métaux de transition, ils peuvent être classés selon leur nombre de sites coordinats, ils peuvent être mono, bidentates, tridentates, tétradentates ou pentadentates.

- **Bases de Schiff monodentates :** 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. Cette base est illustrée par l'exemple qui suit à savoir la réaction de la méthylamine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation:

*Schéma 3 : Exemple de base de Schiff monodentate [9]*

Signalons toutefois que dans ce type de ligands, la présence d'un seul atome d'azote (N) comme donneur d'électron ne peut stabiliser le complexe, bien que Kuzmina et coll aient pu former, avec ces ligands, un complexe de palladium stabilisé par l'interaction :  $\text{Pd} \cdots \text{H}$ .

*Figure 2: Complexe de Pd à base de Schiff monodentate*

- **Bases de Schiff bidentates** : ce sont des ligands possédant deux sites de coordination. Ce genre de base de Schiff peut exister sous forme de plusieurs types. Les bidentates peuvent être O, O ou bien N, N tels que les composés suivants :

*Figure 3: Exemple des bases de Schiff bidentates*

*Figure 4: Exemple de base de Schiff bidentate NN donneurs*

De plus, on peut trouver des ligands bases de Schiff contenant des sites N, O donneurs:

*Figure 5: Exemple de base de Schiff bidentate NO donneurs*

- **Bases de schiff tridentates** : ce sont des ligands possédant trois sites de coordination. L'utilisation des ligands tridentates dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs qui profitent de l'effet chélate. i.e. les ligands tridentates qui ont un site (ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables.

*Figure 6: Base de Schiff tridentate ONO donneurs*

On peut trouver également une base de Schiff tridentate (NON) qui peut être présentée par la réaction du salicylaldéhyde avec le méthylène diamine dans un rapport 1:1 [9].

*Schéma 4: Base de Schiff tridentate (NON donneurs)*

- **Bases de Schiff tétradentates** : ce sont des ligands possédant quatre sites de coordination. Les bases de Schiff tétradentates sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à coordonner les ions métalliques, et les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisés par leur structure relative.
  - **Type NNOO (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) donneurs [9]**

*Schéma 5: Exemple d'une base de Schiff tétradentate (NNOO donneurs)*

- **Type NNNO (N<sub>3</sub>O) donneurs [9]**

*Figure 7: Exemple d'une base de Schiff tétradentate (NNNO donneurs)*

- **Bases de schiff pentadentates** : ce sont des ligands possédant cinq sites de coordination.
  - **Type NNOOO donneurs (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [9]**

*Figure 8: Base de Schiff pentadentate ( $N_2O_3$  donneurs)*

➤ **Type ( $N_3O_2$ ) donneurs [9]**

*Figure 9: Base de Schiff pentadentate ( $N_3O_2$  donneurs)*

### **I.1.5 Les propriétés des bases de Schiff**

Les propriétés des bases de Schiff les plus importantes sont citées comme suit :

- ✓ Elles peuvent être obtenues par simple condensation convenable des cétones ou des aldéhydes et les précurseurs d'amine primaire ;
- ✓ Généralement, elles peuvent contenir des groupes donneurs supplémentaires (O, S, P, N, ...) et cela fait de ces bases des bons candidats pour la complexation de l'ion métallique ;
- ✓ Elles peuvent être fonctionnalisées en insérant des groupes appropriés dans l'aliphatique et ou en chaîne ;
- ✓ Elles peuvent engendrer des réactions de décomplexation quand elles sont traitées avec des réducteurs appropriés pour donner en conséquence des dérivés de la polyamine correspondante moins sensibles à l'hydrolyse et plus flexibles ;
- ✓ Ces composés réduits contiennent le groupe NH, qui peut être fonctionnalisé en suite par les procédures synthétiques appropriées.

En plus ces composés ont d'autres propriétés intéressantes telles que les propriétés biologiques (Antibactérienne, Antifongique, Biocide, Antipaludique, Antitumorale, Anticancéreuse), les

propriétés catalytiques et inhibitrices, les propriétés extractantes. Ces propriétés rendent ce type de composé chimique applicable dans plusieurs domaines de la technologie moderne. Les bases de Schiff sont utilisées dans les systèmes d'images, dans les matériaux organiques et comme des photos détectrices dans les systèmes biologiques [6].

### **I.1.6 Application des bases de schiff**

Grâce à leurs importances dans la vie humaine, les bases de schiff et ses complexes sont exploités dans divers domaines, parmi lesquels on cite leurs utilisations dans :

- Le traitement de quelques maladies (accumulation du cuivre dans le foie, le cerveau et les reins ou certaines formes de cancer) ;
- L'activité biologique (activité antifongique [10], antibactérienne [11]) ;
- Dans le domaine d'optimisation du taux de décharge des batteries ainsi de leur capacité ;
- Dans le domaine de la chimie analytique (titrage, précipitation et séparation des métaux) ;
- L'oxydation catalytique des hydrocarbures qui sont diversifiés suivant la nature de fonction chimique des composés organiques, tel que l'oxydation des alcools, carboxylation des halogénures, oxydation des amines primaire, les phénols et les hydrocarbures [12].

## **I.2 Les complexes bases de Schiff contenant les métaux de transitions**

### **I.2.1 Historique**

Les complexes bases de Schiff sont connus depuis la moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle et même bien avant la préparation générale des ligands de base de Schiff eux-mêmes. Les complexes bases de Schiff ont occupé une place centrale dans le développement de la chimie de coordination après le travail de **Jorgensen** et de **Werner**. **Ettling** a isolé le produit cristallin vert-foncé de la réaction de l'acétate de cuivre, du salicylaldéhyde et de l'ammoniaque aqueux. Schiff a préparé des complexes métalliques de salicylaldéhyde avec des amines primaires. Plus tard, il a préparé des complexes à partir de la condensation de l'urée et du salicylaldéhyde. **Depline** a préparé des complexes en faisant réagir des acétates de métal, le salicylaldéhyde et une amine primaire dans l'alcool avec proportion 2/1. Cependant, il n'y avait aucune étude jusqu'au travail préparatif et systématique de **Pfeiffer et all** qui ont rapporté une série des complexes bases de Schiff dérivées à partir de salicylaldéhyde différemment substitués. **Dubsky** et **Sokol** ont isolé les complexes N-N-bis-salicylaldéhyde éthylendiamine de Cu(II) et Ni(II) et donné leur structure [13].

## I.2.2 Les métaux de transition

Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'il semble assumer la transition entre les éléments à caractère métallique très prononcés et les non-métaux. Dans le tableau de Mendeleïev, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments. La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter des orbitales d insaturés en électrons. Les 5 orbitales d se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon la règle de Hund.

Une autre caractéristique des métaux de transition est la facilité à former des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons, les ligands. Ceux-ci s'unissent aux métaux de transition par un type de liaison particulière, dite de coordination (ou liaison dative), nettement plus faible que la liaison de covalence. La liaison de coordination est une mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons, en provenance d'une orbitale du ligand, avec des orbitales vides du métal.

Leur caractéristique la plus importante est la gamme étendue de leur degré d'oxydation, à l'exception d'Hg, les éléments extrêmes de chaque période du bloc d n'ont qu'un seul degré d'oxydation différent de zéro.

Du fait de ces nombreux degrés d'oxydation stables, les éléments du bloc d possèdent donc une chimie rédox très riche. Les degrés d'oxydation inférieurs donnent un caractère réducteur à l'espèce considérée, tandis que les degrés d'oxydation supérieurs donnent un caractère oxydant. Le vanadium, le chrome et le manganèse sont les espèces dont la chimie rédox est la plus intéressante. En effet, de nombreuses réactions utilisées en chimie analytique font intervenir ces ions.

### I.2.2.1 Le cuivre

Le cuivre est un élément de groupe **1B** avec l'or et l'argent. Le cuivre peut exister sous conditions normales dans quatre états d'oxydation, 0, 1, 2, 3.

Le cuivre Cu (ex : le cuivre massif) est relativement inerte et est utilisé, dans la tuyauterie. En présence de l'oxygène et avec des oxydants puissants, le cuivre (0) se dissout facilement.

Le cuivre  $\text{Cu}^+$  forme surtout les coordinations 4 et 6 avec des structures tétraédrique ou octaédrique. Il est instable dans les solutions aqueuses à moins que complexé aux ligands non hydroxylés comme les thiols ou les thio-urées, mais il est stable dans quelques solvants non aqueux (acetonitrile). Les complexes de cuivre (I) sont facilement préparés à partir de solution aqueuse.

Le cation cuivre divalent ou cuprique  $\text{Cu}^{2+}$ , de configuration  $d^9$ , est coloré et paramagnétique à cause de son électron non apparié. Il présente un grand nombre d'analogie avec les cations divalents des métaux de transition. Avec les corps donneurs d'électrons, il forme de nombreux complexes stables.

*Tableau 1: Propriétés physico-chimiques du cuivre*

Nombre atomique (Z)	29	Rayon atomique (pm)	128 pm
Symbole Atomique	Cu	Point de Fusion (°C)	1084,62 °C
Poids atomique (g/mol)	63,546	Point d'ébullition (°C)	2562 °C
Configuration électronique	[Ar] $3d^{10} 4s^1$	Etat d'oxydation	1 et 2

### **I.2.2.2 Le nickel**

C'est un métal blanc argenté, avec une grande conductivité thermique et électrique (15% supérieur à l'argent). Il est assez résistant à la corrosion par l' $\text{O}_2$  ou l'eau. Il est donc utilisé comme revêtement de protection de pièces métalliques corrodables.

Il est ferromagnétique, et pyrophorique dans certaines conditions (nickel de Raney).

Le métal est peu électropositif ( $E^\circ \text{Ni}^{2+} / \text{Ni} = -0,24\text{V}$ ). Le métal est rapidement dissous dans les acides dilués, mais passivé dans l'acide nitrique concentré.

