

# Université Assane Seck de Ziguinchor



UFR Sciences et Technologies

Département de Chimie



Mémoire de Master

Spécialité : Chimie du Solide et des Matériaux

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION SPECTROSCOPIQUE DE LIGANDS  
ORGANIQUE ET DE LEURS COMPLEXES AVEC LES MÉTAUX DE TRANSITION

Présenté par : M. Malick DIEDHIOU

Soutenu publiquement le 16 Décembre 2017 devant le jury composé de :

**Président**

Pr Magatte CAMARA

Enseignant - Chercheur, UASZ

**Rapporteur**

Dr Abdou MBAYE

Enseignant - Chercheur, UASZ

**Examineurs**

Dr Mbaye Diagne MBAYE

Enseignant - Chercheur, UASZ

Dr Insa BADIANE

Invité, UASZ

**Directeur de stage**

Dr Papa Aly GAYE

Enseignant - Chercheur, UASZ

*A mes parents*

*Je vous remercie du fond du cœur, Papa et Maman*

*pour votre amour et votre soutien indéfectible.*

*Ce mémoire me tient d'autant plus à cœur qu'il est pour vous.*

*A mes frères et mes sœurs, A toute ma famille, A tous mes amis*

*pour leur affection.*

## **Remerciements**

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux (LCPM) de l'Université Assane SECK de Ziguinchor, sous la direction de Dr. Papa Aly GAYE.

Je remercie d'abord l'UNIQUE et TOUT PUISSANT qui m'a permis de terminer mon cycle de master dans de bonnes conditions.

J'exprime toute ma profonde gratitude à l'égard du Dr. Papa Aly GAYE et Pr. Magatte CAMARA pour le sujet qui m'a été confié. Je tiens à leurs exprimer toute ma reconnaissance pour cette large contribution à ma formation.

Mes remerciements également au Docteur Mbaye Diagne MBAYE, à Monsieur Saibatou YAGUE et à Monsieur Mamoudou DIALLO pour leurs précieux conseils et encouragements. J'adresse tous mes remerciements au Professeur Abdoulaye GASSAMA, au Professeur Cherif BALDE, à Docteur Saïdou Nourou DIOP, à Docteur Abdou MBAYE, à Docteur Mamadou LO, à Docteure Anastasie MANGA, qui ont tous contribué à ma formation en chimie.

Je remercie vivement Dr. Abdou MBAYE, qui m'a fait l'honneur d'accepter de juger ce travail et d'en être rapporteur, je lui témoigne toute ma reconnaissance.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Yacouba KONTE pour l'aide apportée à la réalisation de ce travail.

Enfin, je ne saurais oublier tous les membres de l'équipe Chimie ; mes aînés doctorants, mes amis étudiants, techniciens, qui m'ont témoigné sympathie et gentillesse, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

# Table des matières

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>2</b>
<b>I.1- Les bases de schiff.....</b>	<b>2</b>
<b>I.2- Les métaux de transition .....</b>	<b>3</b>
<b>I.2.1- Propriétés physiques .....</b>	<b>4</b>
<b>I.2.2- Propriétés chimiques .....</b>	<b>4</b>
<b>I.2.3- Degrés d'oxydation .....</b>	<b>4</b>
<b>I.2.4- Nombre de coordinence .....</b>	<b>5</b>
<b>I.2.5- Configuration électrique.....</b>	<b>5</b>
<b>I.2.6- Rayon atomique et ionique .....</b>	<b>5</b>
<b>I.3- Les complexes bases de Schiff .....</b>	<b>6</b>
<b>I.3.1- Historique.....</b>	<b>6</b>
<b>I.3.2- Les différents types de complexes base de Schiff .....</b>	<b>6</b>
<b>I.3.2.1- Les complexes bases de Schiff symétriques .....</b>	<b>8</b>
<b>I.3.2.2- Les complexes bases de Schiff non symétrique .....</b>	<b>8</b>
<b>I.4- Applications des complexes bases de Schiff .....</b>	<b>10</b>
<b>Références.....</b>	<b>11</b>
<b>CHAPITRE II : TECHNIQUES GENERALES ET PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>13</b>
<b>II.1- Techniques générales .....</b>	<b>13</b>
<b>II.1.1- La spectroscopie .....</b>	<b>13</b>
<b>II.1.1.1- La spectroscopie infrarouge (I.R) .....</b>	<b>13</b>
<b>II.1.1.2- La spectroscopie RMN .....</b>	<b>14</b>
<b>II.1.1.3- Spectroscopie ultra violette (UV-visible).....</b>	<b>15</b>
<b>II.2- Partie expérimentale .....</b>	<b>16</b>
<b>II.2.1- Réactifs et solvants utilisés .....</b>	<b>16</b>
<b>II.2.2.1- Synthèse des ligands.....</b>	<b>17</b>
<b>II.2.2.2- Synthèse des complexes .....</b>	<b>17</b>
<b>Références.....</b>	<b>18</b>
<b>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS .....</b>	<b>19</b>
<b>III.1- Etude des ligands .....</b>	<b>19</b>
<b>III.1.1- Etude du ligand H<sub>1</sub>L .....</b>	<b>19</b>
<b>III.1.2- Etude du ligand H<sub>2</sub>L .....</b>	<b>22</b>
<b>III.2- Etude des complexes .....</b>	<b>25</b>
<b>III.2.1- Etude du complexe de chlorure de manganèse avec le ligand H<sub>1</sub>L .....</b>	<b>25</b>
<b>III.2.2- Etude du complexe de chlorure de cobalt avec le ligand H<sub>1</sub>L.....</b>	<b>26</b>
<b>III.2.3- Etude du complexe de chlorure de cuivre avec le ligand H<sub>2</sub>L.....</b>	<b>28</b>
<b>III.2.4- Etude structurale du complexe [(Zn<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].MeOH.....</b>	<b>31</b>

<b>Références.....</b>	<b>37</b>
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>38</b>

### Liste des tableaux

TABLEAU 1 : TABLEAU PERIODIQUE METTANT EN EVIDENCE LES ELEMENTS DE TRANSITION .....	3
<u>TABLEAU 2</u> : LES REACTIFS ET PRODUITS UTILISES.....	16
<u>TABLEAU 3</u> : BANDES DE VIBRATIONS CARACTERISTIQUES DU LIGAND (H <sub>1</sub> L).....	19
<u>TABLEAU 4</u> : BANDES DE VIBRATIONS CARACTERISTIQUES DU LIGAND (H <sub>2</sub> L).....	22
TABLEAU 5 : PRINCIPALES BANDES D'ABSORPTION I.R. DE Mn(II) SYNTHETISE. ....	25
<u>TABLEAU 6</u> : PRINCIPALES BANDES D'ABSORPTION I.R. DE Co(II) SYNTHETISE. ....	27
<u>TABLEAU 7</u> : PRINCIPALES BANDES D'ABSORPTION I.R. DE Cu(II) SYNTHETISE. ....	29
<u>TABLEAU 8</u> : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES ET CONDITIONS D'ENREGISTREMENT DU COMPOSE	31
TABLEAU 9 : ANGLES (°) ET DISTANCES (Å) DANS LA SPHERE DE COORDINATION DU ZINC .....	33
TABLEAU 10 : LES LIAISONS HYDROGENE DANS LES CHAINES .....	35
<u>TABLEAU 11</u> : LES LIAISONS HYDROGENE DANS LA STRUCTURE .....	36

## Liste des Figures

<u>FIGURE 1</u> : CONDUCTIVITE ELECTRIQUE .....	4
<u>FIGURE 2</u> : POLYEDRES DE COORDINATION DES IONS METAUX DE TRANSITION .....	5
<u>FIGURE 3</u> : QUELQUES EXEMPLES DE LIGANDS BASES DE SCHIFF <sup>[26, 27, 28]</sup> MONO-, POLYDENTATES .....	7
<u>FIGURE 4</u> : QUELQUES EXEMPLES DE COMPLEXES BASES DE SCHIFF MONO-, POLYNUCLEAIRES <sup>[29, 30, 31]</sup> .....	7
<u>FIGURE 5</u> : COMPLEXE DE NI, DECRIT PAR K.HUSSAIN, REDDY ET AL <sup>[32]</sup> .....	9
<u>FIGURE 6</u> : SCHEMA D'UN SPECTROMETRE A TRANSFORMEE DE FOURIER .....	14
<u>FIGURE 7</u> : PRINCIPE DE LA LOI DE BRAGG .....	16
<u>FIGURE 8</u> : SPECTRE I.R. DU LIGAND (H <sub>1</sub> L).....	20
<u>FIGURE 9</u> : SPECTRE RMN- <sup>1</sup> H GLOBAL DU LIGAND (H <sub>1</sub> L) .....	20
<u>FIGURE 10</u> : SPECTRE DE LA RMN DU CARBONE .....	21
<u>FIGURE 11</u> : SPECTRE DU DEPT 135.....	21
<u>FIGURE 12</u> : LIGAND H <sub>1</sub> L.....	22
<u>FIGURE 13</u> : SPECTRE I.R. DU LIGAND (H <sub>2</sub> L) .....	23
<u>FIGURE 14</u> : SPECTRE DE LA RMN- <sup>1</sup> H .....	23
<u>FIGURE 15</u> : SPECTRE DE LA RMN DU CARBONE .....	24
<u>FIGURE 16</u> : SPECTRE DU DEPT 135.....	24
<u>FIGURE 17</u> : LIGAND H <sub>2</sub> L.....	24
<u>FIGURE 18</u> : SPECTRE I.R. DU COMPLEXE DE MN(II).....	25
<u>FIGURE 19</u> : SPECTRE ELECTRONIQUE DU COMPLEXE DU MN(II).....	26
<u>FIGURE 20</u> : STRUCTURE DU COMPLEXE DE CU (II).....	26
<u>FIGURE 21</u> : SPECTRE I.R. DU COMPLEXE DU Co(II) .....	27
<u>FIGURE 22</u> : SPECTRE ELECTRONIQUE DU COMPLEXE DU Co(II).....	28
<u>FIGURE 23</u> : STRUCTURE DU COMPLEXE DE Co (II).....	28
<u>FIGURE 24</u> : SPECTRE I.R. DU COMPLEXE METALLIQUE DU CU(II).....	29
<u>FIGURE 25</u> : SPECTRE ELECTRONIQUE DU COMPLEXE DU CU(II).....	30
<u>FIGURE 26</u> : STRUCTURE DU COMPLEXE DE CU (II).....	30
<u>FIGURE 27</u> : REPRESENTATION ORTEP DU COMPOSE [Zn(II) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ].MeOH.....	32
<u>FIGURE 28</u> : L'ENVIRONNEMENT DE L'ION METALLIQUE DANS LE COMPLEXES .....	32
<u>FIGURE 29</u> : POLYEDRE DE COORDINATION DE L'ATOME DE ZINC DANS LE COMPOSE Zn(H <sub>2</sub> L) .....	33
<u>FIGURE 30</u> : MODE DE COORDINATION DU LIGAND H <sub>2</sub> L.....	33
<u>FIGURE 31</u> : LIAISONS HYDROGENE RELIANT LES MOLECULES FORMANT LA CHAINE A SUIVANT L'AXE A $\vec{a}$ .....	34
<u>FIGURE 32</u> : LIAISONS HYDROGENE RELIANT LES MOLECULES FORMANT LA CHAINE B SUIVANT L'AXE A .....	34

**FIGURE 33** : LIAISONS HYDROGENE RELIANT LES MOLECULES POUR FORMER LA COUCHE DANS LE PLAN (A, C) ... 35

**FIGURE 34** : ENCHAINEMENT DES COUCHES DANS LE COMPLEXE ..... 36

## Liste des schémas

<u>SCHEMA 1</u> : LA SEQUENCE REACTIONNELLE POUR LA SYNTHÈSE D'UNE BASE DE SCHIFF <sup>[3]</sup>	2
<u>SCHEMA 2</u> : SYNTHÈSE DE LA BASE DE SCHIFF LINEAIRE ALIPHATIQUE	2
<u>SCHEMA 3</u> : REACTION GENERALE DE LA FORMATION D'UN COMPLEXE BASE DE SCHIFF SYMETRIQUE	8
<u>SCHEMA 4</u> : MECANISME REACTIONNEL PRESENTANT LA PREPARATION DES COMPLEXES BASES DE SCHIFF NON SYMETRIQUES A PARTIR D'UN PONT NON SYMETRIQUE	9
<u>SCHEMA 5</u> : MECANISME REACTIONNEL PRESENTANT LA PREPARATION DES LIGANDS BASES DE SCHIFF <b>ERREUR !</b>	
<b>SIGNET NON DEFINI.</b>	



## Liste des abréviations et symboles

**Ar** : noyau aromatique

**UV** : Ultra-violet

**IR** : Infrarouge

**RMN** : Résonance magnétique nucléaire

**DRX** : Diffraction des rayons X

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

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

**Å** : Angstrom

**mol** : moles

**nm** : nanomètre

**ppm** : partie par million

# INTRODUCTION

La chimie des complexes a fait l'objet de plusieurs recherches ; parmi elles, la complexation des ions métalliques par des molécules organiques, base de Schiff. Ces ligands peuvent se présenter sous forme de différents types ayant des sites de coordination de nature variée et se définissent comme un ensemble de produits chimiques comportant un ou plusieurs groupements imines. Ils sont largement utilisés en médecine pour le traitement de plusieurs maladies et en industrie dans la lutte contre la corrosion<sup>[1]</sup>. Ils peuvent aussi avoir une vaste application dans le domaine du traitement des eaux grâce à leur grande capacité de complexation avec les métaux de transition notamment dans la récupération des métaux lourds dans les effluents nocifs industriels ou des éléments radioactifs dans les déchets nucléaires<sup>[2]</sup>.

Les travaux effectués dans ce mémoire sont centrés sur la synthèse de nouveaux ligands base de schiff et de leurs complexes avec les métaux de transition comme Cu(II), Zn(II), Mn(II) et Co(II).

Le premier chapitre porte sur les travaux bibliographiques effectués sur les bases de Schiff et leurs complexes étudiés.

Le second chapitre décrit la synthèse expérimentale des ligands et complexes de coordination.

Le troisième chapitre porte sur les principales méthodes de caractérisation notamment la spectroscopie (I.R., UV-Vis, RMN) et la diffraction des rayons X.

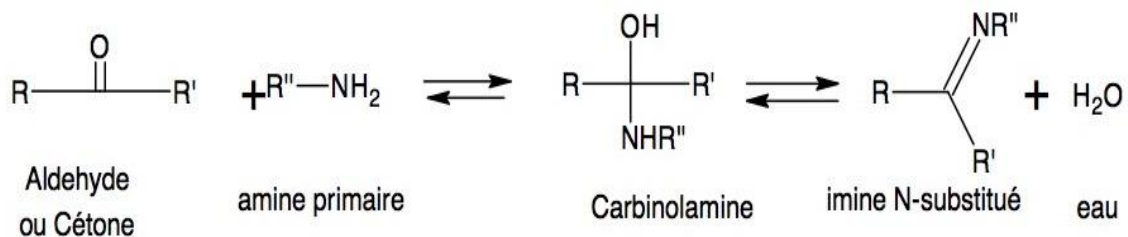
En fin, nous terminerons par une conclusion et des perspectives.

# CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

## I.1- Les bases de schiff

C'est en 1864 que la première synthèse des composés iminiques fut réalisée par Schiff <sup>[3]</sup>. C'est ainsi que ces composés ont pris ensuite son nom (bases de Schiff).