Sauf le Ni (II) se trouve dans les éléments ordinaires de chimie. Cependant, il y a un complexe qui montre une stéréochimie associée avec ces espèces. Les états d'oxydation élevés sont relativement inhabituels mais sont d'un important bénéfice. Les deux espèces Ni (I) et Ni (II) sont recherchées de plus en plus à cause de la participation possible de ces états d'oxydation dans les réactions catalytiques. Les complexes de Ni(III) ont une importance grâce à leur état d'oxydation dans les mêmes réactions.

*Tableau 2: Propriétés physico-chimiques du nickel*

Nombre atomique	28	Rayon atomique (pm)	124,6 pm
Symbole Atomique	Ni	Point de Fusion (°C)	1455°C
Poids atomique (g/mol)	58,70	Point d'ébullition (°C)	2913°C
Configuration électronique	[Ar] $4s^2 3d^8$	Etat d'oxydation	3 et 2

### **I.2.2.3 Manganèse**

C'est le métal le plus électropositif ( $E^\circ = (\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,17\text{V}$ ) obtenu par électrolyse en milieu aqueux. On réalise l'électrolyse d'une solution de sulfate de manganèse en milieu d'une solution de sulfate d'ammonium.

Le manganèse est un métal de transition gris-blanc qui ressemble au fer. C'est un métal dur, il fond sans difficulté, mais il est facilement oxydé. Le manganèse n'est ferromagnétique qu'après un traitement spécifique.

*Tableau 3: Propriétés physico-chimiques du manganèse*

Symbole chimique	Mn	Point d'ébullition (°C)	1961,9°C
Etat ordinaire	Solide	Masse atomique (g/mol)	54,938
Structure cristalline	Cubique	Energie de fusion (Kj/mol)	12,05Kj/mol
Point de fusion (°C)	1234,9°C	Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>

#### **I.2.2.4 Le fer**

Le fer est l'élément de transition le plus abondant, constituant 4,7% en masse de la croûte terrestre. On ne le trouve pas sous l'état métallique à la surface terrestre. Par contre, on trouve les minerais principaux : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Le fer pur est un métal blanc argenté, très ductile et malléable, se limite aux degrés d'oxydation +2 et +3.

En biologie, le fer est nécessaire à toute vie humaine et animale, notamment en assurant le transport de l'oxygène dans le sang (hémoglobine) et dans les muscles (myoglobine).

On le trouve aussi dans les cytochromes qui transportent les électrons dans les chaînes respiratoires et dans certaines enzymes. Dans un humain de 60 kilogrammes, on trouve 4 grammes de fer, dont 2,5 grammes correspondent à l'hémoglobine. Une déficience en fer provoque une anémie, tandis qu'un excès de fer provoque des maladies du foie et des reins.

L'hémoglobine a une structure complexe constituée de quatre chaînes protéiniques et de quatre hèmes. Un hème est un complexe de fer à l'état divalent lié à une porphyrine (molécule plane) et en position apicale à une histidine elle-même liée à la protéine. L'ion Fe(II) qui aime les coordinences 6, possède donc un site de coordination libre en position apicale. Ce site est susceptible de fixer de manière réversible l'oxygène. Sa fonction de transporteur d'oxygène peut être altérée dans certaines conditions pathologiques. Par exemple, l'affinité de cette molécule pour le monoxyde de carbone est plus grande que pour O<sub>2</sub>, d'où la gravité des intoxications à CO.

#### **I.2.3 Caractérisation du métal de transition dans les complexes**

Les quatre principes caractéristiques du métal de transition dans un complexe permettant de bien définir formellement ce complexe sont [14] :

### **I.2.3.1 Nombre d'électrons de valence (NEV)**

C'est le nombre total d'électrons dans ce que l'on définit comme la couche de valence du métal de transition.

Avec :

$n_L$  = nombre de ligands L

$n_X$  = nombre de ligands X

$q$  = charge du complexe

$n_M$  = nombre d'électrons initialement présents dans la couche de valence du métal

### **I.2.3.2 Nombre d'électrons non-liants (NENL)**

C'est le nombre d'électrons restant dans la couche de valence du métal après formation des liaisons avec les ligands.

### **I.2.3.3 Degré d'oxydation (DO)**

Le degré d'oxydation n'est que le résultat d'un formalisme. Celui-ci est évident quand le complexe contient seulement des ligands L, puisque le DO est alors égal à la charge du complexe.

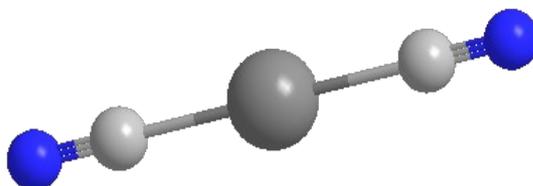
### **I.2.3.4 Nombre de coordination (NC)**

Werner a été le premier à reconnaître que l'une des caractérisations d'un composé de coordination est le nombre de ligands qui sont directement liés à l'atome central. Il est appelé la valence secondaire de l'atome central, mais cet usage n'a pas persisté et il est maintenant appelé coordinence [15].

Il existe une grande variété de complexes avec des nombres de coordination allant de 2 à 12 et avec des géométries très diverses.

- **Coordination NC = 2**

Les exemples de coordination 2 sont rares et sont généralement limités et correspondent surtout aux cations (+1) Comme Cu(I), Ag(I), Hg(II), Au(II).

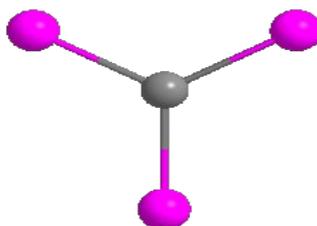


*Figure 10: Représentation des formes de NC=2*

- **Coordination NC = 3**

Les complexes tricoordinés ne sont pas courants. On observe en général deux géométries importantes sont :

- Triangulaire plane
- Triangulaire pyramidale



*Figure 11: Représentation des formes de NC=3*

D'une manière générale, les gros cations métalliques comme ceux du début des périodes 5 et 6 ont des nombres de coordination élevés. Pour les mêmes raisons, les petits cations et les ligands volumineux ou très encombrés favorisent les nombres de coordination faibles. Les nombres de coordination les plus courants sont 6, 4 et 5 [16,17].

La géométrie des complexes dépend de plusieurs facteurs :

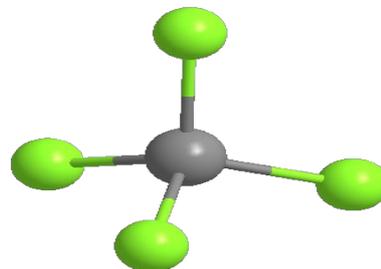
- La taille de l'atome central ;
- Les interactions stériques entre les ligands ;
- Les interactions électroniques [17].

- **Coordination NC = 4**

De très nombreux complexes ont un nombre de coordination égal à 4. Ce nombre de coordination faible est favorisé quand l'atome central est petit et le ligand assez gros ou quand la répulsion entre les ligands surpasse l'interaction entre le métal et les ligands [17,18].

Deux géométries sont possibles dans ce cas : tétraédrique ou plan carré :

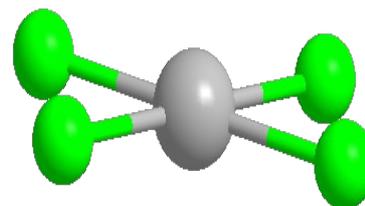
- la géométrie tétraédrique est favorisée :
  - par un métal à un degré d'oxydation élevé, donc petit ;
  - par des ligands volumineux.



*Figure 12: Représentation des formes de NC=4 tétraédrique*

- La géométrie plane carrée :

Sont plus rares que les complexes tétraédriques et sont souvent associés avec des métaux possédant 8 électrons de valence sur le niveau d : RhI ; IrI ; PdII ; PtII ; AuIII.

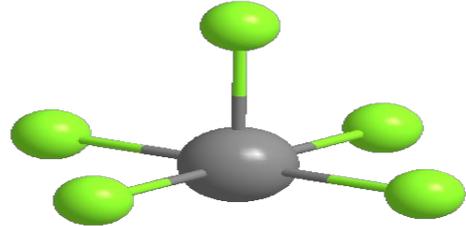


*Figure 13: Représentation des formes de NC=4 plane carrée*

- **Coordination NC = 5**

C'est un nombre de coordination moins commun que les précédents mais important malgré tout. Il existe deux géométries : bipyramide à base triangulaire ou pyramide à base carrée. Les énergies des deux formes sont très proches et le passage entre les deux formes est très rapide.

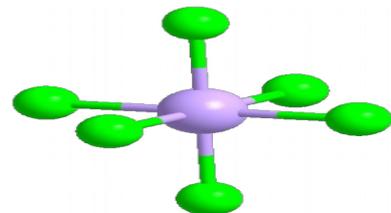
On trouve des structures pentacoordinées pour de nombreux composés ayant des ligands polydentates amine, phosphine ou arsine [17,19].



*Figure 14: Représentation des formes NC=5*

- **Coordination NC = 6**

C'est l'arrangement le plus courant. Le polyèdre de coordination est un octaèdre [18].



*Figure 15: Représentation des formes NC=6*

### I.2.3 Les différents types des complexes bases de Schiff

Les ligands bases de Schiff peuvent former des adduits ou des chélates avec les métaux de transition selon les conditions de réactions utilisées. La littérature en 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 sont focalisés essentiellement sur la complexation des ligands bases de Schiff avec les métaux. 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 monodentates, bidentates et polydentates basés sur le nombre de sites de coordination du ligand comme cela est expliqué sur la figure 16 et sont en général des polydentates disposant d'une ou plusieurs sphères de coordination pouvant loger un ou plusieurs cations métalliques. C'est ainsi qu'on peut dire qu'ils sont mono ou polynucléaires figure 17.