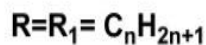
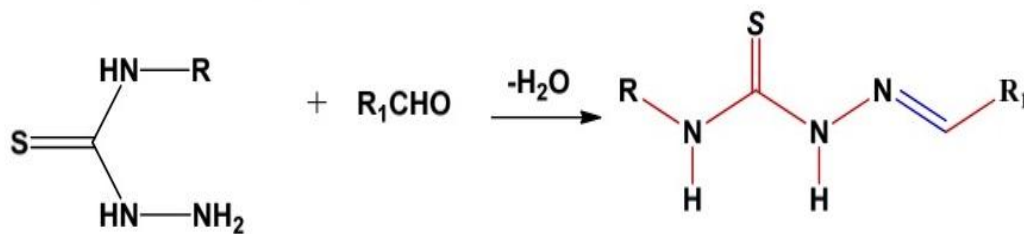
Une base de Schiff est définie comme étant le produit d'une réaction d'amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde. Elles sont de formule générale  $RR'C=NR''$  sachant que R peut être un groupe alkyle ou aryle. Egalement R' peut être un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou aryle. Quant à R'', il peut être soit de la série aliphatique ou de la série aromatique. Le produit obtenu suivant la réaction de condensation ci-dessous, renferme une fonction iminique.



**Schéma 1** : La séquence réactionnelle pour la synthèse d'une base de Schiff <sup>[3]</sup>

Les bases de Schiff qui contiennent le groupe aryle comme substituant sont considérées comme les plus stables <sup>[4]</sup> compte tenu d'une plus large délocalisation électronique sur la surface de la molécule. Ces dernières sont faciles à synthétiser. Quant aux bases de Schiff de la série aliphatique, elles sont relativement moins stables que les aromatiques.

Nous signalons que les thiosemicarbazones ont été aussi préparés par condensation des thiosemicarbazides substitués sur différents aldéhydes (**Schéma 2**) <sup>[5]</sup>.



**Schéma 2** : Synthèse de la base de Schiff linéaire aliphatique

## I.2- Les métaux de transition

On appelle métal de transition tout élément ayant une sous-couche électronique d incomplète ou qui donne naissance à un ou plusieurs cations ayant une sous-couche d incomplète c'est-à-dire du type  $ns^2(n-1)d^x$  avec  $x \leq 10$ . Ils ont été ainsi appelés parce qu'il semble assumer la transition entre les éléments à caractères métalliques très prononcés et les non-métaux. Ce sont des métaux et alliages qui possèdent des propriétés mécaniques, électriques et magnétiques remarquables utilisés dans la vie de tous les jours (fer, cuivre, zinc...). Dans le tableau périodique, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments [6].

**Tableau 1** : Tableau périodique mettant en évidence les éléments de transition

44,956	47,867	50,942	51,996	54,938	55,845	58,933	58,693	63,546	65,39
<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>
<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>
88,906	91,224	92,906	95,94	98,906	101,07	102,91	106,42	107,87	112,41
<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>
<b>39</b>	<b>40</b>	<b>41</b>	<b>42</b>	<b>43</b>	<b>44</b>	<b>45</b>	<b>46</b>	<b>47</b>	<b>48</b>
138,91	178,49	180,95	183,84	186,21	190,23	192,22	195,08	196,97	200,59
<b>La</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	<b>Hg</b>
<b>57</b>	<b>72</b>	<b>73</b>	<b>74</b>	<b>75</b>	<b>76</b>	<b>77</b>	<b>78</b>	<b>79</b>	<b>80</b>

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. Une autre caractéristique des métaux de transition est de former des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons, les ligands. Ceux-ci s'unissent aux métaux de transition par une 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.

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 donc chers (ex : or, argent, platine ...).

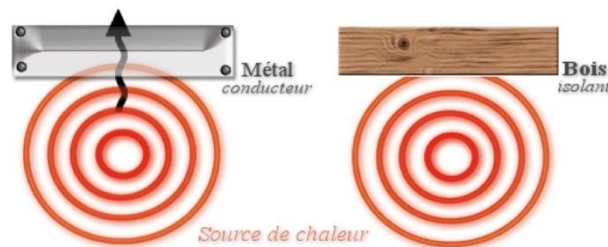
- Les métaux non-nobles, qui s'oxydent à l'air libre plus facilement que les métaux nobles (ex : fer, cuivre, nickel ...).

### I.2.1- Propriétés physiques

Tous les métaux du bloc *d* sont ductiles, brillants. Ils sont caractérisés par un éclat métallique argenté sauf le cuivre et l'or qui sont respectivement de couleur rouge-brun et jaune.

Ils sont malléables, c'est-à-dire qu'ils peuvent être réduits en feuilles par martelage ou passage dans un laminoir. L'élément le plus aisé à mettre en forme est l'or.

Ils sont bons conducteurs d'électricité et de chaleur ; les conductivités électriques et thermiques ainsi que les températures de fusion et les densités sont parmi les plus élevées de tous les métaux. Seul le mercure (Hg) est liquide à température ambiante.



**Figure 1** : Conductivité électrique

### I.2.2- Propriétés chimiques

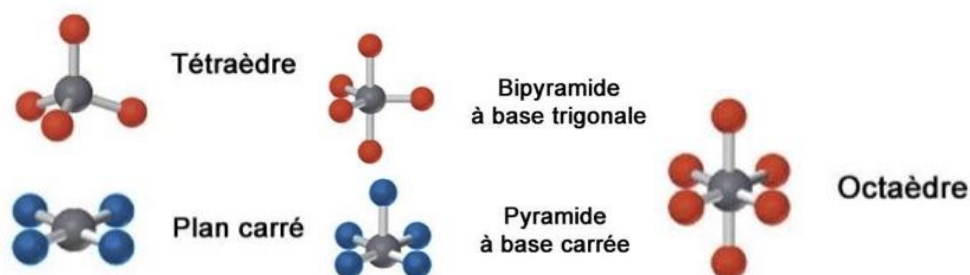
Excepté les éléments de la première colonne (Sc et Y), la plupart des métaux d'éléments *d* sont peu réactifs vis à vis de l'eau à température ordinaire. Au contact de l'atmosphère, ils se recouvrent d'une fine pellicule d'oxyde qui protège le métal d'attaque chimique dans les conditions standards. Notons que le fer à l'état métallique subit des phénomènes de corrosion si importants qu'ils conduisent à la destruction du métal pour former la rouille. 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.2.3- Degrés d'oxydation

La chimie des éléments *d* est largement gouvernée par la formation d'ions. Les métaux de transition étant dans leur grande majorité très électropositifs (l'électronégativité n'excède pas 2.5), ils forment facilement des complexes. Leur caractéristique la plus importante est la gamme étendue de leur degré d'oxydation. 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.2.4- Nombre de coordinence

On appelle liaison de coordination la mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons, en provenance d'une orbitale du ligand, avec 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. Une vaste gamme de coordinence (généralement de 2 à 9), les valeurs les plus fréquentes sont de 4, 5 et 6.



**Figure 2** : Polyèdres de coordination des ions métaux de transition

## I.2.5- Configuration électrique

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'énergie comparable. C'est le cas de plusieurs métaux au milieu et à droite du bloc  $d$ .

## I.2.6- Rayon atomique et ionique

Les rayons atomiques sont proches pour tous les éléments de transition. Ils augmentent d'une période à l'autre et ils diminuent faiblement le long d'une ligne (augmentation du  $Z_{\text{effectif}}$ ). Les rayons ioniques varient beaucoup avec la coordination (plus courts quand le nombre de voisins diminue), avec le degré d'oxydation (plus courts quand le degré d'oxydation augmente) et avec l'état de spin (plus longs dans les composés haut spin que dans les composés bas spin) <sup>[7]</sup>.

## I.3- Les complexes bases de Schiff

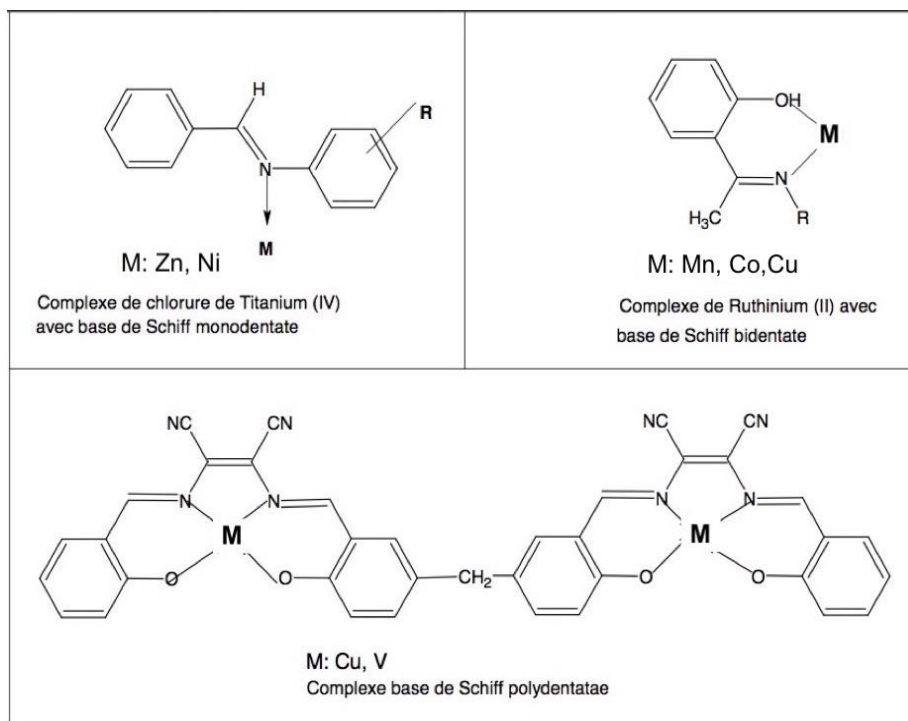
### I.3.1- Historique

Les complexes bases de Schiff sont connus depuis la moitié du dix-neuvième siècle<sup>[8]</sup> et même bien avant la préparation générale des ligands base de Schiff eux-mêmes<sup>[9]</sup>. 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<sup>[10]</sup>. Ettling<sup>[8]</sup> a isolé le produit cristallin vert-foncé de la réaction entre l'acétate de cuivre, du salicylaldehyde et l'ammoniaque. Schiff a préparé des complexes métalliques de salicylaldehyde avec des amines primaires<sup>[11]</sup>.

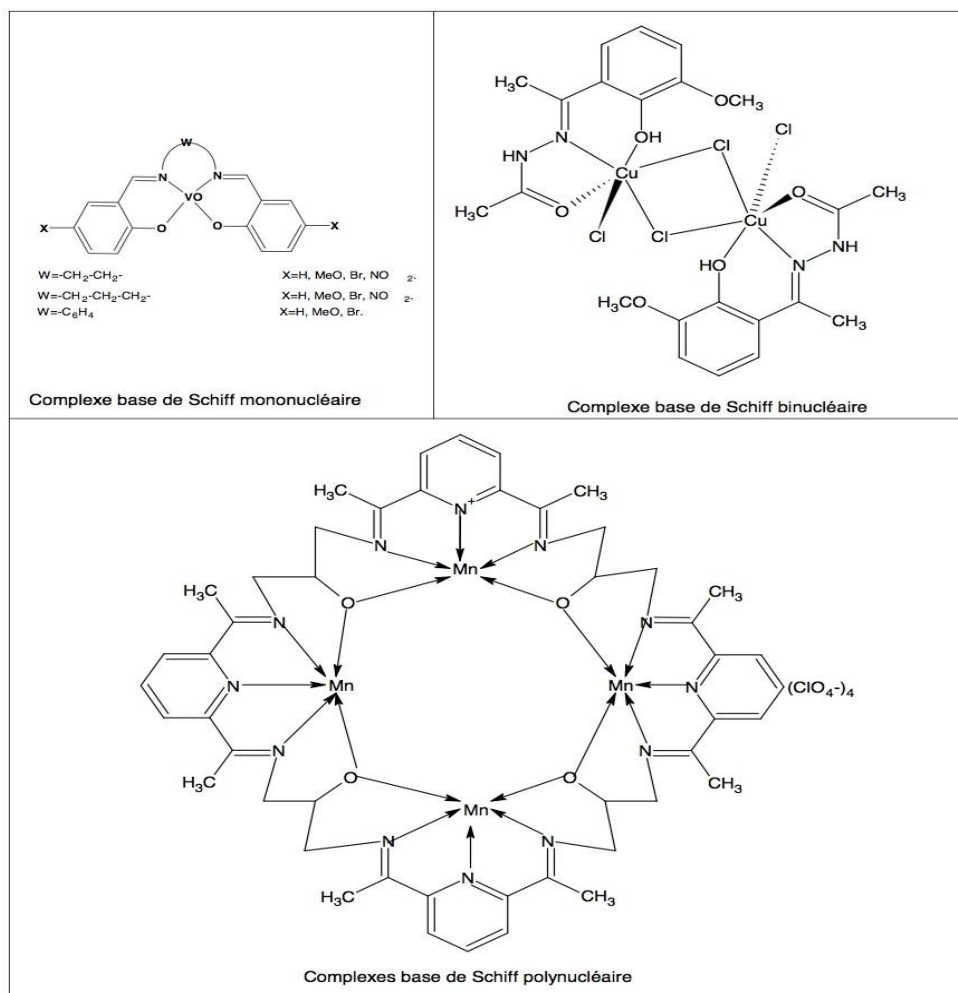
Plus tard, il<sup>[12]</sup> a préparé des complexes à partir de la condensation entre l'urée et le salicylaldehyde. Depline<sup>[13]</sup> a préparé des complexes en faisant réagir des acétates de métal, le salicylaldehyde et une amine primaire dans l'alcool avec une proportion 2/1. Cependant, il n'y avait aucune étude jusqu'au travail préparatif et systématique de Pfeiffer et al<sup>[14]</sup>. Ces derniers<sup>[15-24]</sup> ont rapporté une série de complexes base de Schiff dérivé à partir de salicylaldehyde différemment substitués. Dubsy et Sokol<sup>[25]</sup> ont isolé les complexes N-N-bis-salicylaldehyde éthylendiamine de Cu(II) et Ni(II) et donné leurs structures.

### I.3.2- Les différents types de complexes base 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 se sont focalisés essentiellement sur la complexation des ligands bases de Schiff avec les 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 3** 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 4**.



**Figure 3** : Quelques exemples de ligands bases de Schiff<sup>[26, 27, 28]</sup> mono-, polydentates



**Figure 4** : Quelques exemples de complexes bases de Schiff mono-, polynucléaires<sup>[29, 30, 31]</sup>

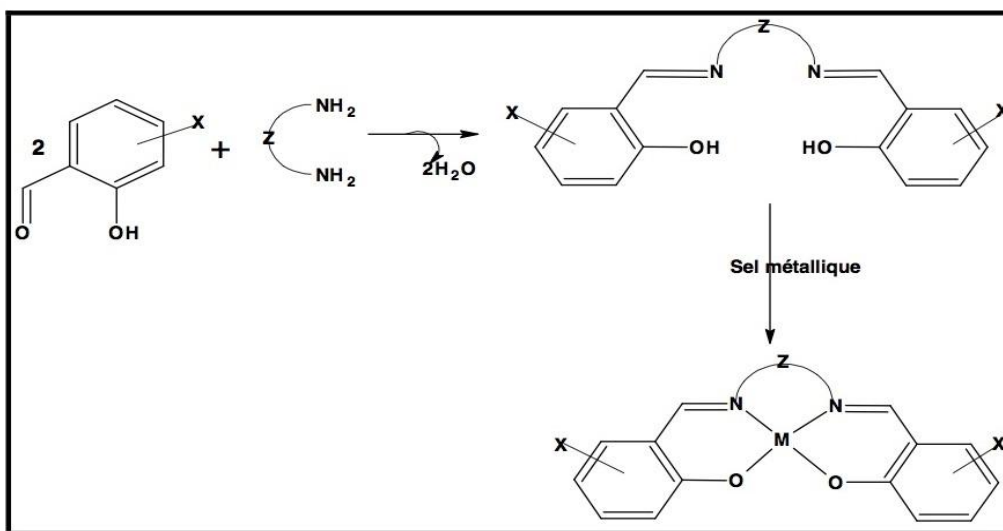


Dans ce contexte, on peut noter dans ces complexes un phénomène géométrique faisant d'eux des espèces symétriques ou non symétriques suivant leurs structures moléculaires. Alors, il devient ainsi possible de proposer les catégories de complexes suivantes :

- Les complexes symétriques.
- Les complexes non symétriques.