Figure 16: Quelques exemples de ligands à bases de Schiff mono-, bi, polydentates



*Figure 17: Quelques exemples de complexes base de Schiff mono-, bi, polynucléaires*  
Dans ce contexte, on peut noter dans ces complexes la configuration géométrique faisant d'eux des espèces totalement symétriques et d'autres non symétriques suivant leurs structures moléculaires. Alors, il devient ainsi possible de proposer les catégories de complexes suivantes:

- Les complexes symétriques ;
- Les complexes non symétriques.

#### **1.2.4 L'application des complexes base de Schiff**

La chimie des métaux a trouvé un grand nombre d'applications, grâce à l'immense potentielle des propriétés physico-chimiques des métaux de transition qui offre par conséquent une multitude d'applications. Les propriétés de ces complexes varient en fonction du centre métallique et du ligand utilisé. Notons que ces deux éléments (ligand, métal) peuvent être diversifiés à volonté afin d'obtenir les caractéristiques désirées. Au cours de ces dernières années, l'importance des complexes métalliques s'est accrue dans plusieurs directions comme la synthèse organique, la catalyse, les médicaments (accumulation du cuivre dans le foie, le cerveau et les reins ou certaines formes de cancer), activités biologiques (activité antifongique [20], activité antitumorale [21], antibactérienne [22,23]).

## Références bibliographiques :

- [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] K. Mokhnache, A. Karbab, et N. Charef, « schiff bases : classification and applications les bases de schiff : classification et applications », vol. 19, no 4, p. 7, **2020**.
- [5] Dr. A. Xavier, et N. Srividhya, « Synthesis and Study of Schiff base Ligands », *Chemistry, The Madura College, / Madurai Kamaraj University India*, vol. 7, no 11, p. 06-15, **2014**.
- [6] M. Nadjoubi, « Etude théorique de l'effet du solvant sur la stabilité des bases de Schiff et sur l'équilibre céto-énolique de même composés ». Université Mohamed Khider – Biskra, p 19, **2016**.
- [7] B. D. Yasmine, « Synthèse et caractérisation des bases de schiff greffées sur le chitosane ». Université Abou-bakr belkaid- Tlemcen, p 14, **2016**.
- [8] F. Mouafki, « Synthèse de quelques bases de Schiff Et leurs dérivées ». Université ziane achour de djelfa, **2015**.
- [9] S. Messali, « Conception de nouveaux matériaux d'électrodes à base de motifs électropolymérisables - Application de ces électrodes modifiées en électrocatalyse. » Université ferhat abbas setif-1, **2015**.
- [10] J. Lv, T. Liu, S. Cai, X. Wang, L. Liu, et Y. Wang, « Synthesis, structure and biological activity of cobalt(II) and copper(II) complexes of valine-derived Schiff bases », *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol. 100, no 11, p. 1888-1896, **2006**.
- [11] S. Kumar, D. N. Dhar, et P. N. Saxena, « Applications of metal complexes of Schiff bases-A review », vol. 68, p. 7, **2009**.
- [12] F. Kerma, « Synthèse de quelques bases de Schiff ». Université ziane achour - djelfa, **2015**.

- [13] W. Derafa, « Synthèse de nouveaux complexes de base de schiff de métaux de transition non symétriques (manganèse ou fer) contenant un résidu moléculaire électopolymérisable », PhD Thesis, **2014**.
- [14] F. Cherdoud, « Synthèse et caractérisation des ligands bases de Schiff et leurs application biologiques ». Université Mohamed Boudiaf - M'sila, **2017**.
- [15] F. Sidney et A. Kettle, « Une approche basée sur la chimie de coordination », in Physico-chimie inorganique, ©De Boeck Université s.a, vol 484, **1999**.
- [16] Cyril et Papamicael, « Chapitre 10. Géométrie et isométrie », in Cours de chimie de coordination, INSA de Rouen – CF13, **2012**.
- [17] D. F. shriver et P.W. atkins, Chimie inorganique, © De Boeck Université, vol 763, **2001**.
- [18] Cyril et Papamicael, « Chapitre 11 coordination NC=6 », in Cours de chimie de coordination, INSA de Rouen – CF13, **2012**.
- [19] Cyril et Papamicael, « chapitre 12 coordination NC=5, chapitre 13 isométrie de constitution », in Cours de chimie de coordination, INSA de Rouen – CF13, **2012**.
- [20] A. M. Abu-Dief et I. M. A. Mohamed, « A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases », Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences, vol. 4, no 2, p. 119-133, **2015**.
- [21] P. Przybylski, A. Huczynski, K. Pyta, B. Brzezinski, et F. Bartl, « Biological Properties of Schiff Bases and Azo Derivatives of Phenols », COC, vol. 13, no 2, p. 124-148, **2009**.
- [22] T. Jeewoth, H. Li Kam Wah, M. G. Brown, D. Ghoorhoo, et K. Babooram, « Synthesis and Anti-Bacterial/Catalytic Properties of Schiff Bases and Schiff Base Metal Complexes Derived from 2,3-Diaminopyridine », Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, vol. 30, no 6, p. 1023-1038, **2000**.
- [23] G. G. Mohamed, M. M. Omar, et A. M. Hindy, « Metal Complexes of Schiff Bases: Preparation, Characterization, and Biological Activity », p. 22, **2005**.

## CHAPITRE II : TECHNIQUES GENERALES ET PARTIE EXPERIMENTALE

### II.1 Techniques générales

Sur une certaine gamme de longueur d'onde, chaque composé chimique absorbe, transmet ou réfléchit la lumière (rayonnement électromagnétique). La spectrophotométrie est une mesure de la quantité de substance absorbante qui absorbe ou transmet et un spectrophotomètre est un instrument qui mesure la quantité d'intensité de l'allumeur après une solution d'échantillon. Avec le spectrophotomètre, les concentrations d'une substance (la quantité d'une substance chimique connue) peuvent aussi être déterminées en mesurant l'intensité de la lumière détectée. Il peut être classé en deux types différents, en fonction de la plage de longueur d'onde de la source lumineuse [1] :

#### II.1.1 Spectroscopie infrarouge (IR)

##### II.1.1.1 Définition

Parmi les méthodes à la disposition du chimiste pour l'analyse structurelle la spectroscopie infrarouge (parfois désignée comme spectroscopie IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Elle est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des molécules. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge. Les mouvements des atomes d'une molécule peuvent être classés en trois catégories :

- les translations

- les rotations

- les vibrations

La spectroscopie infrarouge (IR) étudie les vibrations des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique de fréquence comprise dans le domaine de l'infrarouge : environ 0,8 et 1000  $\mu\text{m}$ . Cette zone spectrale est divisée en :

- **Infrarouge proche** : (0,8 à 2,5  $\mu\text{m}$ ) soit 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ).

- **Infrarouge moyen** : (2,5 à 25  $\mu\text{m}$  soit 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).

- **Infrarouge lointain** : (25 à 1000  $\mu\text{m}$  soit 400-10  $\text{cm}^{-1}$ ).

### II.1.1.2 Principe et appareillage :

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques.

Lorsque la molécule absorbe l'énergie fournie par radiation électromagnétique infrarouge, elle passe de son état énergétique initial à un état excité, sachant que l'énergie interne d'une molécule est composée des énergies de transition, de rotation et de vibration et l'énergie électronique, cette absorption se traduit par l'apparition des bandes caractéristiques de chaque composé organique à une fréquence donnée [2].

La région normale d'un spectre infrarouge se situe entre 4000 et 400 cm, c'est la région la plus généralement exploitée par les chimistes organiciens pour l'analyse fonctionnelle [3].

### II.1.1.3 Application :

Les principales applications de l'IR sont résumées dans ce qui suit :

- vérification des structures d'espèces inorganiques et d'espèces organométalliques à partir de mesure d'absorption ;
- identification des groupements fonctionnels des produits inconnus ;
- contrôle de la pureté d'un produit (par l'absence de bandes de composés étrangers) ;
- analyse qualitative des substances chimiques.

### II.1.1.4 Avantages de l'analyse par IR :

- **rapidité** : du fait d'une mesure simultanée de toutes les fréquences, la mesure dure quelques secondes ;
- Nettoyage de l'accessoire simple et rapide ;
- **sensibilité** : la très bonne sensibilité permet d'envisager des applications en contrôle qualité ;
- possibilité d'étudier les échantillons directement dans leur état naturel (sans préparation préalable) ;
- reproductibilité et fiabilité.

## II.1.2 Spectroscopie RMN

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est, à l'origine, une technique de détection et de mesure du paramagnétisme nucléaire utilisée depuis bientôt soixante années. Mais son champ d'application principal ne sert pas, ou alors très peu, à traiter du magnétisme lui-même : ce

champ d'application est celui, traditionnel, de la Chimie et celui de l'Imagerie Médicale qui a pris une place considérable au cours des vingt dernières années [4].

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique qui apporte des renseignements extrêmement importants sur la structure des molécules, se repose sur le magnétisme du noyau. Elle est fondée sur la mesure de l'absorption d'une radiation dans le domaine des fréquences radio par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. Les noyaux sensibles au champ magnétique externe qui possèdent un spin nucléaire  $I$  égal à  $1/2$  sont :  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{15}\text{N}$  et  $^{19}\text{F}$ . L'analyse de spectre RMN se fait donc à partir de déplacement chimique caractéristique de chaque proton et de son environnement proche. Le principe de la RMN du proton (RMN  $^1\text{H}$ ) consiste donc à utiliser un champ magnétique  $H_0$  pour orienter les spins nucléaires des atomes et faire l'excitation de ces spins par une onde radio à la fréquence de résonance ce qui fait basculer certains spins, après l'excitation, les spins reviennent à leurs états initiaux (relaxation) [5].

#### II.1.2.1 Méthode d'interprétation d'un spectre RMN : Déplacement chimique

L'objectif de la chimie quantique est le calcul des paramètres appropriés de RMN (les tenseurs des constantes d'écran chimique et les constantes de couplage spin-spin), pour une espèce moléculaire donnée sans aucune information supplémentaire. Dans la plupart des cas, les constantes d'écran isotopiques sont utilisées dans les calculs de RMN.