### I.3.2.1- Les complexes bases de Schiff symétriques

Les complexes symétriques sont essentiellement ceux qui sont obtenus par la condensation d'amines symétriques sur deux molécules identiques du composé carbonylé. A cet effet, on peut noter que les premières séries de complexes base de Schiff, décrits par Pffiefer et al<sup>[15-22]</sup>, présentent une sphère chélatante composée de quatre sites de coordination notées « NNOO ». Le développement de ce thème de recherche était tellement pertinent qu'il ait généré une énorme masse de travaux de recherche. Dans ce cas, des ligands diversement substitués à différents niveaux du ligand H<sub>2</sub>salen (schéma 3).

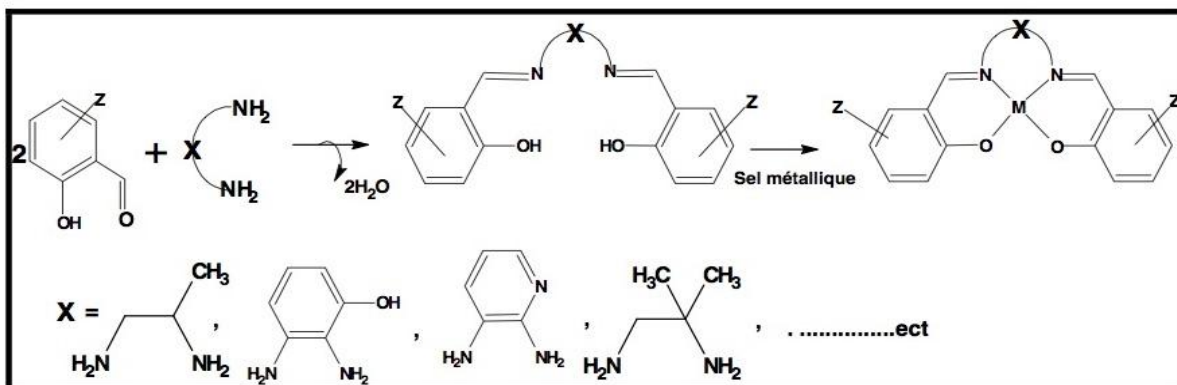


**Schéma 3** : Réaction générale de la formation d'un complexe base de Schiff symétrique

### I.3.2.2- Les complexes bases de Schiff non symétrique

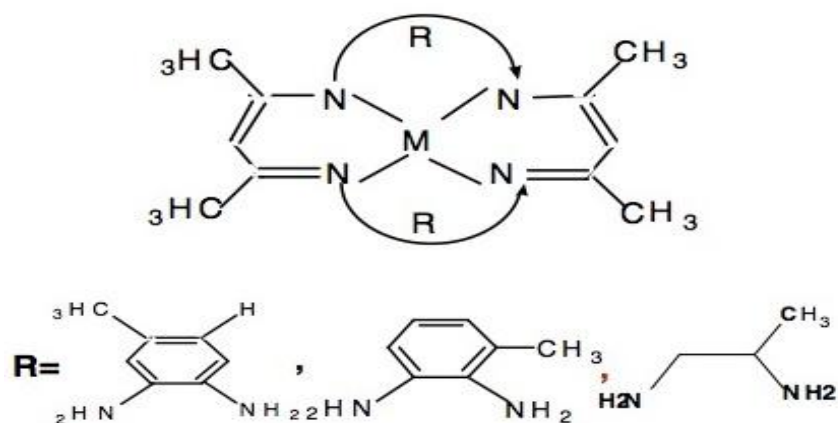
Les complexes bases de Schiff non symétriques ont attiré l'attention de nombreux chercheurs dans le monde au cours de ces dernières années et ce, à cause de leurs multiples applications dans plusieurs domaines (la biologie, l'analyse, la catalyse et l'électro-catalyse). Les complexes non symétriques comportent soit une seule liaison imine, soit deux liaisons imine différentes ou deux liaisons imine identiques provenant de deux synthons carbonylés différents. L'obtention de ces complexes non symétriques nécessite la synthèse de demi-unités complexes.

Ces complexes peuvent être synthétisés selon la réaction suivante :



**Schéma 4** : Mécanisme réactionnel présentant la préparation des complexes bases de Schiff non symétriques à partir d'un pont non symétrique

Concernant cette catégorie de composés, on peut citer les travaux réalisés par K.H.Reddy et al<sup>[32]</sup> via la synthèse d'une série de complexes macrocycliques de Ni(II) et Cu(II), en utilisant l'acétylacétone (acac) avec différentes diamines non symétriques comme 1,2-diaminotoluène ; 3,4-diaminotoluène et 1,2-diamino propane.



**Figure 5** : Complexe de Ni, décrit par K.Hussain, Reddy et al<sup>[32]</sup>

#### I.4- Applications des complexes bases de Schiff

La chimie des métaux a trouvé un grand nombre d'applications, grâce à l'immense potentiel des propriétés physico-chimiques des métaux de transition qui offrent 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 biologique (activité antifongique, antibactérienne)<sup>[33]</sup>.

Les études récentes ont montré que les complexes bases de Schiff de métaux de transition ont été utilisés comme catalyseurs efficaces dans les différents champs de synthèse et d'autres réactions. Les chimistes cherchent quelquefois à imiter l'efficacité et l'élégance des mécanismes biosynthétiques en imitant les réactions biologiques qui se produisent dans les systèmes vivants. Matsumoto et al.<sup>[34]</sup> ont utilisé les complexes Co(II), Mn (II) et Fe (II) avec le ligand base de Schiff, bis (salicylaldehyde) éthylènediimine (salen) comme catalyseur pour la synthèse de la carpanone par action de l'oxygène moléculaire sur le trans-2-(1-propenyl)-4,5-méthylénedioxyphenol. Genet et al.<sup>[35]</sup> ont rapporté l'utilisation de complexes de palladium chiraux avec les bases de Schiff dans la synthèse stéréosélective des acides aminées.

## Références

- [1]. E. Kwiatkowki, M. Kwiatkowski, A. Olechnowicz, S. Mrozinski, D. M. Ho et E. Deutsch, *Inorg. Chim. Acta*, 158, 37, **1989**.
- [2]. X. L. Wang, W. J. Shang, D. X. Wang, L. Wu et C. H. Tu, Caractérisation et applications des membranes de nanofiltration: *State of the art. Desalination*, 236, 316-326, **2009**.
- [3]. L. M. Greig, D. Philp, *Chem. Soc. Rev.*, 30, 287–302, **2001**.
- [4]. D. N. Robertson, *U. S. P.*, 2, 920-101, **1960**.
- [5]. G. Werber, F. Buccheri, M. Gentile et L. Librici, *J. Heterocyclic Chem.*, 14, 853, **1977**.
- [6]. M. Gerloch et EC. Constable; *Transition metal chemistry*, Editions VCH., Weinheim, New York, Tokyo, 211, **2000**.
- [7]. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, **2001**.
- [8]. C. Ettling, *Ann. Chem. Pharm.*, 35, 241, **1840**.
- [9]. H. Schiff, *Ann. Chem. Pharm. Suppl*, 3, 343, **1864**.
- [10]. F. Basolo et R. C. Johnson, 'Coordination Chemistry', *The Chemistry of Metal complexes*, Benjamin, 8, **1964**.
- [11]. H. Schiff, *Ann. Chem. Pharm.*, 150, 193, **1869**.
- [12]. H. Schiff, *Ann. Chem. Pharm.*, 150, 186, **1869**.
- [13]. M. Delepine, *Bull. Soc. Chim.*, 21, 943, **1899**.
- [14]. P. Pfeiffer, E. Buchholz, O. Baver et J. prakt, *Chem.*, 129, 163, **1931**.
- [15]. P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lubbe et T. Tsumaki, *Ann. Chem. Pharm.*, 503, 84, **1933**.
- [16]. P. Pfeiffer, H. Pfitzinger et J. prakt, *Chem.*, 145, 243, **1936**.
- [17]. P. Pfeiffer, T. Hesse, H. Pfitzinger, W. Scholl et H. Thielert, *J. prakt. Chem.*, 149, 217, **1937**.

- [18]. P. Pfeiffer et H. Thielert, *Chem. Ber.*, 71B, 119, **1938**.
- [19]. P. Pfeiffer, H. Thielert, H. Glaser et J. prakt, *Chem.*, 152, 145, **1939**.
- [20]. P. Pfeiffer, H. Krebs et J. Prakt, *Chem.*, 155, 77, **1940**.
- [21]. P. Pfeiffer et S. Saure, *Chem. Ber.*, 74B, 935, **1941**.
- [22]. P. Pfeiffer, W. Offerman, H. Werner et J. prakt, *Chem.*, 159, 313, **1942**.
- [23]. H. Thielert et P. Pfeiffer, *Chem. Ber.*, 71, 1399, **1938**.
- [24]. F. Zetzsche, H. Silbermann et G. Vieli, *helv. Chim. Acta.*, 8, 596, **1925**.
- [25]. J. V. Dubbsky, A. Sokol et Coll. Czech. *Chem. Commun.*, 3, 548, **1931**.
- [26]. J. A. G.-Vázquez, M. L.-Becerra, et J. R. Masaguer, *Transition metal Chemistry*, 8, 4, **1983**.
- [27]. P. Viswanathamurthi, R. Karvembu, V. Tharaneeswaran et K. Natarajan, *Chemical Science*, 117, 3, **2005**.
- [28]. M. J. MacLachlan, M. K. Park et L. K. Thompson, *Inorg. Chem.*, 35, 5492, **1996**.
- [29]. A. H. Kianfar et S. Mohebb. Jennifer, *J. Iran. Chem. Soc.*, Vol 4, No 2, 215-220, **2007**.
- [30]. O. Diouf, D. G. Sall, M. L. Gaye et A. Salam Sall, *C. R. Chimie.*, 10, 473-481, **2007**.
- [31]. D. E. Fenton, S. I. Kitchen et C. M. Spencer, *J. Chem. Soc., Dalton Tran.*, 685-689, **1988**.
- [32]. K. H. Reddey, M. Radha, K. K. Reddey et M. Raju, *polyhydron.*, vol 16, No 15, 2673-2679, **1997**.
- [33]. A. Trujillo, M. Fuentealba, D. Carrillo, C. Manzur, I. L. Doux-Rak, J.-R. Hamon et J.-Y. Saillard, *Inorg. Chem.*, 49, 2750-2764, **2010**.
- [34]. M. Matsumoto, K. Kuroda, *Tetrahedron Lett.*, 22, 4437-4440, **1981**.
- [35]. J. P. Genet, D. Ferroud, S. Juge et J. R. Montes, *Tetrahedron Lett.*, 27, 4573-4577, **1986**.

## CHAPITRE II : TECHNIQUES GENERALES ET PARTIE EXPERIMENTALE

### II.1- Techniques générales

Il existe de nombreuses techniques analytiques qui permettent de caractériser les matériaux. En fonction de ces techniques, il est possible d'avoir des informations sur la structure, la chimie ou la morphologie dans un échantillon et ce, à des échelles d'investigation différentes. Les techniques peuvent être classées en quatre catégories : <sup>[1]</sup>

- les techniques microscopiques (*morphologie, structure*) ;
- les techniques d'analyses chimiques et spectroscopiques (*composition chimique et liaisons chimiques*) ;
- les techniques de diffraction et d'imagerie (*morphologie et structure*) ;
- les techniques d'analyse thermique (*structure, composition chimique*).

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

#### II.1.1- La 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 défini par sa fréquence, sa longueur d'onde et son nombre d'onde <sup>[2]</sup>. Les méthodes spectroscopiques utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative de composés inorganiques et organiques sont basées sur l'émission et l'absorption des rayonnements UV- Visible et infrarouge par espèces atomique et moléculaire <sup>[3]</sup>.

##### II.1.1.1- La spectroscopie infrarouge (I.R)

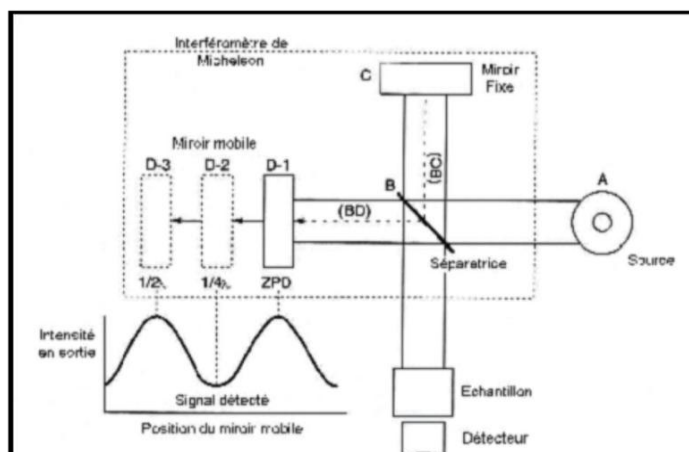
L'infrarouge est le domaine classique des molécules organiques donnant des informations sur les groupements fonctionnels présents dans une molécule. Les modes de vibration d'un groupement chimique dépendent fortement du reste de la molécule, chaque molécule produit un spectre d'absorption qui lui est caractéristique <sup>[4]</sup>. Le domaine qui représente le plus grand intérêt pour le chimiste est très limité et s'étend de 4000 à 660  $\text{cm}^{-1}$

<sup>1</sup>. Les molécules absorbent l'énergie de ces radiations en modifiant leurs énergies de vibration <sup>[5]</sup>.

#### Principe de la méthode

Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et l'intensité de lumière réfléchi ou transmise diminuera. Le domaine infrarouge entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  et 400  $\text{cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules <sup>[6]</sup>.

Les appareils modernes comme le spectromètre à transformé de Fourier (**figure 6**), sont basés sur un interféromètre de Michelson [5]. Les deux faisceaux sont recombinaés par deux miroirs qui les renvoient vers l'échantillon, mais un des deux miroirs est mobile et permet de créer une différence de marche entre les deux faisceaux. Quand les deux faisceaux se recombinaent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique [7].



**Figure 6** : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

### II.1.1.2- La spectroscopie 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 liquide et l'état solide 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 [8].

#### Principe

La spectroscopie RMN du proton est rapide et efficace afin de prouver de façon qualitative l'intégrité structurale d'un composé. Une analyse RMN-<sup>1</sup>H permet de vérifier la nature des branchements sur le polymère, si la qualité du spectre le permet. En intégrant les bouts de chaîne on peut éventuellement avoir une idée de la longueur du polymère en comparant le signal obtenu avec celui de protons intégré au monomère de base. La présence de ramification au sein du polymère peut aussi être discernable sur RMN puisque de nouveaux signaux non-désirés seront visibles parmi les signaux prévus. Vu la viscosité des polymères une fois en solution il peut devenir difficile de bien cerner toute l'information contenue dans un spectre RMN-<sup>1</sup>H d'un polymère. La concentration doit être soigneusement mesurée et un certain chauffage aide beaucoup la clarté des spectres et permet d'obtenir ceux-ci beaucoup plus rapidement.