La position des différentes raies est déterminée à partir de la constante d'écran  $\sigma_i$  par rapport à une référence choisie de façon pratiquement universelle, en RMN du noyau d'hydrogène (et aussi du carbone), est le tétraméthylsilane (TMS) dont la formule est  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ .

Le déplacement chimique noté  $\delta_i$  dont la formule est :

$$\delta_i = \sigma_{ref} - \sigma_i$$

Avec  $\sigma_{ref}$  est la constante d'écran d'un groupement de référence. La constante d'écran  $\sigma_i$  dépend de la densité électronique autour du noyau "i". Le déplacement chimique  $\delta_i$  est exprimé en partie par million (ppm). On peut dire que  $\delta$  possède un caractère intrinsèque caractéristique de l'environnement de proton. Donc, on peut identifier les groupes de protons via la valeur de  $\delta$ . Notons que si le signal sort à un déplacement chimique faible, c'est-à-dire, il apparaît à un champ fort qui est la conséquence d'un fort effet d'écran, on dit qu'il y a blindage. Contrairement, si un signal apparaît à un déplacement chimique élevé (champ faible) qui résulte d'un faible effet d'écran, on dit alors que le signal est déblindé. Ceci est expliqué par la figure 18.

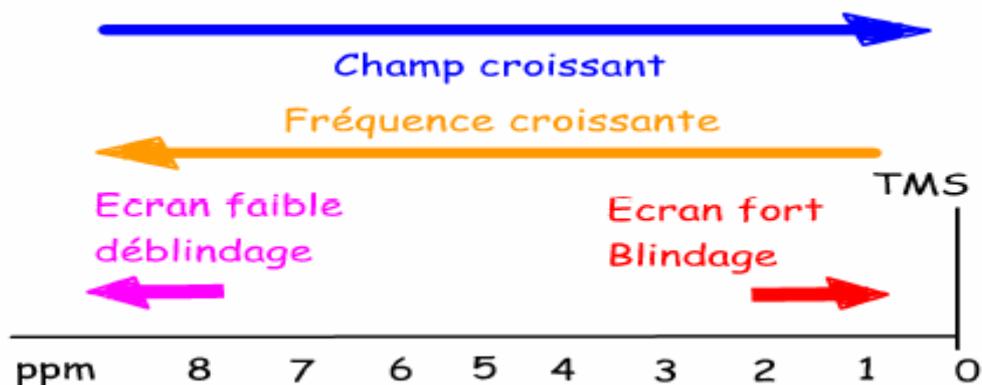


Figure 18: Déplacement chimique (blindage et déblindage)

Il y a plusieurs facteurs qui affectent le déplacement chimique comme l'électronégativité (plus l'électronégativité augmente, plus les protons étudiés seront déblindés), les effets mésomères (l'effet d'un groupe mésomère donneur est d'augmenter la densité électronique du proton résonant,  $\delta$  diminue et inversement pour un groupe mésomère accepteur), les effets des hybridations (les protons liés à des carbones  $sp^2$  résonnent à des champs plus faibles qu'en comparant à des protons attachés à des carbones  $sp^3$ ) et l'anisotropie magnétique des liaisons (expliquées par l'effet de non-homogénéité de la densité électronique autour des atomes liés et à l'effet de petits champs magnétiques induits par circulation des électrons, selon la position de proton étudié (distance et orientation) par rapport à ses zones, un effet de blindage ou déblindage est présent) [5].

### II.1.2.2 RMN du proton

La RMN du proton est la spectroscopie RMN du proton ( $^1\text{H}$ ), un isotope de l'hydrogène. L'analyse d'un spectre RMN du proton peut se situer n'importe où entre très simple et très compliqué selon la structure de la molécule et des informations que l'on cherche à obtenir.

#### Méthodologie

L'analyse d'un spectre RMN (Résonance magnétique nucléaire) du proton fait appel au moins trois opérations :

- L'attribution des résonances en fonction des déplacements chimiques (détermination des groupes fonctionnels) ;
- L'intégration des différentes résonances ou groupes de résonances (détermination de la proportion de chaque groupe) ;
- La détermination de la multiplicité du signal et éventuellement des constantes de couplages (détermination du nombre de voisins de chaque noyau / détermination de la structure).

Si cela n'est pas suffisant, il faut faire appel à la RMN de corrélation pour étudier les interactions entre les différents spins.

### II.1.2.3 RMN du Carbone $^{13}\text{C}$

Comme nous l'avons déjà signalé dans l'étude de la RMN du proton, l'isotope le plus abondant du carbone, le  $^{12}\text{C}$ , a un spin nucléaire  $I=0$ . En conséquence, le noyau du  $^{12}\text{C}$  ne présente pas de moment magnétique et n'est donc pas observable par RMN.

Nous pouvons remarquer que cette situation conduit à une précieuse simplification des spectres en RMN du proton. En effet, la présence dans les spectres du proton de couplages hétéronucléaires entre proton et  $^{12}\text{C}$ , en supplément des couplages homonucléaires associant les protons aurait pour conséquence une augmentation de la multiplicité et donc une aggravation de la complexité des spectres. On peut d'ailleurs faire la même remarque à propos de  $^{16}\text{O}$ .

Mais cette absence de signal RMN pour le  $^{12}\text{C}$  représente aussi une importante perte d'information structurale, puisqu'elle concerne le « squelette » carboné. Il est certes possible d'approcher ce squelette en RMN du proton ou HMR, en particulier pour les carbones hydrogénés, mais cela est plus complexe pour des carbones non hydrogénés, dit « quaternaires », siège de ramification ou de fonction. Seuls des effets à longue distance (effet  $\alpha$  ou  $\beta$ ) permettent d'en envisager la présence.

Heureusement le carbone possède un isotope plus rare le  $^{13}\text{C}$  qui est caractérisé par un spin nucléaire  $I=1/2$ , analogue à celui du proton ce qui va fortement faciliter la compréhension des règles de multiplicité. Cet isotope est présent naturellement et correspond à 1.10% de la population des isotopes pour un carbone donné. Il est donc possible de « voir » le carbone en RMN, c'est la RMN du  $^{13}\text{C}$ .

En fait, les techniques modernes offrent des raccourcis saisissants. On utilise une propriété de transfert de population (technique appelée DEPT "Distorsionless Enhancement Polarisation Transfert") et on différencie les carbones en fonction de leur multiplicité avant de regrouper les raies en un signal unique dont le sens est dépendant de cette multiplicité.

Ainsi pour un DEPT 135 (135 correspondants ici à un angle spécifique de  $3\pi/4$  utilisé dans la séquence DEPT), les CH et les  $\text{CH}_3$  donnent chacun une raie unique positive, les  $\text{CH}_2$  une raie unique négative et les C disparaissent. Reprenons l'exemple précédent, celui du composé en  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$ .

Ainsi, sur le spectre DEPT, il apparaît tout de suite que l'on est en présence d'un seul  $-\text{CH}_2-$  à 119,6 ppm (signal inversé, triplet dans le spectre OR), d'un seul C quaternaire à 157 ppm

(disparition du signal dans le spectre DEPT). Tous les autres signaux sont donc des doublets et correspondent à des  $>CH-$ .

Vu les déplacements chimiques supérieurs à 100 ppm, on ne peut pas avoir affaire à des  $CH_3$ .

Grâce au spectre DEPT, l'interprétation est immédiate et valide le travail réalisé. Cependant le DEPT 135 ne permet pas de trancher entre  $CH$  et  $CH_3$ .

Dans des situations plus complexes, on peut aussi obtenir le spectre des  $CH_3$ , puis de celui des  $CH_2$  et enfin des  $CH$ .

La connaissance de la nature de chaque carbone offre ainsi la possibilité de faire l'inventaire des H portés par des carbones.

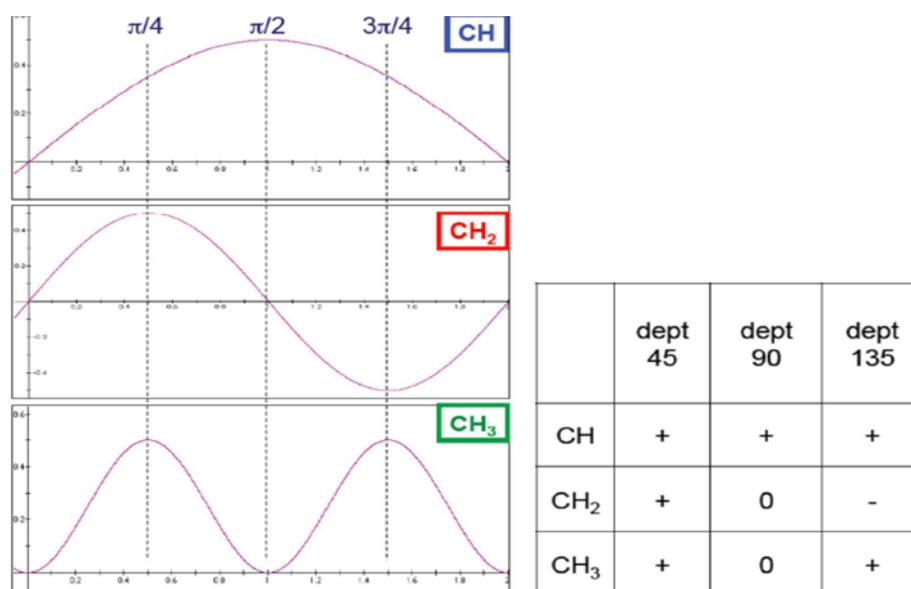


Figure 19: Modélisation des spectres dept 45, dept 90 et dept 135

### II.1.3 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.2 Partie expérimentale

### II.2.1 Réactifs et solvants utilisés

Les réactifs et les solvants utilisés dans les manipulations sont présentés dans le tableau ci-dessous :

*Tableau 4: Les réactifs et produits utilisés*

Réactifs et solvants	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	T <sub>f</sub> (°C)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>eb</sub> (°C)
Thiosemicarbazide	CH <sub>5</sub> N <sub>3</sub> S	91,13	183		
2,6-diacétylpyridine	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	163,17	81	1,119	126
2-pyridinecarboxaldéhyde	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO	107,112	148 à 151	1,126	181
Chlorure de Manganèse	MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	197,91	58	2,01	1225
Chlorure de Nickel	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	237,71	140	1,92	
Chlorure de Cuivre	CuCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	242,5437			
Chlorure de Cobalt	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	237,90	56	3,36	1049
Nitrate de Nickel	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	290,79	56,7	2,05	136,7
Nitrate de Cuivre	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O				
Diméthylformamide (DMF)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	73,09	-61	0,944	153
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,07	-114,1	0,7893	78,37

## II.2.2 Modes opératoires

### II.2.2.1 Synthèse des ligands

#### II.2.2.1.1 Synthèse du ligand MDL<sub>1</sub>

Dans un ballon de 100 ml, on introduit un mélange contenant du 2,6-diacétylpyridine (0,2 g ; 1,226 mmol) préalablement dissout dans 10 ml d'éthanol et du thiosemicarbazide (0,223 g ; 2,452 mmol) préalablement dissout dans 10 ml d'éthanol.