### II.1.1.3- Spectroscopie ultra violette (UV-visible)

Un spectre ultra-violet est une courbe, précisant les variations d'absorption d'énergie d'une substance soumise au rayonnement ultraviolet :

Le tracé de cette courbe représente, en effet l'intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence.

La région UV du spectre s'étend de 10 à 400 nm, mais l'appareil usuel ne permet le tracé des spectres que pour des longueurs d'ondes supérieures à 190 nm [9].

#### Principe de la méthode

Les bandes d'absorption du matériau sont en quelque sorte sa signature spectrale et seul un polymère précis possèdera un spectre d'absorption qui lui est unique. L'intégrité structurale du polymère est vite confirmée via cette méthode simple. Une mauvaise conjugaison, par exemple causée par des défauts de structures ou encore une réticulation, est visible sur un spectre UV-vis par une modification des bandes d'absorption. La bande interdite optique peut être rapidement déterminée via son spectre UV-vis avec le seuil du début de son absorption. La longueur d'onde la moins énergétique absorbée devrait correspondre à la plus petite transition électronique possible, correspondant à la largeur de sa bande interdite.

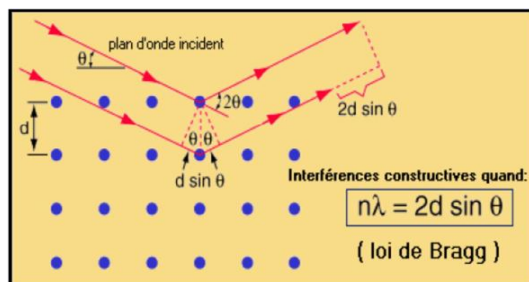
### II.1.2- Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation utilisant un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde de l'ordre de l'angström. Ce rayonnement est produit par le bombardement électronique d'une cible appelée anticathode (Cu, Mo, Fe, Co, Cr) dans une enceinte soumise à un vide très poussé. Le spectre des rayons X sortant du tube est formé par la superposition de deux types d'émissions : un fond continu de rayonnement polychromatique (rayonnement blanc) et un spectre de raies caractéristiques. Dans de nombreux cas, on utilise un monochromateur ou un filtre pour ne disposer que d'un rayonnement monochromatique. Ceci permet d'éviter les phénomènes de fluorescence [10].

#### Principe de la méthode

Le principe de la diffraction des rayons X est l'envoi d'un rayonnement électromagnétique sur un échantillon. Si la longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms) de l'échantillon, les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives, alors la diffraction aura lieu quand la diffusion est accompagnée d'interférences constructives où la condition de Bragg  $2d \sin(\theta) = n \cdot \lambda$  est vérifiée [11] (Figure 7). L'information fournie par la diffraction X est quasi nulle pour les gaz, limitée à la répartition des distances entre les objets diffractant pour les liquides et les amorphes, par contre, pour les cristaux, on peut retrouver la position précise des atomes dans le cristal.





**Figure 7** : Principe de la loi de Bragg

## II.2- Partie expérimentale

### II.2.1- Réactifs et solvants utilisés

Les spécifications des réactifs et solvants utilisés au cours de cette partie sont présentées dans le tableau 2<sup>[12-14]</sup>.

**Tableau 2** : Les réactifs et solvants utilisés

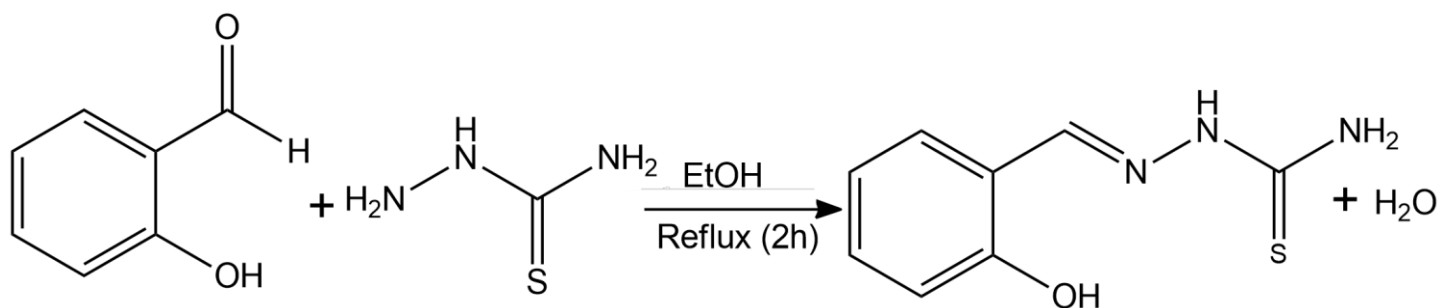
Réactifs et solvants		MM (g/mol)	T <sub>f</sub> (°C)	Densité	T <sub>eb</sub> (°C)
thiosemicarbazone	CH <sub>5</sub> N <sub>3</sub> S	91,15	180		
2-methoxybenzaldehyde	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	136,158		1,127	96
2-hydroxybenzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	122,128	76-78	1,15	
Chlorure de cuivre (II) dihydraté	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	170,488	110	1,07	598
Chlorure de zinc (II) dihydraté	ZnCl <sub>2</sub>	134,28	283-318	1,40	721- 732
Chlorure de manganèse (II) tétrahydraté	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	197,916	58	1,15	-
Chlorure de cobalt (II) octahydraté	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	237,944	86	1,25	-
Chlorure de nickel (II) octahydraté	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	237,704	1000	1,92	-
DMSO (99%)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	78,13	18,4	1,84	189
Éthanol (95 %)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,07	-	0,81	79
Méthanol (98 %)	CH <sub>3</sub> OH	32,04	-	0,79	65

## II.2.2- Mode opératoire

### II.2.2.1- Synthèse des ligands

Dans un ballon de 100 ml, est introduit un mélange de thiosemicarbazone (0,91g, 10 mmol) et 2-methoxybenzaldehyde (1,36g, 10 mmol) dans 20 ml d'éthanol. Le mélange (1 :1) a été porté à reflux pendant 2 heures (un précipité est obtenu). Après filtration à chaud de la solution, le précipité a été récupéré et séché à température ambiante et le filtrat est laissé en évaporation lente.

Nous avons procédé de la même manière pour la synthèse du ligand H<sub>2</sub>L mais cette fois, on a introduit un mélange de thiosemicarbazone (3,45g, 25 mmol) et 2-hydroxybenzaldehyde (3,05g, 25 mmol).



3,05g, 25 mmol

3,45g, 25 mmol

$m_{\text{exp}} = 3,36 \text{ g}$

R = 96%

### II.2.2.2- Synthèse des complexes

Dans un ballon de 100 ml muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant à reflux, nous avons introduit le ligand H<sub>1</sub>L (0,63g ; 3mmol) et le chlorure de cuire (CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) (0,24g ; 3mmol) dans 10 ml de méthanol. Le mélange réactionnel a été porté à reflux pendant 2 heures (un précipité est obtenu) et la solution a été filtrée à chaud puis le filtrat est laissé en évaporation lente pour l'obtention d'éventuelle cristaux. On a procédé de la même manière pour le chlorure de manganèse (MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O) (0,28g ; 3mmol) et chlorure de cobalt (CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) (0,33g ; 3mmol). La même procédure a été observée pour les complexes du ligand H<sub>2</sub>L (0,58g) avec le chlorure de cuire (CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) (0,24g ; 3mmol) et avec le chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>) (0,19g ; 3mmol).

## Références

- [1]. P. Bouaziz et R. Rollit, *l'analyse thermique : examen des processus chimiques Paris Gauthier Villais*, 2, **1972**.
- [2]. M. Chavanne, A. Jullien et G.J.Odermato, *Chimie organique expérimentale*, **1991**.
- [3]. S. Westholler, *Chimie analytique, D. Boeck University*, **1999**.
- [4]. Encyclopaedia Universalis, *Chimie analytique* **2004**.
- [5]. D. R. Browning, *Méthodes spectroscopiques, Ed Masson, Paris*, **2000**.
- [6]. Th. Fleisch, *la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, université de Montréal, Présentation dans le cadre du cours PHY 6560*, **2004**.
- [7]. F. Bouanaka, *thèse de magister en électronique, université mentouri Constantine*, **2008**.
- [8]. J. M<sup>c</sup> Murry, *Chimie organique, les grands principes, Paris*, **2000**.
- [9]. M. Chavanne, A. Jullien et G. J. Odermato, *Chimie organique expérimentale*, **1991**.
- [10]. J. N. Behera, Deanna M. D'Alessandro, Navid Soheilnia, et Jeffrey R. Long, *Chem. Mater*, 21, 1922–1926, **2009**.
- [11]. H. Liu, X. I. Du, P. Gao, J. Zhao, J. Fang et W. Shen, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322, 572–577, **2010**.
- [12]. Catalogue VWR International, *Merck.Produits chimiques et réactifs*, **2002**.
- [13]. Vogel's, *Text Book of Practical Organic Chemistry, Aromatic Compound*, 5, 893, **1964**.
- [14]. P. Arnaud, *Cours de chimie organique, Sciences Sup.Dunod*, 16, 530, **1997**.

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'objectif de ce mémoire est de synthétiser quatre ligands dans le but de les utiliser dans la complexation avec les métaux de transition. Le présent travail décrit la synthèse et la caractérisation des complexes de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ , dérivés de la condensation du thiosemicarbazone avec le 2-methoxybenzaldehyde et du thiosemicarbazone avec le 2-hydroxybenzaldehyde.

### III.1- Etude des ligands

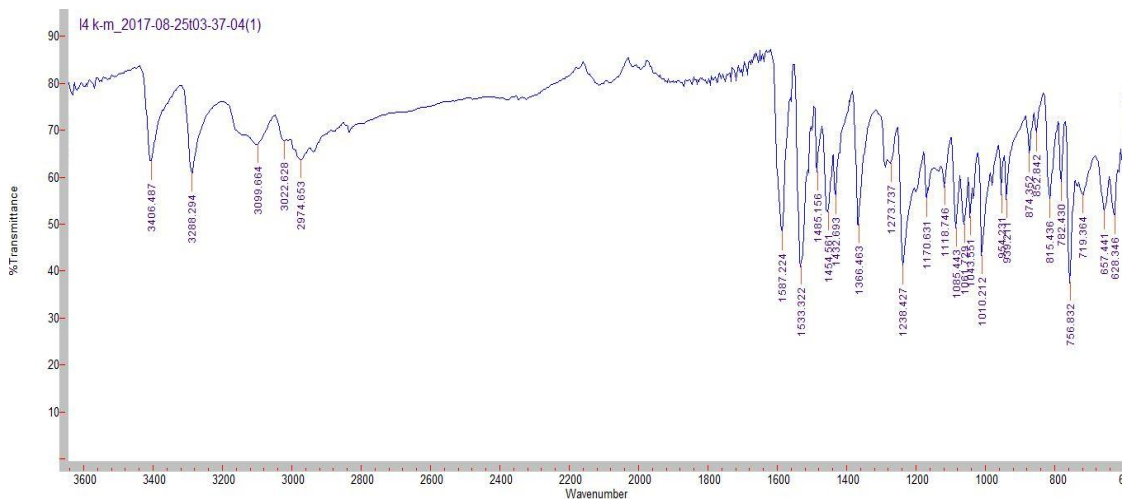
#### III.1.1- Etude du ligand $\text{H}_1\text{L}$

Le ligand  $\text{H}_1\text{L}$  a été identifié sur la base des analyses spectroscopiques I.R et RMN.

Le spectre infrarouge présente des absorptions au voisinage de  $3406\text{-}2974\text{ cm}^{-1}$  attribuées aux vibrations  $\nu_{\text{NH}}$ ,  $\nu_{\text{SH}}$  et  $\nu_{\text{NH}_2}$ . Les autres absorptions à  $1587$  et à  $1533\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations de valence  $\nu_{\text{C=N}}$  et  $\nu_{\text{C=C}}$  alors que l'absorption  $\nu_{\text{C=S}}$  apparaît à  $1170\text{ cm}^{-1}$ , comme le montre la **figure 8**. Les bandes d'absorption caractéristiques du ligand  $\text{H}_1\text{L}$  sont données dans le **tableau 3**.

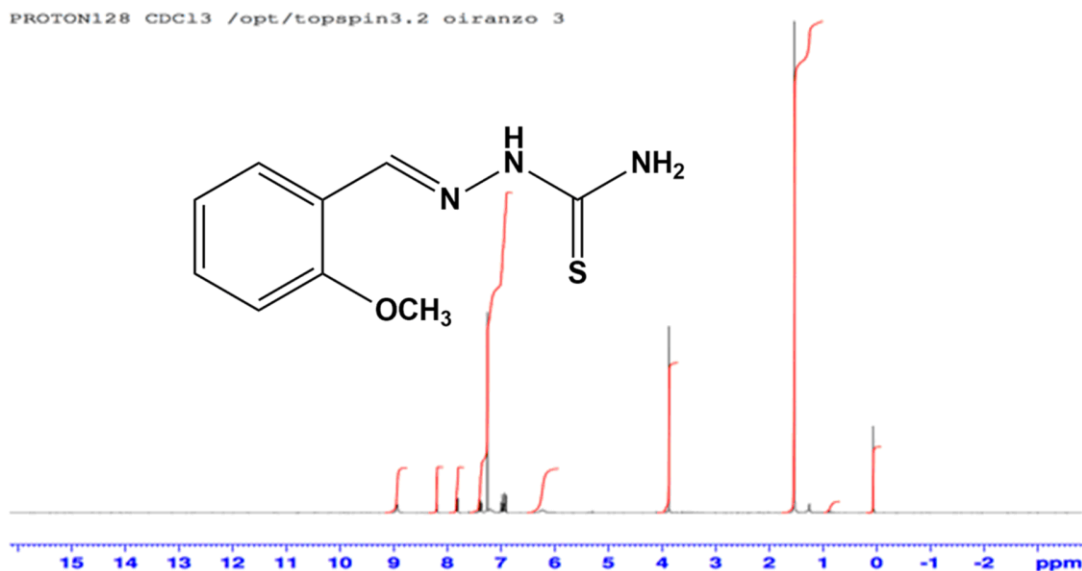
**Tableau 3** : Bandes de vibrations caractéristiques du Ligand ( $\text{H}_1\text{L}$ ).