Le mélange a été porté au reflux pendant 3h sous une agitation et a été mis au repos pendant une nuit et on observe un précipité blanc.

Après filtration et séchage la masse récupérée est égale à 0,158 g et le filtrat est laissé en évaporation lente.



*Schéma 6 : Schéma réactionnel du ligand MDL<sub>1</sub>*

Le rendement de la réaction est :

#### II.2.2.1.2 Synthèse du ligand MDL<sub>3</sub>

Dans un ballon de 100 ml, on introduit un mélange contenant du 2-pyridinecarboxaldéhyde (0,5 g ; 4,668 mmol) et du thiosemicarbazide (0,425 g ; 4,668 mmol) préalablement dissout dans 10 ml d'éthanol.

Le mélange a été porté au reflux pendant 2h et a été filtré à chaud. On obtient une poudre blanche de masse  $m = 0,550$  g et le filtrat est laissé au repos.

*Schéma 7 : Schéma réactionnel du ligand MDL<sub>3</sub>*

Le rendement de la réaction est :

## **II.2.2.2 Synthèse des complexes**

### **II.2.2.2.1 Synthèse du complexe MDL<sub>1</sub>Mn**

Dans un ballon de 100 ml, on introduit un mélange contenant du ligand MDL<sub>1</sub> (0,05 g ;  $1,62 \cdot 10^{-4}$  mol) et du chlorure de manganèse MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (0,016 g ;  $8,09 \cdot 10^{-5}$  mol) préalablement dissout dans 10 ml d'éthanol.

Le mélange a été porté au reflux pendant 2h 30mn puis filtré à chaud.

On obtient une poudre jaune de masse  $m = 0,0043$  g et le filtrat est laissé au repos.

*Schéma 8: Schéma réactionnel du complexe MDL<sub>1</sub>Mn*

### **II.2.2.2.2 Synthèse du complexe MDL<sub>1</sub>NiCl<sub>2</sub>**

Dans un ballon de 100 ml, on introduit un mélange contenant du ligand MDL<sub>1</sub> (0,05 g ;  $1,62 \cdot 10^{-4}$  mol) et du chlorure de Nickel NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,01922 g ;  $8,09 \cdot 10^{-5}$  mol) préalablement dissout dans 10 ml d'éthanol.

Le mélange a été porté au reflux pendant 2h 30mn puis filtré à chaud.

Il n'y a pas de précipité et le filtrat est laissé au repos pendant plusieurs jours.

Après l'évaporation lente du filtrat, on récupère une poudre marron de masse  $m = 0,0051$  g.

*Schéma 9: Schéma réactionnel du complexe  $MDL_1Ni$*

#### **II.2.2.2.3 Synthèse du complexe $MDL_3Co$**

Dans un ballon de 100 ml, on introduit un mélange contenant du ligand  $MDL_3$  (0,3 g ;  $1,66 \cdot 10^{-3}$  mol) et du chlorure de cobalt  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (0,1979 g ;  $8,32 \cdot 10^{-4}$  mol) préalablement dissout dans 10 ml d'éthanol.

Le mélange a été porté au reflux pendant 2h 30mn puis filtré à chaud. On obtient une poudre marron de masse  $m = 0,345$  g et le filtrat est laissé au repos.

*Schéma 10: Schéma réactionnel du complexe  $MDL_3Co$*

#### **II.2.2.2.4 Synthèse du complexe $MDL_3Ni(NO_3)_2$**

Dans un ballon de 100 ml, on introduit un mélange contenant du ligand  $MDL_3$  (0,3 g ;  $1,66 \cdot 10^{-3}$  mol) et du nitrate de nickel  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (0,2419 g ;  $8,32 \cdot 10^{-4}$  mol) préalablement dissout dans 10 ml d'éthanol.

Le mélange a été porté au reflux pendant 2h 30 puis filtré à chaud. On obtient une poudre marron de masse  $m = 0,31$  g et le filtrat est laissé au repos.

*Schéma 11 : Schéma réactionnel du complexe  $MDL_3Ni(NO_3)_2$*

#### **II.2.2.2.5 Synthèse du complexe $MDL_3NiCl_2$**

Dans un ballon de 100 ml, on introduit un mélange contenant du ligand  $MDL_3$  (0,3 g ;  $1,66 \cdot 10^{-3}$  mol) et du chlorure de nickel  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (0,1977 g ;  $8,32 \cdot 10^{-4}$  mol) préalablement dissout dans 10 ml d'éthanol.

Le mélange a été porté au reflux pendant 2h 30 puis filtré à chaud. On obtient une poudre marron de masse  $m = 0,314$  g et le filtrat est laissé au repos.

*Schéma 12 : Schéma réactionnel du complexe  $MDL_3NiCl_2$*

#### **II.2.2.2.6 Synthèse du complexe $MDL_3Mn$**

Dans un ballon de 100 ml, on introduit un mélange contenant du ligand  $MDL_3$  (0,3 g ;  $1,66 \cdot 10^{-3}$  mol) et du chlorure de manganèse  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (0,1646 g ;  $8,32 \cdot 10^{-4}$  mol) préalablement dissout dans 10 ml d'éthanol.

Le mélange a été porté au reflux pendant 2h 30 puis filtré à chaud. On obtient une poudre jaune de masse  $m = 0,194$  g et le filtrat est laissé au repos.

*Schéma 13 : Schéma réactionnel du complexe  $MDL_3Mn$*

#### II.2.2.2.7 Synthèse du complexe $\text{MDL}_3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Dans un ballon de 100 ml, on introduit un mélange contenant du ligand  $\text{MDL}_3$  (0,3 g ;  $1,66 \cdot 10^{-3}$  mol) et du nitrate de cuivre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,1560 g ;  $8,32 \cdot 10^{-4}$  mol) préalablement dissout dans 10 ml d'éthanol.

Le mélange a été porté au reflux pendant 2h 30 puis filtré à chaud. On obtient une poudre verte de masse  $m = 0,261$  g et le filtrat est laissé au repos.

*Schéma 14 : Schéma réactionnel du complexe  $\text{MDL}_3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$*

### Références bibliographiques :

- [1] M. E. Victor, T. A. Monica, C. Alina, et F. M. Sanda, « Base theory for UV-vis spectrophotometric measurements », University of Oradea. Romania, **2012**.
- [2] M. Hesse, Meier, et B.Zeeh, « méthodes spectroscopique pour la chimie organique ». Edition masson, **1997**.
- [3] M. Florence, G. Loustalot, « caractérisation des polymères par RMN ». **1988**.
- [4] A. Briguet, « La résonance magnétique nucléaire : sujet de développements et outil de diagnostic », vol. 4, p. 005, **2005**.
- [5] M. Mabrouk et R. B. Chaâbane, « Détermination des déplacements chimiques de RMN (<sup>1</sup>H) pour quelques molécules organiques », Maghrebian Journal of Pure and Applied Science, vol. 4, **2018**.

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

### III.1 Etude des ligands

#### II.1.1 Etude du ligand MDL<sub>1</sub>

- RMN <sup>1</sup>H du ligand MDL<sub>1</sub>

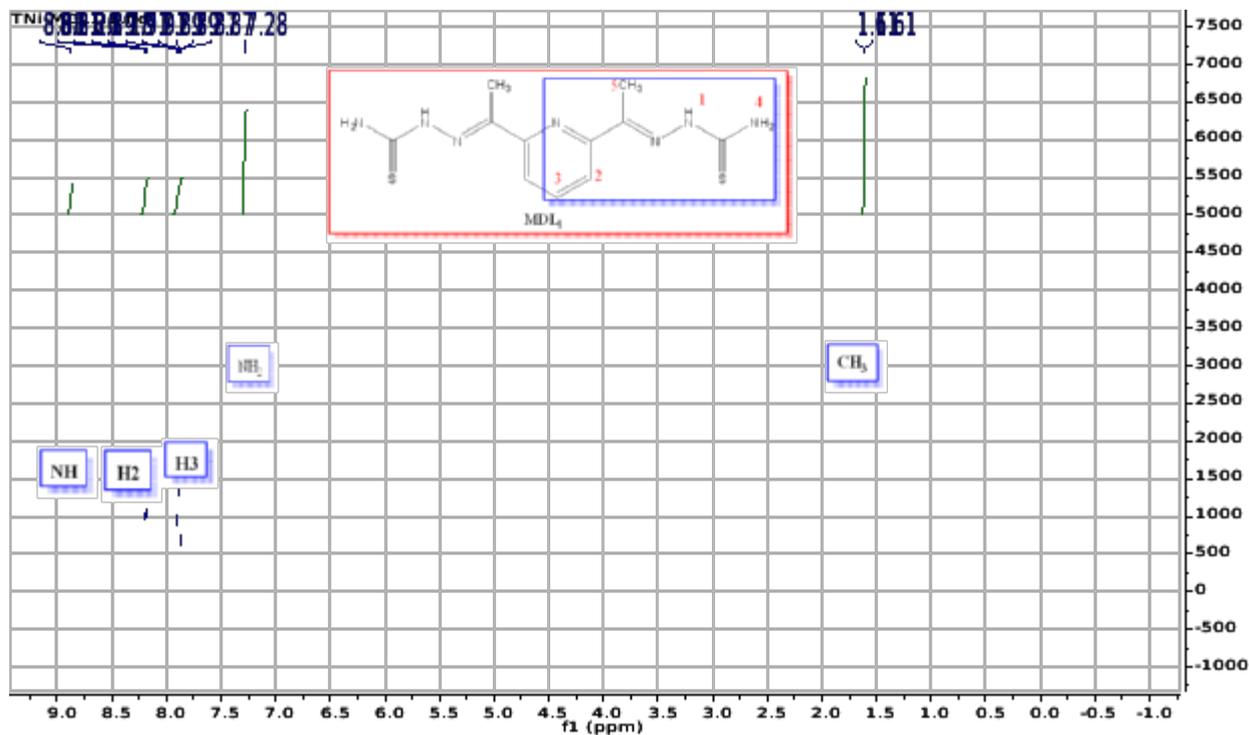


Figure 20: Spectre RMN <sup>1</sup>H du ligand MDL<sub>1</sub>

Le spectre RMN <sup>1</sup>H du ligand MDL<sub>1</sub> révèle deux singuliers correspondants respectivement à 1,61 ppm aux six protons CH<sub>3</sub> et à 7,28 ppm aux quatre protons de NH<sub>2</sub>. Les multiplets centrés dans l'intervalle 7,87 à 8,21 ppm sont attribués aux protons du cycle aromatique (Ar-CH). Nous avons aussi un singulier à 8,88 ppm correspondant aux deux protons de NH. Ces attributions sont consignées dans le tableau 5.

Tableau 5: Attribution des signaux du spectre RMN <sup>1</sup>H du ligand MDL<sub>1</sub>

δ (ppm)	Multiplicité	Intégrale	Attribution
1,61	s	6	-CH <sub>3</sub>
7,28	s	4	-NH <sub>2</sub>
7,87 à 8,21	m	3	Ar-CH
8,88	s	2	-NH-

- Etude spectroscopique IR du ligand MDL<sub>1</sub>

*Figure 21: Spectre IR du ligand MDL<sub>1</sub>*

Le spectre IR du ligand MDL<sub>1</sub> (Figure 22) montre vers les hautes fréquences une bande centrée à 3070 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration de valence  $\nu$  (NH). La bande à 1603 cm<sup>-1</sup> est due à la vibration de valence de la liaison (C=N) montrant que la condensation entre le thiosemicarbazide et le 2,6-diacétylpyridine a eu lieu. La bande pointée à 1501 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration de valence de la liaison (C=C) du cycle aromatique. La bande vers 1229 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration de valence  $\nu$  (C=S) [1]. Les bandes d'absorption caractéristiques du ligand sont données dans le tableau 6.

*Tableau 6: Bandes d'absorption IR caractéristiques du ligand MDL<sub>1</sub>*

Fonctions	Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
$\nu$ (NH)	3070	Forte
$\nu$ (C=N)	1603	Forte
$\nu$ (C=C)	1501	Moyenne
$\nu$ (C=S)	1229	Moyenne

### III.1.2 Etude du ligand MDL<sub>3</sub>

- RMN <sup>1</sup>H du ligand MDL<sub>3</sub>

Figure 22: Spectre RMN  $^1\text{H}$  du ligand MDL<sub>3</sub>

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du ligand MDL<sub>3</sub> révèle quatre singuliers qui correspondent respectivement à 8,09 ppm du proton de la fonction iminique (H-CN) ; à 8,16 et 8,35 ppm aux deux protons NH<sub>2</sub> qui ne sont pas dans le même déblindage et à 11,62 ppm du proton NH. Nous avons deux doublets qui se situent respectivement vers 8,55 ppm correspondant au proton H1 et vers 8,26 ppm correspondant le proton H4 du cycle aromatique. Les deux multiples entre 7,79 et 7,84 ppm et entre 7,35 et 7,38 ppm correspondent respectivement aux deux protons du cycle aromatique H3 et H2. Ces attributions sont consignées dans le tableau 7.

Tableau 7: Attribution des signaux du spectre RMN  $^1\text{H}$  du ligand MDL<sub>3</sub>

$\delta$ (ppm)	Multiplicité	Intégrale	Attribution
8,09	s	1	-HCN-
8,55	d	1	Ar-CH ou H1
8,16 et 8,35	Deux singuliers	2	-NH <sub>2</sub>
Entre 7,35 et 7,38	m	1	Ar-CH ou H2
Entre 7,79 et 7,84	m	1	Ar-CH ou H3
8,26	d	1	Ar-CH ou H4
11,62	s	1	-NH-

- RMN  $^{13}\text{C}$  du ligand MDL<sub>3</sub>

*Figure 23: Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du ligand MDL<sub>3</sub>*

*Figure 24: Spectre DEPT 135° du ligand MDL<sub>3</sub>*

Le spectre RMN du  $^{13}\text{C}$  (figure 24) présente les sept types d'atomes de carbone de la molécule. Les pics se trouvant dans l'intervalle 120,68 - 153,80 ppm sont attribués aux atomes de carbone du cycle aromatique ( $\text{C-H}_{\text{Ar}}$ ). Les pics à 143,00 ppm et à 178,83 ppm sont

attribués respectivement à l'atome de carbone C6 de la fonction imine et C7 de la fonction thiocarbonyle. Alors que le DEPT 135° reporté à la (figure 25) montre cinq pics d'atomes de carbone qui sont porteurs d'hydrogène (C1, C2, C3, C4 et C6). L'absence des autres signaux montre que ces atomes de carbones sont quaternaires [1].

- **Etude spectroscopique IR du ligand MDL<sub>3</sub>**



*Figure 25: Spectre IR du ligand MDL<sub>3</sub>*

Le spectre IR du ligand MDL<sub>3</sub> (Figure 26) montre vers les hautes fréquences une bande à 3431 cm<sup>-1</sup> et une bande à 3150 cm<sup>-1</sup> attribuées respectivement à la vibration de valence  $\nu$  (NH) et à la vibration de valence  $\nu$  (C-H). La bande à 1606 cm<sup>-1</sup> est due à la vibration de valence de la liaison (C=N) montrant que la condensation entre le thiosemicarbazide et le 2-pyridinecarboxaldéhyde a eu lieu. La bande pointée à 1521 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration de valence de la liaison (C=C) du cycle aromatique [1]. La bande vers 1108 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration de valence  $\nu$  (C=S). Les bandes d'absorption caractéristiques du ligand sont données dans le tableau 8.

*Tableau 8: Bandes d'absorption IR caractéristiques du ligand MDL<sub>3</sub>*

Fonctions	Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
$\nu$ (NH)	3431	Moyenne
$\nu$ (CH)	3150	Moyenne
$\nu$ (C=N)	1606	Moyenne

$\nu$ (C=C)	1521	Forte
$\nu$ (C=S)	1108	Forte

### III.2 Etude des complexes

#### III.2.1 Etude du complexe MDL<sub>1</sub>Mn

- Etude spectroscopique IR du complexe MDL<sub>1</sub>Mn



Figure 26: Spectre IR du complexe MDL<sub>1</sub>Mn

Le spectre IR du complexe MDL<sub>1</sub>Mn (Figure 27) montre vers les hautes fréquences une bande centrée à 3382 cm<sup>-1</sup> et un doublet à 3262 cm<sup>-1</sup> attribuées respectivement aux vibrations de valence  $\nu$  (NH) et  $\nu$  (NH<sub>2</sub>). La bande à 1691 cm<sup>-1</sup> est due à la vibration de valence de la liaison (C=N) montrant que la condensation entre le thiosemicarbazide et le 2,6-diacétylpyridine a eu lieu. La bande pointée à 1601 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration de valence de la liaison (C=C) du cycle aromatique. La bande à 1233 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration de valence  $\nu$  (C=S). Dans la zone basse fréquence du spectre MDL<sub>1</sub>Mn, nous avons une bande à 492 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration de valence  $\nu$  (Mn-N) et celle à 583 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration de valence  $\nu$  (Mn-S) [2]. Les bandes d'absorption caractéristiques du complexe sont données dans le tableau 9.

Tableau 9: Bandes d'absorption IR caractéristiques du complexe MDL<sub>1</sub>Mn

Fonctions	Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
-----------	---	-----------

$\nu$ (NH)	3382	Faible
$\nu$ (NH <sub>2</sub> )	3262	Faible
$\nu$ (C=N)	1691	Moyenne
$\nu$ (C=C)	1601	Moyenne
$\nu$ (C=S)	1233	Moyenne
$\nu$ (Mn-S)	583	Moyenne
$\nu$ (Mn-N)	492	Moyenne

### III.2.2 Etude du complexe MDL<sub>1</sub>NiCl<sub>2</sub>

- Etude spectroscopique IR du complexe MDL<sub>1</sub>NiCl<sub>2</sub>



*Figure 27: Spectre IR du complexe MDL<sub>1</sub>NiCl<sub>2</sub>*

Le spectre IR du complexe MDL<sub>1</sub>NiCl<sub>2</sub> (Figure 28) montre vers les hautes fréquences une bande centrée à 3256 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration de valence  $\nu$  (NH). La bande à 1613 cm<sup>-1</sup> est due à la vibration de valence de la liaison (C=N) montrant que la condensation entre le thiosemicarbazide et le 2,6-diacétylpyridine a eu lieu. La bande pointée à 1554 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration de valence de la liaison (C=C) du cycle aromatique. La bande à 1369 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration de valence  $\nu$  (C=S). Dans la zone basse fréquence du spectre MDL<sub>1</sub>NiCl<sub>2</sub>, nous avons une bande à 514 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration de valence  $\nu$  (Ni-N) et celle à 809 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration de valence  $\nu$  (Ni-S) [2 ; 3]. Les bandes d'absorption caractéristiques du complexe sont données dans le tableau 10.