Fonction	Bande d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité
$\nu_{\text{NH}}$	3406, 3288	Moyenne
$\nu_{\text{SH}}$	3288	Moyenne
$\nu_{\text{NH}_2}$	3099	Faible
$\nu_{\text{CHas}}$	2974	Faible
$\nu_{\text{C=N}}$	1587	Moyenne
$\nu_{\text{C=C}}$	1533	Forte
$\nu_{\text{C=S}}$	1170	Faible
$(\nu_{\text{C-N}}, \nu_{\text{C-O}})$	1366, 1273	Faible



**Figure 8 : Spectre I.R. du Ligand (H1L)**

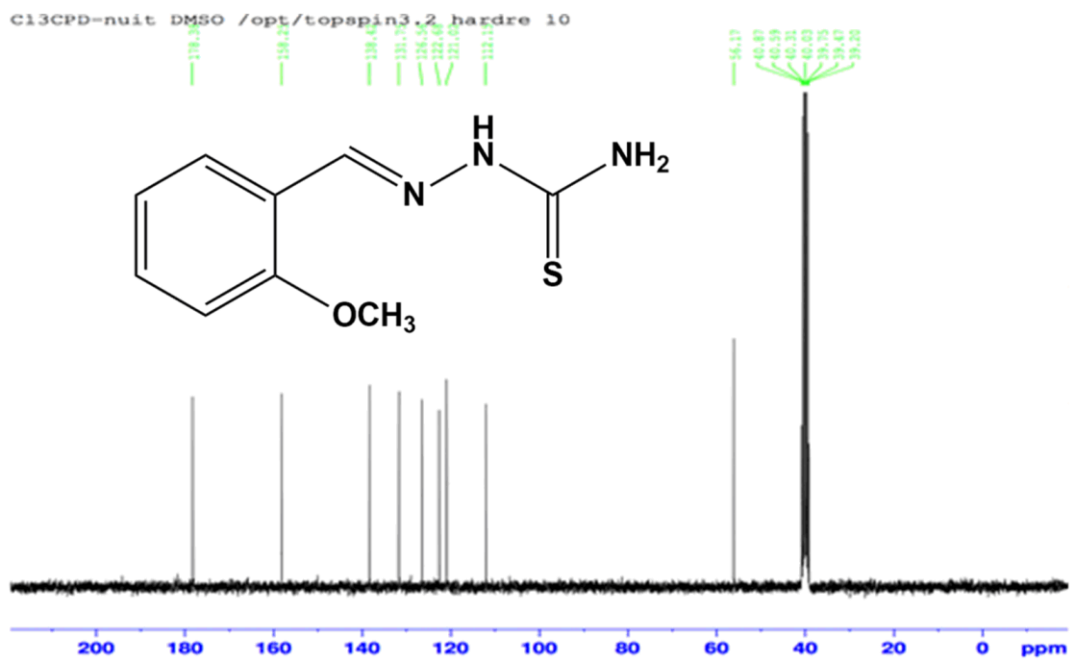
Le spectre RMN- $^1\text{H}$  présente les absorptions suivantes (solution dans DMSO). Les protons aromatiques du ligand apparaissent sous forme de multiplet entre 7,8 – 6,9 ppm et sous forme de singulet à 4 ppm pour le groupe méthyl. Le spectre montre aussi des singulets à 8,9 ppm. et 6,3 ppm respectivement caractéristiques du proton du groupe NH et celui du groupe  $\text{NH}_2$ , alors que le singulet à 8,2 ppm. est celui du groupement imine  $\text{CH}=\text{N}$ . ( $^1\text{H}$ -RMN (DMSO,  $\delta$ , ppm, 400 MHz): 8,9 (s, 1H, NH); 8,2 (s, 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ); 7,8-6,9 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ) ; 6,3 (s 2H,  $\text{NH}_2$ ) ; 4 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ )).



**Figure 9 : Spectre RMN- $^1\text{H}$  global du ligand (H<sub>1</sub>L)**

Le spectre de la RMN du carbone montre un carbone du groupement ( $\text{C}=\text{S}$ ) à 178,38 ppm, un carbone du groupement imine ( $\text{CH}=\text{N}$ ) à 138,42 ppm, un carbone du groupement méthoxy ( $\text{O}-\text{CH}_3$ ) à 56,17.

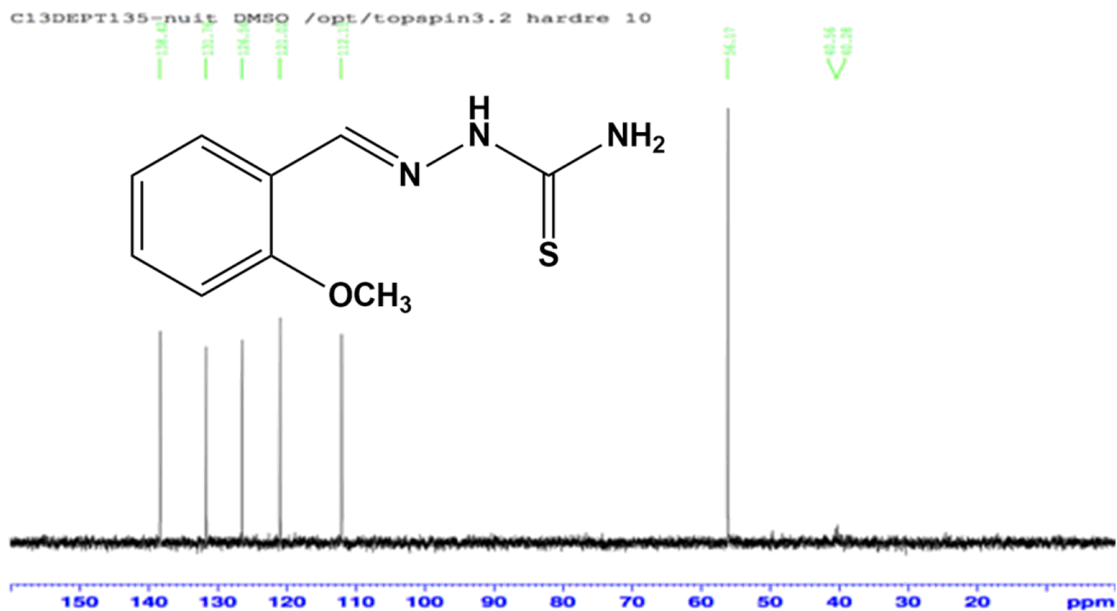
$^{13}\text{C}$ -NMR (DMSO,  $\delta$ , ppm, 400 MHz) : 178,38 ( $\text{C}=\text{S}$ ) ; 158,25 ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}-$ ) ; 138,42 ( $\text{CH}=\text{N}$ ) ; 131,75 - 126,56 - 121,02 - 112,15 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ) ; 122,68 ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{CH}=\text{N}$ ) et 56,17 ( $\text{O}-\text{CH}_3$ ).



**Figure 10** : Spectre de la RMN du carbone

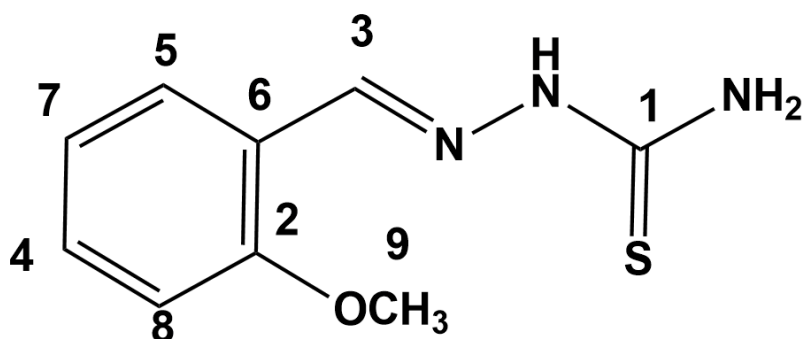
Nous allons exploiter le spectre du DEPT  $135^\circ$  pour déterminer la nature des carbones.

Dans le Dept  $135^\circ$ , les carbones quaternaires n'y figurent pas. Seuls figurent les atomes de carbones primaires ( $\text{CH}_3$ ), les carbones secondaires ( $\text{CH}_2$ ) et tertiaire ( $\text{CH}$ ). Le Dept  $135^\circ$  confirme donc la présence de trois carbones quaternaires (C1, C2 et C6).



**Figure 11** : Spectre du DEPT 135

Les différentes méthodes IR et RMN nous ont permis de proposer la structure suivante (**figure 12**).



**Figure 12** : Ligand H<sub>1</sub>L

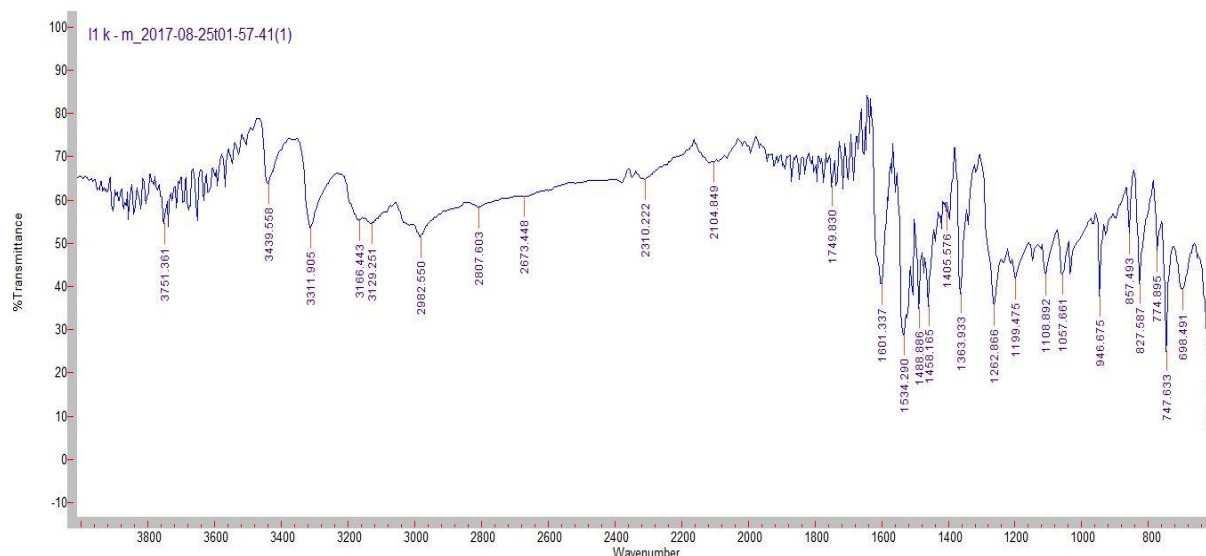
### III.1.2- Etude du ligand H<sub>2</sub>L

De même le ligand H<sub>2</sub>L a été identifié sur la base des analyses spectroscopiques I.R et RMN.

Le spectre infrarouge présente des absorptions au voisinage de 3439-2982 cm<sup>-1</sup> attribuées aux vibrations  $\nu_{\text{NH}_2}$ ,  $\nu_{\text{OH}}$ ,  $\nu_{\text{NH}}$  et  $\nu_{\text{CHas}}$  aromatique. Les autres absorptions à 1601 et à 1534 cm<sup>-1</sup> sont attribuées respectivement aux vibrations de valence  $\nu_{\text{C=N}}$  et  $\nu_{\text{C=C}}$ . On remarque que l'absorption  $\nu_{\text{C-O}}$  apparaît à 1262 cm<sup>-1</sup> plutôt qu'au voisinage habituel 1350 cm<sup>-1</sup> comme le montre la **figure 13**. Les bandes d'absorption caractéristiques du ligand H<sub>2</sub>L sont données dans le **tableau 4**.

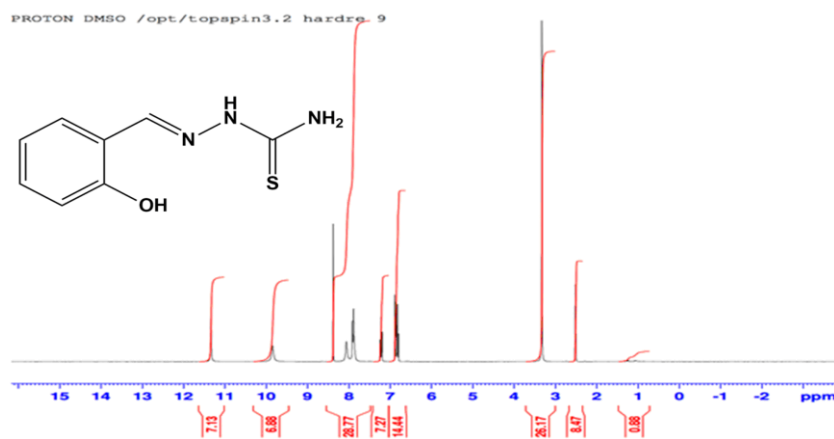
**Tableau 4** : Bandes de vibrations caractéristiques du Ligand (H<sub>2</sub>L).

Fonction	Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
$\nu_{\text{OH}}$	3439	Moyenne
$\nu_{\text{NH}}$	3311	Faible
$\nu_{\text{NH}_2}$	3166 ; 3129	Faible
$\nu_{\text{CHas}}$	2982	Faible
$\nu_{\text{C=N}}$	1601	Moyenne
( $\nu_{\text{C-N}}$ , $\nu_{\text{C-O}}$ )	1363, 1262	Faible



**Figure 13** : Spectre I.R. du Ligand (H<sub>2</sub>L)

Le spectre RMN-<sup>1</sup>H présente les absorptions suivantes (solution dans DMSO). Les protons aromatiques du ligand apparaissent sous forme de multiplet entre 8,2-7,2 ppm et celui du groupe CH=N sous forme de singulet à 8,4 ppm. Le spectre montre aussi des singulets à 9,8 ppm et 6,8 ppm désignés respectivement pour le proton du groupement NH et ceux du groupement NH<sub>2</sub>, alors que le singulet à 11,3 ppm est du proton hydroxyle. Les valeurs peuvent être comparées avec celles de la littérature dont le proton hydroxyle du 2-hydroxybenzaldehyde sort à 12.05 ppm [1, 2]. Cette différence de déplacement est dû à la formation de liaison hydrogène intramoléculaire. (RMN-<sup>1</sup>H (DMSO, δ, ppm, 400 MHz): 11,3 (s, 1H, OH) ; 9,8 (s, 1H, NH) ; 8,4 (s, 1H, CH=N); 8,2-7,2 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>) ; 6,8 (s 2H, NH<sub>2</sub>)).

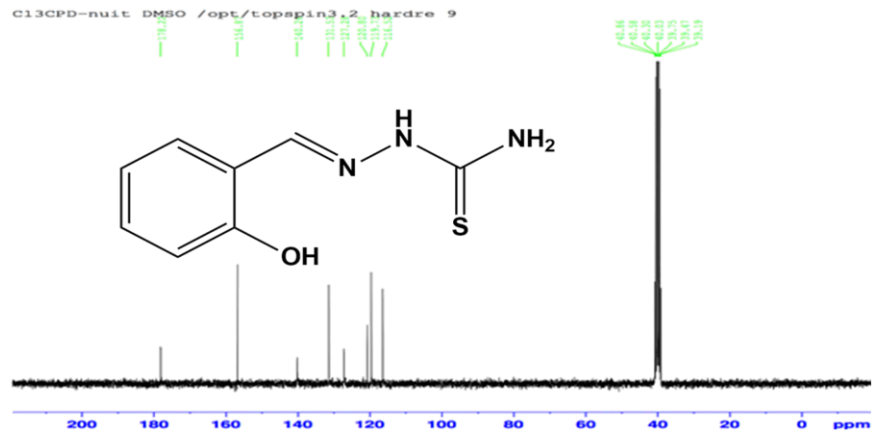


**Figure 14** : Spectre de la RMN-<sup>1</sup>H

Le spectre de la RMN du carbone montre à 178,22 ppm un carbone du groupement (C=S), à 138,42 ppm un carbone groupement imine (CH=N) et les autres carbones sont du cycle aromatique.

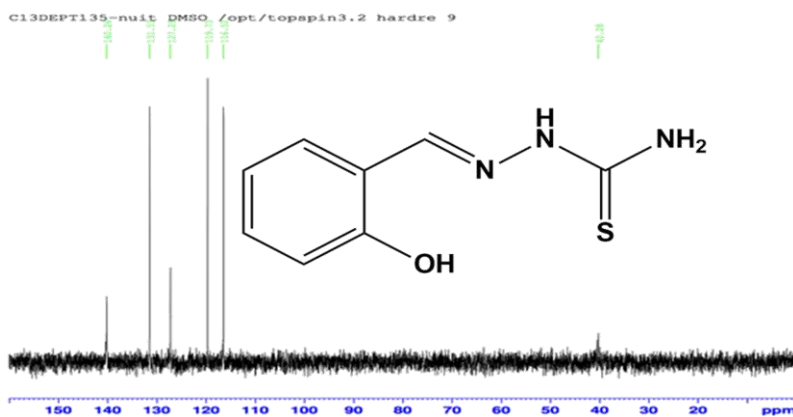
<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, δ, ppm, 400 MHz) : 178,22 (C=S) ; 156,87 (C<sub>Ar</sub>-OH) ; 140,26 (CH=N) ; 131,53 - 127,26 - 119,73 - 116,52 (CH<sub>Ar</sub>) et 120,80 (C<sub>Ar</sub>-CH=).