Tableau 10: Bandes d'absorption IR caractéristiques du complexe  $MDL_1NiCl_2$

Fonctions	Bandes d'absorption ( $cm^{-1}$ )	Intensité
$\nu$ (NH)	3256	Moyenne
$\nu$ (C=N)	1613	Moyenne
$\nu$ (C=C)	1554	Moyenne
$\nu$ (C=S)	1369	Faible
$\nu$ (Ni-S)	809	Faible
$\nu$ (Ni-N)	514	Faible

• **Etude par conductimétrie du complexe  $MDL_1NiCl_2$  et  $MDL_1Mn$**

Les conductivités molaires sont mesurées dans des solutions de DMF fraîchement préparées et après quinze jours de stockage. Les valeurs des conductivités se trouvant dans l'intervalle 0-65  $\mu S/cm$  sont caractéristiques d'un électrolyte de type neutre ; 65-90  $\mu S/cm$  sont caractéristiques d'un électrolyte de type 1 : 1 et 130-170  $\mu S/cm$  sont caractéristiques de type 2 : 1 selon J .W . Geary [9]. Les valeurs de la conductivité molaire qui sont obtenues pour les solutions fraîches sont de 47  $\mu S/cm$  pour le complexe  $MDL_1NiCl_2$  et 56  $\mu S/cm$  pour le complexe  $MDL_1Mn$ . Ces valeurs montrent que  $MDL_1NiCl_2$  et  $MDL_1Mn$  sont des électrolytes de type neutre. Une grande variation de ces valeurs de la conductivité est notée (47 à 119  $\mu S/cm$ ) et (56 à 121  $\mu S/cm$ ) après quinze jours de conservation. Elles ont un électrolyte de type 2 :1. On peut conclure que ces complexes sont instables en solution dans le DMF.

Tableau 11: Données conductimétriques du complexe  $MDL_1NiCl_2$  et  $MDL_1Mn$

Solution fraîche			15 jours après	
Complexe	$\Lambda$ ( $\mu S/cm$ )	Electrolyte	$\Lambda$ ( $\mu S/cm$ )	Electrolyte
$MDL_1NiCl_2$	47	neutre	119	2 : 1
$MDL_1Mn$	56	neutre	121	2 : 1

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

- le ligand est tétradentate pour les deux complexes ;
- il s'est coordonné à l'ion métallique par l'intermédiaire des atomes de soufre (S), de l'atome d'azote (N) et l'atome de chlore (Cl) ;
- les métaux utilisés tels que le nickel et le manganèse sont dans un environnement octaédrique.

Sur la base des conclusions ci-dessus et en l'absence de données cristallographiques les structures proposées sont représentées sur la figure 29 ci-dessous:

*Figure 28: Structure des complexes  $MDL_1Mn$  et  $MDL_1NiCl_2$*

### **III.2.3 Etude du complexe $MDL_3Co$**

- **Etude spectroscopique IR du complexe  $MDL_3Co$**

*Figure 29: Spectre IR du complexe MDL<sub>3</sub>Co*

Le spectre IR du complexe MDL<sub>3</sub>Co (Figure 30) montre vers les hautes fréquences une bande à 3375 cm<sup>-1</sup> et une bande à 3122 cm<sup>-1</sup> attribuées respectivement à la vibration de valence  $\nu$  (NH) et à la vibration de valence  $\nu$  (C-H). La bande à 1644 cm<sup>-1</sup> est due à la vibration de valence de la liaison (C=N) montrant que la condensation entre le thiosemicarbazide et le 2-pyridinecarboxaldéhyde a eu lieu. La bande pointée à 1573 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration de valence de la liaison (C=C) du cycle aromatique. La bande vers 1148 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration de valence  $\nu$  (C=S). Dans la zone basse fréquence du spectre MDL<sub>3</sub>Co, nous avons une bande à 501 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration de valence  $\nu$  (Co-S) et celle à 475 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration de valence  $\nu$  (Co-N) [2]. Les bandes d'absorption caractéristiques du complexe sont données dans le tableau 12.

*Tableau 12: Bandes d'absorption IR caractéristiques du complexe MDL<sub>3</sub>Co*

Fonctions	Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
$\nu$ (NH)	3375	Faible
$\nu$ (C-H)	3122	Faible
$\nu$ (C=N)	1644	Moyenne

$\nu$ (C=C)	1573	Faible
$\nu$ (C=S)	1148	Forte
$\nu$ (Co-S)	501	Faible
$\nu$ (Co-N)	475	Moyenne

### III.2.4 Etude du complexe $MDL_3Mn$

- Etude spectroscopique IR du complexe  $MDL_3Mn$

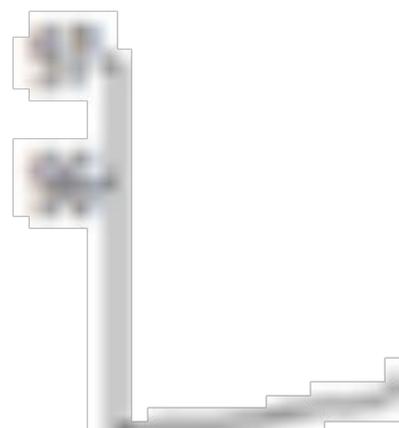


Figure 30: Spectre IR du complexe  $MDL_3Mn$

Le spectre IR du complexe  $MDL_3Mn$  (Figure 31) montre vers les hautes fréquences une bande à  $3273\text{ cm}^{-1}$  et une bande à  $3166\text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement à la vibration de valence  $\nu$  (NH) et à la vibration de valence  $\nu$  (C-H). La bande à  $1614\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration de valence de la liaison (C=N) montrant que la condensation entre le thiosemicarbazide et le 2-pyridinecarboxaldéhyde a eu lieu. La bande pointée à  $1586\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de valence de la liaison (C=C) du cycle aromatique. La bande vers  $1178\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de valence  $\nu$  (C=S). Dans la zone basse fréquence du spectre  $MDL_3Mn$ , nous avons une bande à  $513\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de valence  $\nu$  (Mn-S) et celle à  $470\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de valence  $\nu$  (Mn-N) [4]. Les bandes d'absorption caractéristiques du complexe sont données dans le tableau 13.

Tableau 13: Bandes d'absorption IR caractéristiques du complexe  $MDL_3Mn$

Fonctions	Bandes d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité
-----------	--	-----------

$\nu$ (NH)	3273	Faible
$\nu$ (C-H)	3166	Faible
$\nu$ (C=N)	1614	Forte
$\nu$ (C=C)	1586	Moyenne
$\nu$ (C=S)	1178	Forte
$\nu$ (Mn-S)	513	Moyenne
$\nu$ (Mn-N)	470	Faible

### III.2.5 Etude du complexe $MDL_3NiCl_2$

- Etude spectroscopique IR du complexe  $MDL_3NiCl_2$

||

*Figure 31: Spectre IR du complexe  $MDL_3NiCl_2$*

Le spectre IR du complexe  $MDL_3NiCl_2$  (Figure 32) montre vers les hautes fréquences une bande à  $3275\text{ cm}^{-1}$  et une bande à  $3061\text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement à la vibration de valence  $\nu$  (NH) et à la vibration de valence  $\nu$  (C-H). La bande à  $1608\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration de valence de la liaison (C=N) [5 ; 6] montrant que la condensation entre le thiosemicarbazide et le 2-pyridinecarboxaldéhyde a eu lieu. La bande pointée à  $1557\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de valence de la liaison (C=C) du cycle aromatique. La bande vers  $1174\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de valence  $\nu$  (C=S). Dans la zone basse fréquence du spectre  $MDL_3NiCl_2$ , nous avons une bande à  $512\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de valence  $\nu$

(Ni-S) et celle à 489  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de valence  $\nu$  (Ni-N) [2]. Les bandes d'absorption caractéristiques du complexe sont données dans le tableau 14.

Tableau 14: Bandes d'absorption IR caractéristiques du complexe  $\text{MDL}_3\text{NiCl}_2$

Fonctions	Bandes d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité
$\nu$ (NH)	3275	Faible
$\nu$ (C-H)	3061	Faible
$\nu$ (C=N)	1608	Forte
$\nu$ (C=C)	1557	Moyenne
$\nu$ (C=C)	1174	Forte
$\nu$ (Ni-S)	512	Faible
$\nu$ (Ni-N)	489	Faible

### III.2.6 Etude du complexe $\text{MDL}_3\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

- Etude spectroscopique IR du complexe  $\text{MDL}_3\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$



Figure 32: Spectre IR du complexe  $\text{MDL}_3\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Le spectre IR du complexe  $\text{MDL}_3\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (Figure 33) montre vers les hautes fréquences une bande à 3303  $\text{cm}^{-1}$  et une bande à 3130  $\text{cm}^{-1}$  attribuées respectivement à la vibration de valence  $\nu$  (NH) et à la vibration de valence  $\nu$  (C-H). La bande à 1607  $\text{cm}^{-1}$  est due à la vibration de valence de la liaison (C=N) montrant que la condensation entre le thiosemicarbazide et le 2-pyridinecarboxaldéhyde a eu lieu. La bande pointée à 1584  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de valence de la liaison (C=C) [7 ; 8] du cycle aromatique. La bande vers 1177  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de valence  $\nu$  (C=S) [1]. Dans la zone basse fréquence du spectre  $\text{MDL}_3\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , nous avons une bande à 512  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la

vibration de valence  $\nu$  (Ni-S) et celle à  $490\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de valence  $\nu$  (Ni-N) [2]. Les bandes d'absorption caractéristiques du complexe sont données dans le tableau 15.