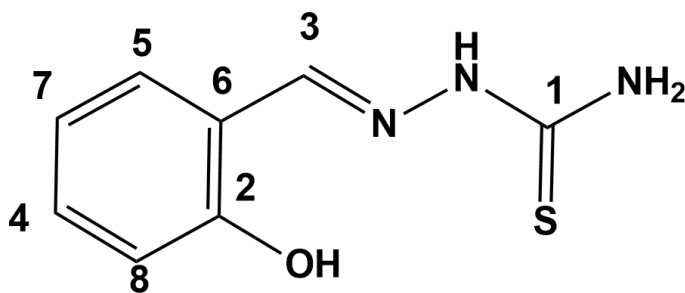
**Figure 15** : Spectre de la RMN du carbone

Le spectre du DEPT  $135^\circ$  détermine la nature des carbones. L'absence des pics à (178,22 ; 156,87 et 120,80 ppm.) confirme la présence de trois atomes de carbone quaternaires (C1, C2 et C6) dans le ligand.



**Figure 16** : Spectre du DEPT 135

Les différentes méthodes IR et RMN nous ont permis de proposer la structure suivante (**figure 17**).



**Figure 17** : Ligand  $\text{H}_2\text{L}$

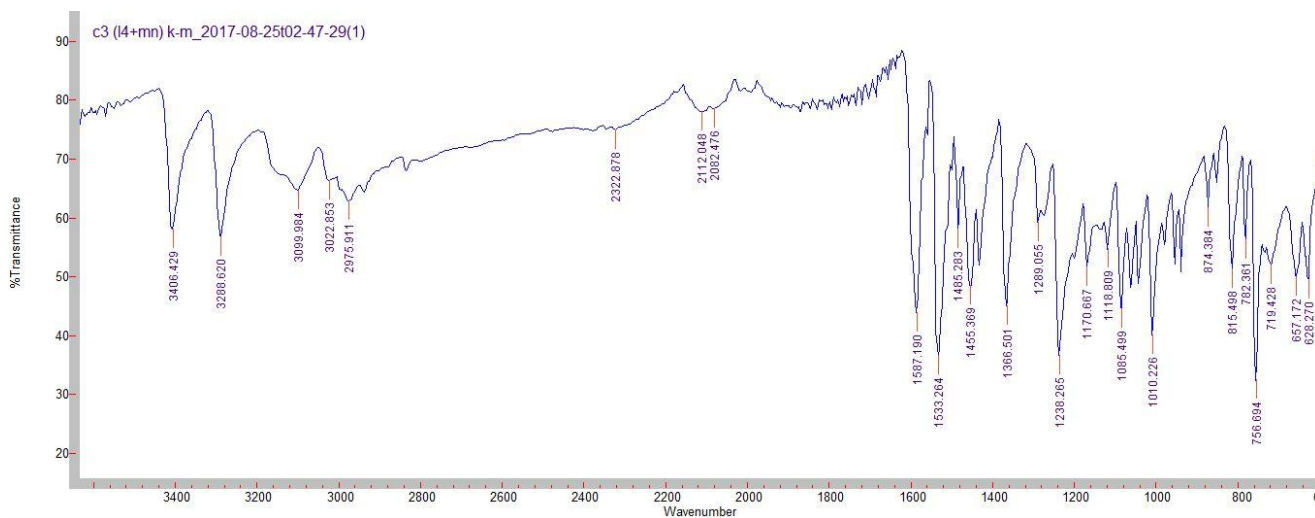
## III.2- Etude des complexes

### III.2.1- Etude du complexe de chlorure de manganèse avec le ligand H<sub>1</sub>L

Le spectre infrarouge présente des absorptions au voisinage de 3406-2975 cm<sup>-1</sup> attribuées aux ( $\nu_{\text{NH}}$ ,  $\nu_{\text{SH}}$  et  $\nu_{\text{NH}_2}$ ). Les autres absorptions à 1587, à 1533 et à 1170 cm<sup>-1</sup> sont attribuées respectivement aux  $\nu_{\text{C=N}}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$  et  $\nu_{\text{C=S}}$ , comme le montre la **figure 18**. Les bandes d'absorption caractéristiques du complexe sont données dans le **tableau 5**.

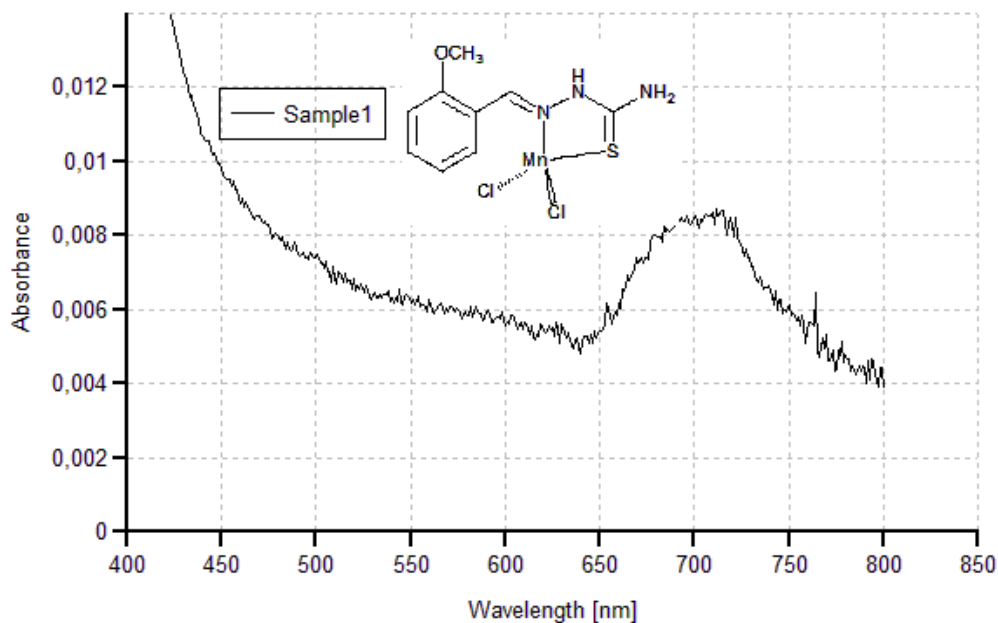
**Tableau 5** : Principales bandes d'absorption I.R.

Fonction	Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
$\nu_{\text{NH}}$	3406	Moyenne
$\nu_{\text{SH}}$	3288	Moyenne
$\nu_{\text{NH}_2}$	3099	Moyenne
$\nu_{\text{CHas}}$	2975	Faible
$\nu_{\text{C=N}}$	1587	Forte
$\nu_{\text{C=C}}$	1533	Forte
$\nu_{\text{C=S}}$	1170	Faible
( $\nu_{\text{C-N}}$ , $\nu_{\text{C-O}}$ )	1366, 1238	Moyenne



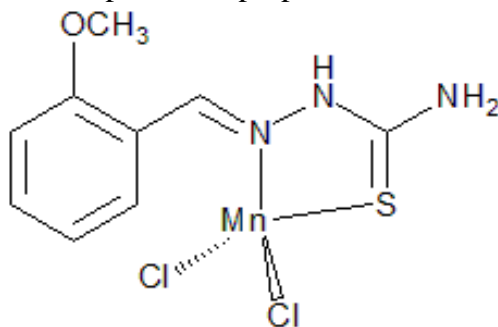
**Figure 18** : Spectre I.R. du complexe de Mn(II)

Le spectre d'absorption UV-visible du complexe de manganèse (figure 19) pris dans le DMF présente dans la région visible à 720 nm une bande large due à la transition d-d. Cette absorption est caractéristique d'un ion de manganèse (II) dans un environnement tétraédrique<sup>[3]</sup>.



**Figure 19** : Spectre électronique du complexe du Mn(II)

Les différentes méthodes IR et UV nous ont permis de proposer la structure suivante (**figure 20**).



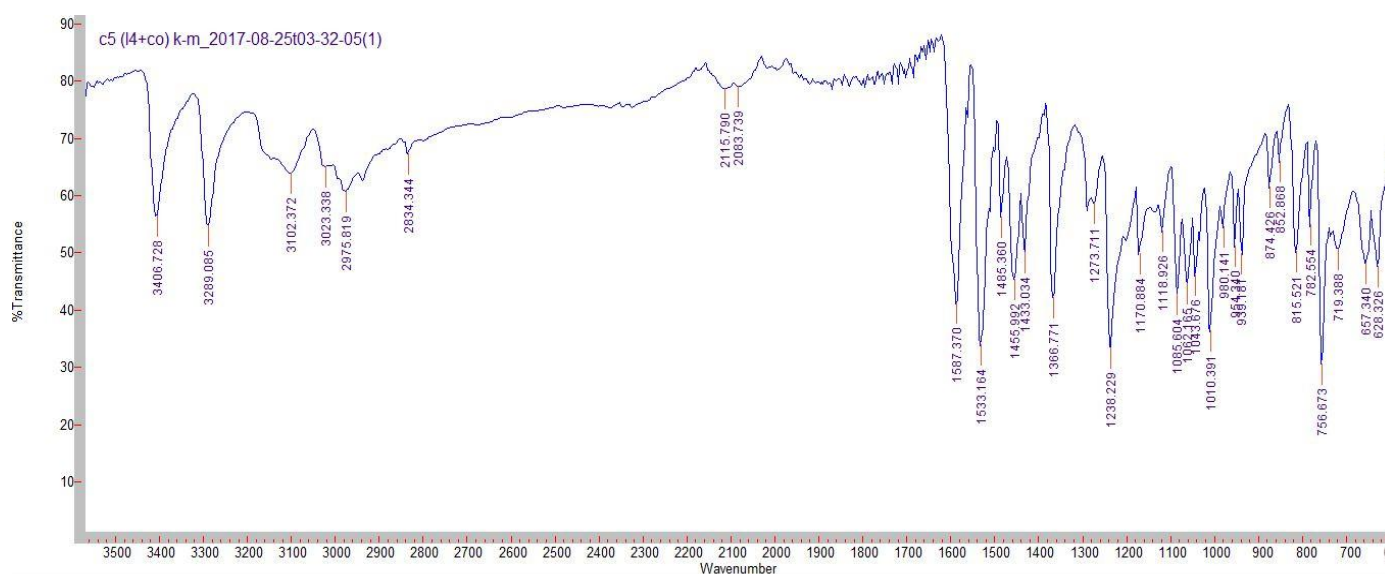
**Figure 20** : Structure du complexe de Cu (II)

### III.2.2- Etude du complexe de chlorure de cobalt avec le ligand H<sub>1</sub>L

Le spectre infrarouge présente des absorptions au voisinage de 3406-2975 cm<sup>-1</sup> attribuées aux ( $\nu_{\text{NH}}$ ,  $\nu_{\text{SH}}$  et  $\nu_{\text{NH}_2}$ ). Les autres absorptions à 1587, à 1455 et à 1170 cm<sup>-1</sup> sont attribuées respectivement aux  $\nu_{\text{C=N}}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$  et  $\nu_{\text{C=S}}$ , comme le montre la **figure 21**. Les bandes d'absorption caractéristiques à ces vibrations sont données dans le **tableau 6**.

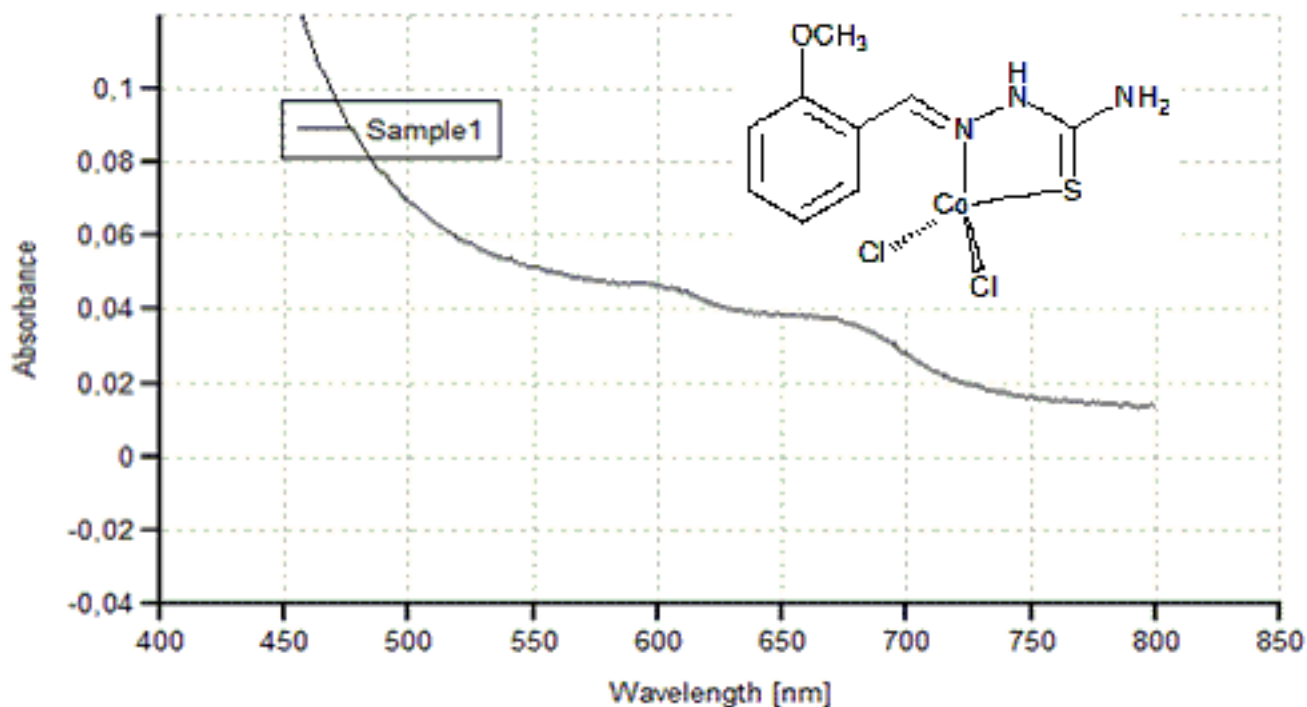
**Tableau 6** : Principales bandes d'absorption I.R. de Co(II) synthétisé.

Fonction	Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
$\nu_{\text{NH}}$	3406	Moyenne
$\nu_{\text{SH}}$	3289	Moyenne
$\nu_{\text{NH}_2}$	3102	Moyenne
$\nu_{\text{CHas}}$	2975	Faible
$\nu_{\text{C=N}}$	1587	Forte
$\nu_{\text{C=C}}$	1455	Moyenne
$\nu_{\text{C=S}}$	1170	Faible
( $\nu_{\text{C-N}}$ , $\nu_{\text{C-O}}$ )	1366, 1238	Moyenne



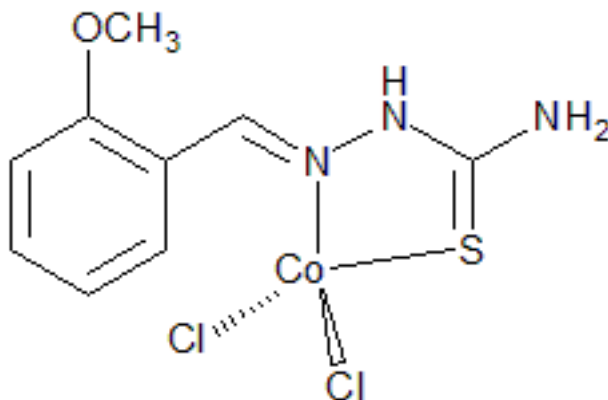
**Figure 21** : Spectre I.R. du complexe de Co

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (400-10 nm environ) et du visible (800-400 nm). Ainsi le spectre UV-visible du complexe de cobalt présenté à la (**figure 22**) révèle une absorption centrée à 675 nm attribuée à la transition d-d. Cette absorption est caractéristique d'un ion cobalt (II) de géométrie tétraédrique.



**Figure 22 :** Spectre électronique du complexe du Co(II)

Les différentes méthodes IR et UV nous ont permis de proposer la structure suivante (**figure 23**).



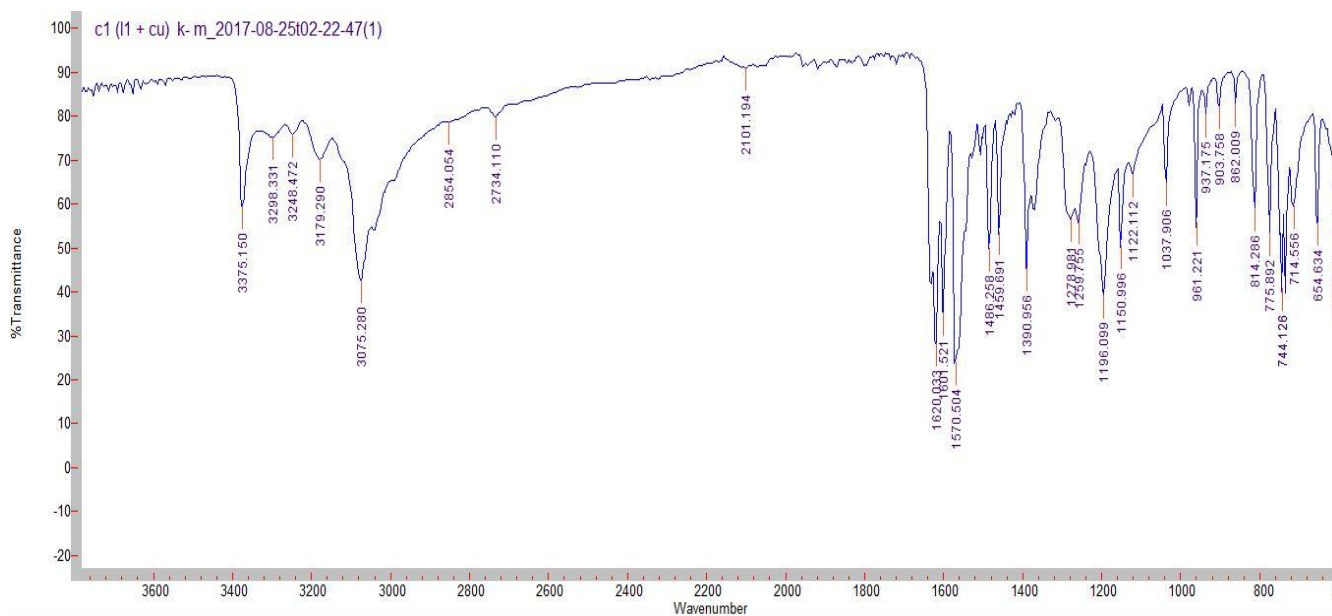
**Figure 23 :** Structure du complexe de Co (II)

### III.2.3- Etude du complexe de chlorure de cuivre avec le ligand H<sub>2</sub>L

Le spectre infrarouge du complexe présente des absorptions au voisinage de  $3375\text{-}2734\text{ cm}^{-1}$  attribuées aux ( $\nu_{\text{NH}}$ ,  $\nu_{\text{SH}}$  et  $\nu_{\text{NH}_2}$ ). Les autres absorptions à  $1620$ , à  $1570$  et à  $1196\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux  $\nu_{\text{C=N}}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$  et  $\nu_{\text{C=S}}$ , comme le montre la **figure 24**. Les bandes d'absorption caractéristiques de ce composé sont données dans le **tableau 7**.

**Tableau 7** : Principales bandes d'absorption I.R. de Cu(II) synthétisé.

Fonction	Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
$\nu_{\text{NH}}$	3375	Moyenne
$\nu_{\text{SH}}$	3179	Faible
$\nu_{\text{NH}_2}$	3075	Moyenne
$\nu_{\text{CHas}}$	2734	Moyenne
$\nu_{\text{C=N}}$	1620	Forte
$\nu_{\text{C=C}}$	1570	Forte
$\nu_{\text{C=S}}$	1196	Faible
( $\nu_{\text{C-N}}$ , $\nu_{\text{C-O}}$ )	1390, 1278	Moyenne

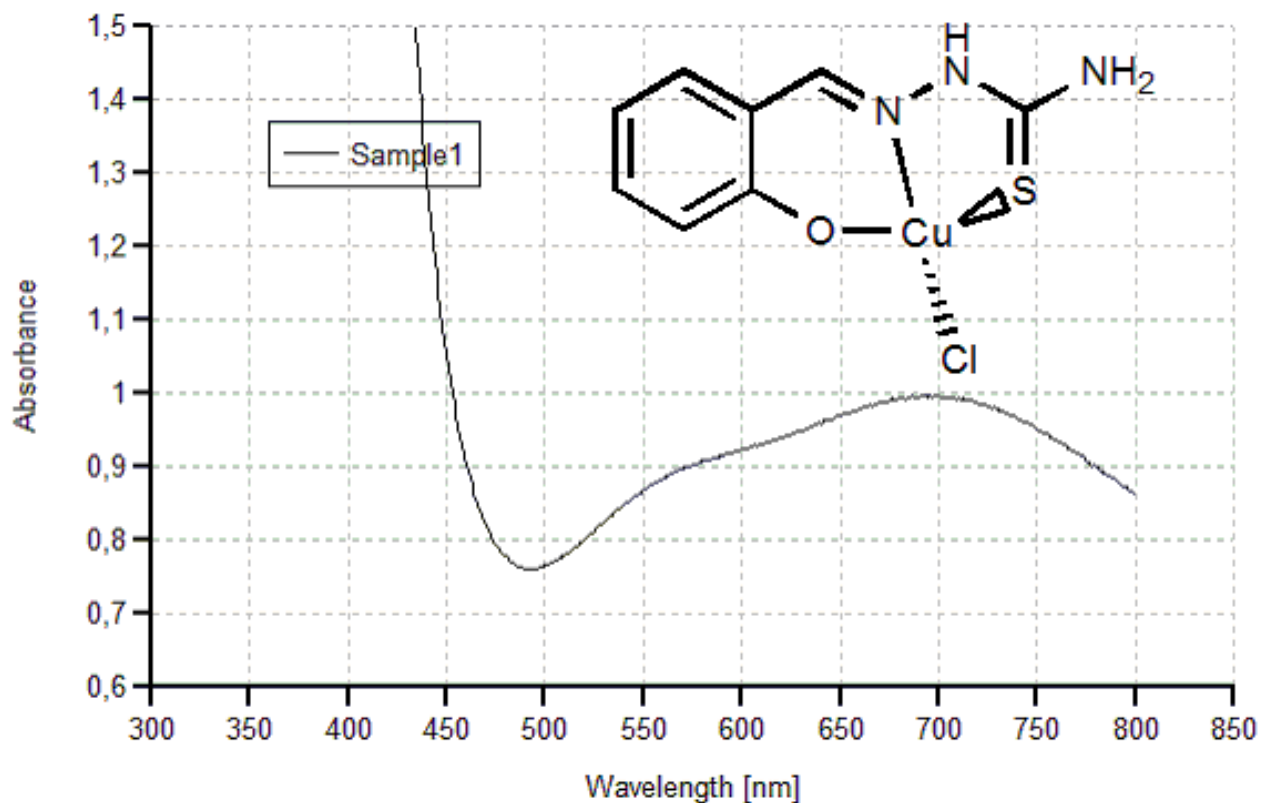


**Figure 24** : Spectre I.R. du complexe métallique du Cu(II)

Dans les complexes des métaux de transition, on assiste sous l'effet du champ cristallin à une levée de dégénérescence des orbitales d.

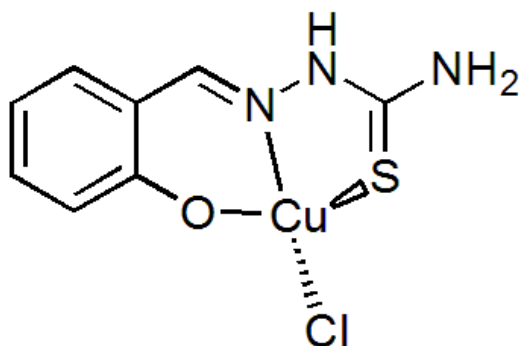
En général, ces complexes sont colorés. Les absorptions dans le visible sont le plus souvent dues à une transition d'un électron d'une orbitale d peuplée à une orbitale d vide. On parle de transition d-d. Les différences

d'énergie entre les orbitales d qui interviennent dans ces transitions d-d, dépendent du métal, de son degré d'oxydation, de la géométrie de coordination et de la nature du ligand. Ainsi le spectre d'absorption UV-visible du complexe de cuivre, a été pris dans le diméthylformamide (DMF). Elle présente une absorption large centrée à 690 nm qui est caractéristique à la transition <sup>[4]</sup> d-d d'un ion cuivrique tétracoordiné avec une géométrie tétraédrique, ce qui est illustré sur la **figure 25**.



**Figure 25** : Spectre électronique du complexe du Cu(II)

Les différentes méthodes IR et UV nous ont permis de proposer la structure suivante (**figure 26**).



**Figure 26** : Structure du complexe de Cu (II)

### III.2.4- Etude structurale du complexe [(Zn<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).MeOH

Les cristaux du composé ont été analysés au moyen d'un diffractomètre "four-circle diffractometer (Super Nover, Dual, Cu at zéro, Atlas)" au Service Commun de Diffraction X, Institut Jean Bariol, Université Lorraine, Nancy. Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logiciel : CrysAlisPro 1.171.38.43 (Rigaker Oxford Diffraction, 2015).

La structure cristalline de ce composé (**Figure 27**) a été résolue par la méthode directe<sup>[5]</sup> puis affinée à l'aide du logiciel SHELXL97<sup>[6]</sup>. Tous les atomes lourds ont été affinés avec des paramètres de déplacement atomiques anisotropes.

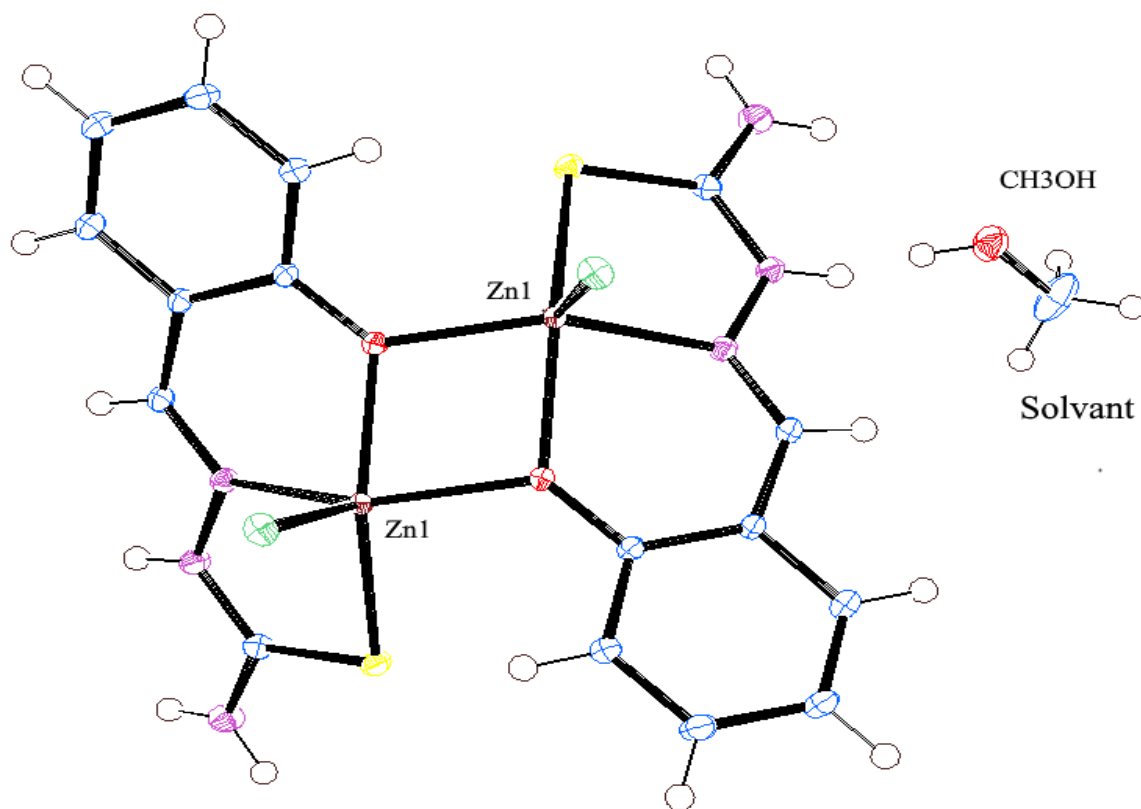
Ce composé [(Zn<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).MeOH cristallise dans le système tétragonal avec comme groupe d'espace I4<sub>1</sub>cd (n° 110). Les paramètres de maille sont : a = 14.1364(1) Å, b = 14.1364(1) Å, c = 24.9562(5) (Å), α = γ = β = 90° avec un volume de 4987.19(1) Å<sup>3</sup>. Ce composé n'a jamais été structuralement caractérisé. Les informations relatives à la résolution et l'affinement structural sont données dans le **tableaux 8**.

**Tableau 8** : Données cristallographiques

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule chimique	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Masse moléculaire	655,948 g/mol
Température/K	293(2)
Système cristallin	Tétragonal
Groupe d'espace (n° 110)	I4 <sub>1</sub> cd
Paramètres de maille	a = 14.1364(1) Å b = 14.1364(1) Å c = 24.9562(5) Å α = β = γ = 90 °
Volume	4987.19(1) Å <sup>3</sup>
Z	16
R <sub>1</sub>	0,033
wR2	0,078

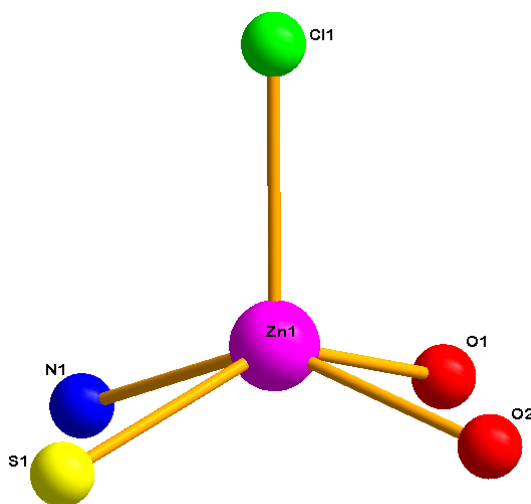


La molécule est sur un axe de rotation binaire et elle est composée d'anhydride. Sa structure moléculaire montre que l'ion métallique Zn (II) est penta-coordiné dans un environnement pyramidal à base carrée [ZnO<sub>2</sub>SNCl] (**Figure 28** et **Figure 29**).



**Figure 27** : Représentation ORTEP du composé [Zn(II)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].MeOH

Dans l'environnement de coordination du zinc, nous remarquons une légère différence entre les distances et les angles autour du zinc présentés<sup>[7-10]</sup> sur la **figure 28** et les valeurs sont consignées dans le **tableau 9**.