Tableau 15: Bandes d'absorption IR caractéristiques du complexe  $\text{MDL}_3\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Fonctions	Bandes d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité
$\nu$ (NH)	3303	Faible
$\nu$ (C-H)	3130	Faible
$\nu$ (C=N)	1607	Forte
$\nu$ (C=C)	1584	Moyenne
$\nu$ (C=S)	1177	Forte
$\nu$ (Ni-S)	512	Faible
$\nu$ (Ni-N)	490	Faible

### III.2.7 Etude du complexe $\text{MDL}_3\text{Cu}$

- Etude spectroscopique IR du complexe  $\text{MDL}_3\text{Cu}$



Figure 33: Spectre IR du complexe  $\text{MDL}_3\text{Cu}$

Le spectre IR du complexe  $\text{MDL}_3\text{Cu}$  (Figure 34) montre vers les hautes fréquences une bande à  $3300\text{ cm}^{-1}$  et une bande à  $3101\text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement à la vibration de valence  $\nu$  (NH) et à la vibration de valence  $\nu$  (C-H). La bande à  $1641\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration de valence de la liaison (C=N) montrant que la condensation entre le thiosemicarbazide et le 2-pyridinecarboxaldéhyde a eu lieu. La bande pointée à  $1552\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de valence de la liaison (C=C) [7 ; 8] du cycle aromatique. La bande vers  $1279\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de valence  $\nu$  (C=S) [1]. Les bandes d'absorption caractéristiques du complexe sont données dans le tableau 16.

Tableau 16: Bandes d'absorption IR caractéristiques du complexe MDL<sub>3</sub>Cu

Fonctions	Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
v (NH)	3300	Moyenne
v (CH)	3101	Forte
v (C=N)	1641	Moyenne
v (C=C)	1552	Moyenne
v (C=S)	1279	Forte

- **Etude conductimétrique des complexes du ligand MDL<sub>3</sub>**

Deux séries de mesures à l'intervalle de 15 jours ont été réalisées dans une solution de diméthylformamide (DMF), pour suivre la stabilité des complexes en solution. Les valeurs obtenues pour les complexes **MDL<sub>3</sub>NiCl<sub>2</sub>**, **MDL<sub>3</sub>Co** et **MDL<sub>3</sub>Mn** sont de 57  $\mu\text{S/cm}$  et 54  $\mu\text{S/cm}$  et 58  $\mu\text{S/cm}$  respectivement. Ces données sont en accord avec un électrolyte de type neutre. Après deux semaines de stockage on note une augmentation des conductivités pour ces trois complexes qui ont des électrolytes de type 2 : 1. Cela montre une instabilité des complexes **MDL<sub>3</sub>NiCl<sub>2</sub>**, **MDL<sub>3</sub>Co** et **MDL<sub>3</sub>Mn** dans le DMF. Les valeurs obtenues pour les complexes **MDL<sub>3</sub>Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** et **MDL<sub>3</sub>Cu** sont de 109  $\mu\text{S/cm}$  et 105  $\mu\text{S/cm}$  respectivement. Ceci indique un électrolyte de type 2 : 1 pour ces complexes. Une augmentation des conductivités est notée pour les deux complexes **MDL<sub>3</sub>Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** passant de 109 à 115  $\mu\text{S/cm}$  et **MDL<sub>3</sub>Cu** passant de 105 à 110  $\mu\text{S/cm}$  après quinze jours de conservation d'où la stabilité de ces complexes en solution dans le DMF. Les données conductimétriques des complexes **MDL<sub>3</sub>NiCl<sub>2</sub>**, **MDL<sub>3</sub>Co**, **MDL<sub>3</sub>Mn**, **MDL<sub>3</sub>Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** et **MDL<sub>3</sub>Cu** sont répertoriées dans le tableau (17) ci-dessous.

*Tableau 17: Données conductimétriques des complexes du ligand MDL<sub>3</sub>*

Solution fraîche			15 jours après	
Complexes	$\Lambda$ ( $\mu\text{S/cm}$ )	Electrolytes	$\Lambda$ ( $\mu\text{S/cm}$ )	Electrolytes
MDL <sub>3</sub> NiCl <sub>2</sub>	57	neutre	114	2 : 1
MDL <sub>3</sub> Co	54	neutre	111	2 : 1
MDL <sub>3</sub> Mn	58	neutre	117	2 : 1
MDL <sub>3</sub> Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	109	2 : 1	115	2 : 1
MDL <sub>3</sub> Cu	105	2 : 1	110	2 : 1

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

- le ligand est tridentate pour les complexes **MDL<sub>3</sub>Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** et **MDL<sub>3</sub>Cu** et bidentates pour les complexes **MDL<sub>3</sub>NiCl<sub>2</sub>**, **MDL<sub>3</sub>Co** et **MDL<sub>3</sub>Mn** ;
- le ligand tridentate s'est coordonné à l'ion métallique par l'intermédiaire des atomes d'azote (N) de la pyridine, d'azote (N) iminique et du thiocarbonyle alors que celui qui est bidentate s'est coordonné à l'ion métallique par l'intermédiaire des atomes de chlore (Cl), des atomes d'azote (N) iminiques et des atomes de soufre (S) du thiocarbonyle ;
- l'absence des contre-anions dans la sphère de coordination sauf les complexes **MDL<sub>3</sub>NiCl<sub>2</sub>**, **MDL<sub>3</sub>Co** et **MDL<sub>3</sub>Mn** ;
- l'environnement autour des centres métalliques pour les complexes est octaédrique.

Sur la base des conclusions ci-dessus et en l'absence de données cristallographiques les structures proposées sont représentées sur les figures 35 ; 36 et 37:

*Figure 34: Structure des complexes  $MDL_3NiCl_2$ ,  $MDL_3Co$  et  $MDL_3Mn$*

*Figure 35: Structure du complexe  $MDL_3Ni(NO_3)_2$*

*Figure 36: Structure du complexe  $MDL_3Cu$*

### Références bibliographiques :

- [1] M. Diallo et al. J. Soc. Ouest-Afr. Chim. 050; p 11 – 22, **2020**.
- [2] K. Alomar, Synthèse et caractérisation structurale de complexes de thiosemicarbazones, semicarbazones et oximes mono et bifonctionnelles d'aldéhydes thiophéniques avec des métaux de transition. Etude de propriétés biologiques. Chimie inorganique. Université d'Angers, **2012**.
- [3] C. Chiter, Synthèse et Caractérisation de dérivés iminiques comportant des unités hétérocycliques, Université Ferhat Abbas-Setif-1, p 83, **2019**.
- [4] M.B. Khaled, Etude de complexes métalliques des ligands soufrés, azotés et d'autres molécules halogénés, Université Mentouri Constantine, p 73, **2009**.
- [5] I. E. Thiam et al. Crystal Structure of a Bis[1-(benzothiazole-2-yl-2κN)(2-Pyridylmethylidene-1κN)(hydrazino-2κN)] Cobalt(II) Complex. Science Journal of Chemistry. Vol. 9, No. 1, p. 23-28, **2021**.
- [6] P. A. Gaye et al ; Synthesis, Spectroscopic Studies and Crystal Structure Determination of a Novel Mn(II) Complex with N,N-1,5-bis(2-acetylpyridinyl)carbonohydrazone Ligand.
- [7] B. Imane, Complexe de cuivre d'intérêt bioinorganique modélisant les métallo-enzymes : Synthèse et caractérisation des complexes de cuivre II avec des ligands dérivés des imidazoles, Université Aboubekr Belkaid—Tlemcen, p 86, **2010**.
- [8] A. Salhaji et al, J. Soc. Chim. Tunisie, 13, 51-60, **2011**.
- [9] W.J. GEARY, The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compound, Coordination Chemistry Reviews, vol 7, p 110, **1971**.

## Conclusion et Perspectives

Le travail présenté dans ce mémoire est basé sur la synthèse de ligands bases de Schiff à partir du Thiosemicarbazide et leurs complexes avec des métaux de transition de la première série.

Deux ligands ont été synthétisés et utilisés pour synthétiser 7 complexes avec ces métaux de transition que sont le Cuivre (II), le Nickel (II), le manganèse (II) et le Cobalt (II).

La synthèse de ces ligands est basée sur la condensation du thiosemicarbazide et du 2,6-diacétylpyridine et ensuite par la condensation du thiosemicarbazide et du 2-pyridinecarboxaldéhyde et de leurs complexes avec le Cuivre (II), le Nickel (II), le Manganèse (II) et le Cobalt (II).

Les différentes méthodes spectroscopiques (IR, RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et DEPT  $135^\circ$ ) utilisées, nous ont permis de caractériser d'abord les ligands et ensuite la conductimétrie nous permet de proposer des structures pour ces complexes. Les structures proposées sont toutes discrètes, les ligands se comportant tous comme polydentates.

En perspectives, d'autres mesures telles que la spectrométrie de masse, le magnétisme, l'UV, la mesure de susceptibilité magnétique et la diffraction des rayons X nous permettront de mieux élucider les structures des ligands et de confirmer celles des complexes proposées.

## 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 : la condensation du thiosemicarbazide et du 2,6-diacétylpyridine et ensuite par la condensation du thiosemicarbazide et du 2-pyridinecarboxaldéhyde. Ces ligands ont été complexés avec des métaux de transition tels que le Cuivre, le Nickel, le Cobalt et le Manganèse.

La détermination structurale des ligands et complexes a été faite par différentes méthodes spectroscopiques telles que l'IR, la RMN  $^{13}\text{C}$ , RMN  $^1\text{H}$  et le DEPT-135°

**Mots clés** : Thiosemicarbazide ; 2,6-diacétylpyridine et 2-pyridinecarboxaldéhyde.