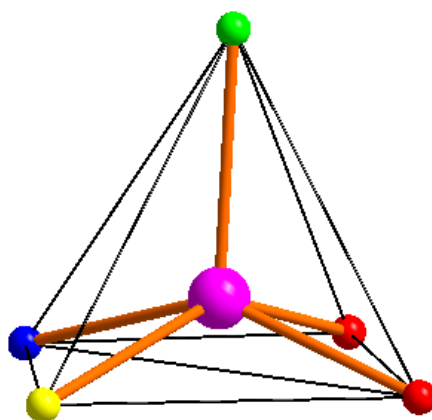


**Figure 28** : L'environnement de l'ion métallique dans le complexe

**Tableau 9** : Angles (°) et distances (Å) dans la sphère de coordination du zinc

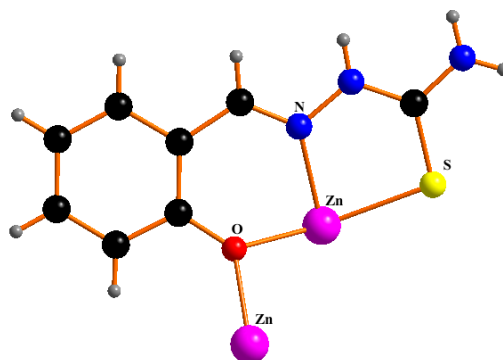
<i>Sphère de coordination de l'atome de Zinc</i>			
Distances		Angles	
Zn1- Cl1	2,314 Å	Cl1-Zn1-N1	106,271°
Zn1- O1	2,031 Å	Cl1-Zn1-S1	110,486°
Zn1- O2	2,038 Å	Cl1-Zn1-O1	109,606°
Zn1- S1	2,382 Å	Cl1-Zn1-O2	101,200°
Zn1- N1	2,136 Å		

Cette différence de longueurs de liaison et d'angles se traduit par un environnement distordu au niveau du polyèdre de coordination de Zn. En effet, nous pouvons voir que le polyèdre de coordination du Zn est une pyramide déformée à base carrée où les atomes O1, O2, S1 et N1 forment la base carrée du pyramide et l'atome Cl1 occupe le sommet de la pyramide.



**Figure 29** : Polyèdre de coordination de l'atome de zinc dans le composé Zn(H<sub>2</sub>L)

Dans toute la structure cristalline, nous observons un seul mode de coordination du ligand H<sub>2</sub>L, qui est pontant via l'atome d'oxygène et chélatant avec un cycle à quatre chaînons et un cycle à cinq chaînons (**Figure 30**).



**Figure 30** : Mode de coordination du ligand H<sub>2</sub>L

La connexion des molécules formant ainsi des couches dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène du type N-H...Cl et ces couches sont connectées entre elles par des liaisons hydrogène du type O-H...Cl et N-H...O via le méthanol (solvant).

Pour décrire ces liaisons hydrogènes, nous nous sommes basés sur la définition suivante :

La liaison hydrogène est une interaction entre donneur et accepteur impliquant spécifiquement des atomes d'hydrogène. Cette liaison hydrogène est notée D-H...A où D est l'atome donneur et A est l'atome accepteur.

On définit la liaison hydrogène par trois variables :

La distance donneur-hydrogène : D-H.

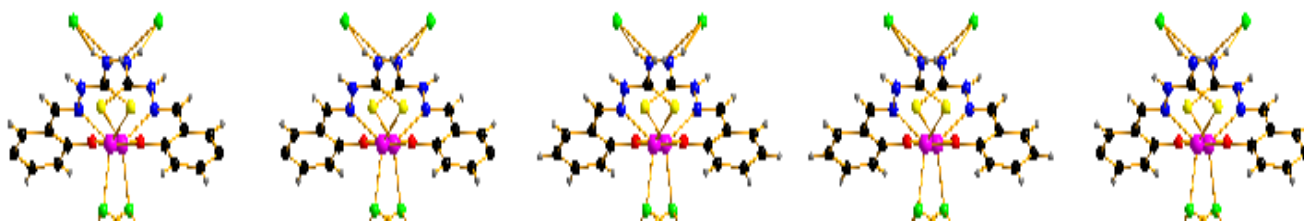
L'interaction hydrogène-accepteur : H...A.

L'angle donneur-hydrogène-accepteur : D-H...A.

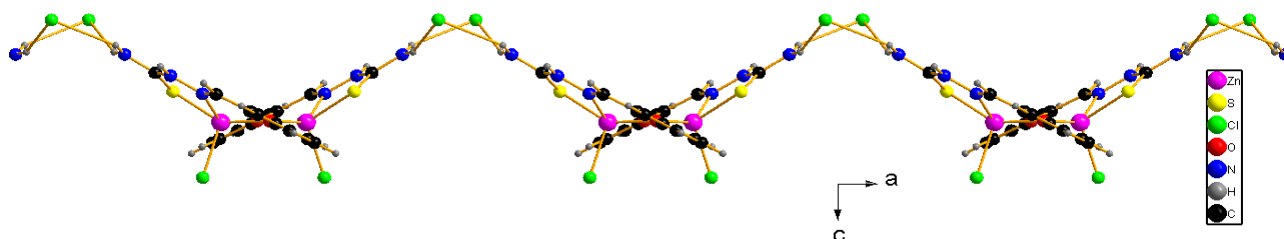
Il existe une relation entre l'interaction H...A et l'angle D-H...A ; plus l'interaction H...A est forte plus l'angle D-H...A est grand et plus l'interaction est faible plus l'angle est petit. Ces types de liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule et intermoléculaires lorsqu'ils font partie de deux molécules différentes.

Dans ce cas présent, on n'observe pas de liaisons hydrogène intramoléculaires. Les quatre liaisons hydrogène intermoléculaires assurent la liaison entre les molécules, des chaînes et les couches dans la structure du complexe.

Les deux premières liaisons interagissent entre les deux hydrogènes de NH<sub>2</sub> du ligand et le chlore : N-H<sub>a</sub>...Cl et N-H<sub>b</sub>...Cl<sup>[11]</sup>. Les molécules sont coordonnées entre elles par les groupements amine -NH<sub>2</sub> du ligands H<sub>2</sub>L donnant des chaînes parallèles suivant la direction [100] (**Figure 31 et 32**).

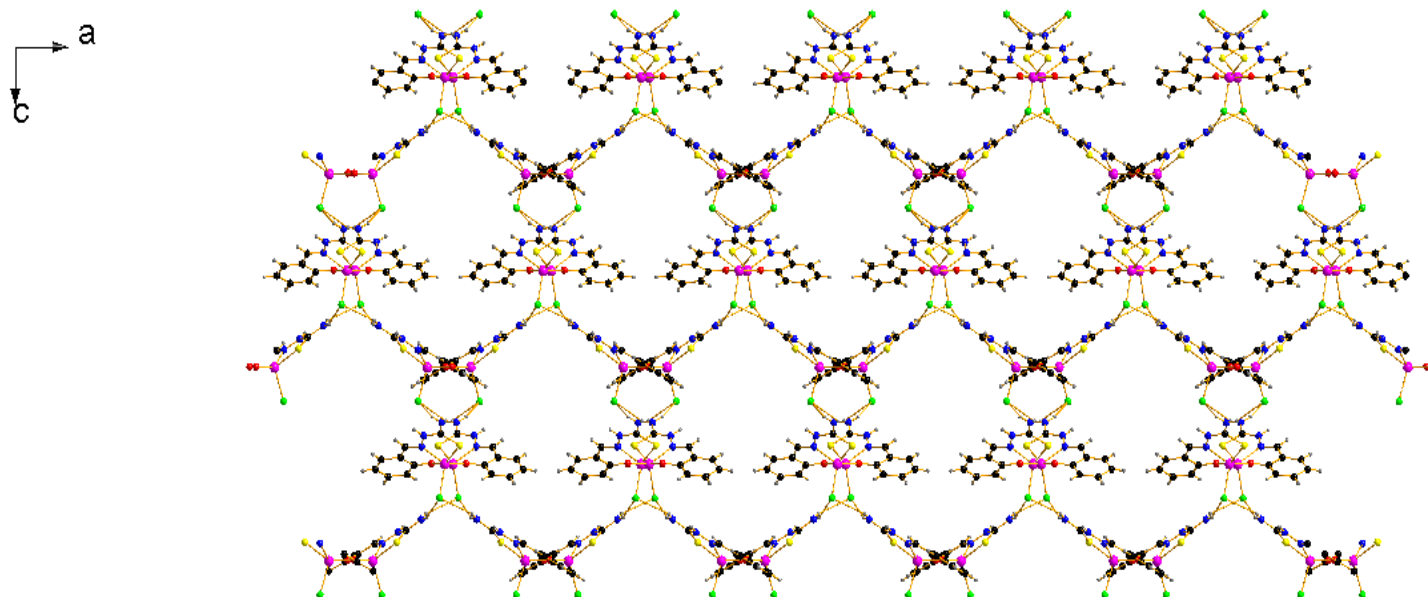


**Figure 31** : Liaisons hydrogène reliant les molécules formant la chaîne A suivant l'axe  $a^{\rightarrow}$



**Figure 32** : Liaisons hydrogène reliant les molécules formant la chaîne B suivant l'axe  $a^{\rightarrow}$

Du point de vue bidimensionnelle, ces chaînes sont connectées entre elles par les mêmes liaisons hydrogènes qui lient les molécules pour former des couches selon le plan ( $\vec{a}, \vec{c}$ ). Ainsi nous observons une alternation (ABAB) de ces chaînes (**Figure 33**).



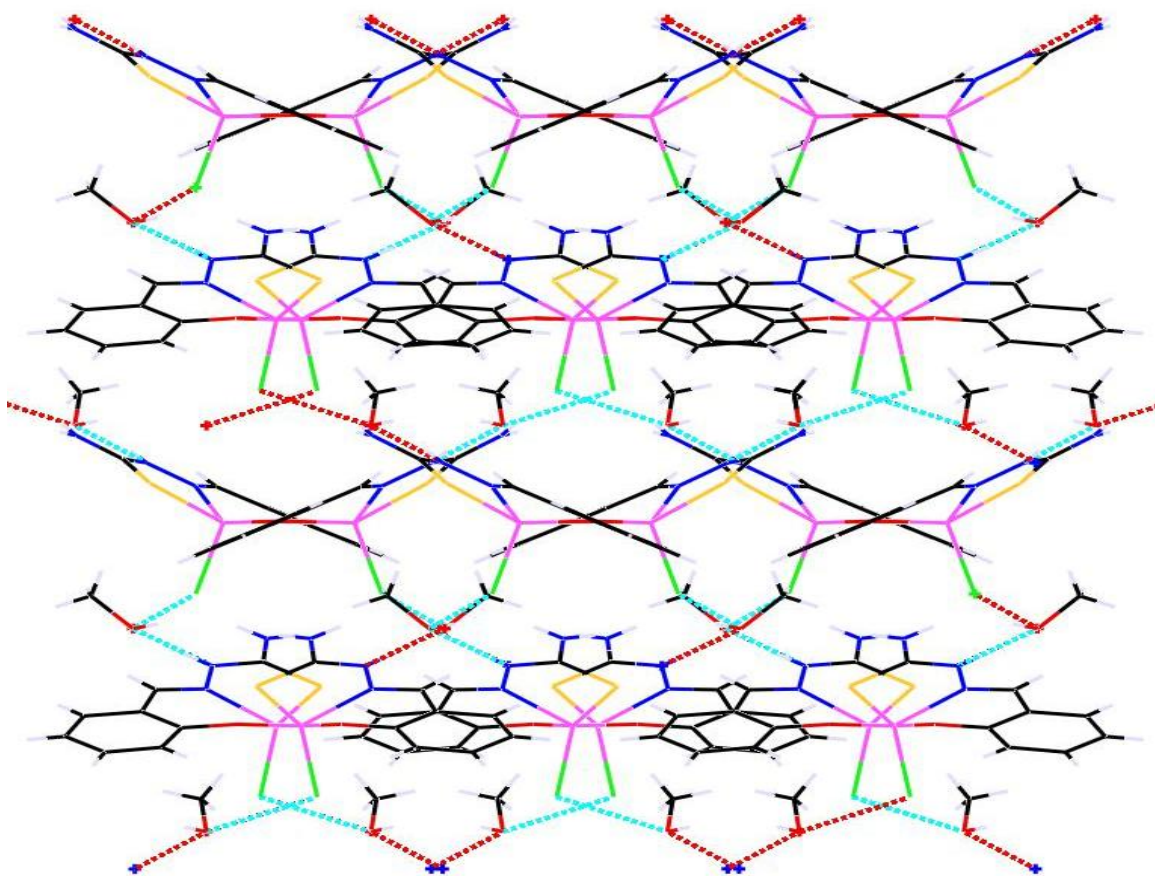
**Figure 33** : Liaisons hydrogène reliant les molécules pour former la couche dans le plan (a, c)

Le **tableau 10** résume le type, la distance et l'angle de ces liaisons hydrogène.

**Tableau 10** : Les liaisons hydrogène dans les chaînes

<b>D-H...A</b>	<b>D-H[Å]</b>	<b>H...A[Å]</b>	<b>D...A[Å]</b>	<b>D-H...A[°]</b>
N-Ha...Cl	0,860	2,7368	3,4512	141
N-Hb...Cl	0,860	2,5305	3,3368	156

Ces couches sont à leur tour interconnectées via le solvant (**CH<sub>3</sub>OH**) donnant ainsi à l'architecture globale une structure tridimensionnelle (3D). Ce solvant joue le rôle de connecteur entre les différentes couches du fait de sa capacité à se lier via les liaisons hydrogènes (**Figure 34**).



**Figure 34** : Enchaînement des couches dans le complexe

Le **tableau 11** résume le type, la distance et l'angle de ces liaisons hydrogène.

**Tableau 11** : Les liaisons hydrogène dans la structure

D-H...A	D-H[Å]	H...A[Å]	D-H...A[°]
O-H...Cl	0,820	3,426	138
N-H...O	0,860	1,961	162

## Références

- [1]. M. M. Abd-Elzaher, *J. Chinese Chem. Soc.*, 48, 153, **2001**.
- [2]. M. Gulloti, L. Casella, A. Pasini et R. Ugo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 339, **1977**.
- [3]. S. Biswas, K. Mitra, C.H. Schwalbe, C. R. Lucas et S. K. Chattopadhyay, Bibhutosh Adhikary, *Inorganica Chimica Acta*, 358, 2473–2481, **2005**.
- [4]. J.-P. Costes et M. I. Fernandez-Garcia, *Inorganica Chimica Acta*, 237, 57-63, **1995**.
- [5]. Kappa CCD Operation Manual, Nonius B.V, Delft, *the Netherlands*, **1997**.
- [6]. SHELXL97, *Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [7]. O. S.-Guadarrama, H. L-Sandoval, F. S-Bartéz, I. G-Mora, H. Höpfl et N. B-Behrens, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 103, 1204–1213, **2009**.
- [8]. J-L. Yin, Y-L. Feng et Y-Z. Lan, *Inorganica Chimica Acta*, 362, 3769–3776, **2009**.
- [9]. T. A. Reena, E.B. Seená et M.R. P. Kurup, *Polyhedron*, 27, 3461–3466, **2008**.
- [10]. S. Hazra, S. Majumder, M. Fleck, R. Koner et S. Mohanta, *Polyhedron*, 28, 2871–2878, **2009**.
- [11]. Z-L. You, P. Hou, L-L. Ni et S. Chen, *Inorganic Chem. Communications*, 12, 444–446, **2009**.

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La réalisation du présent travail nous a permis de maîtriser les techniques de synthèse et l'exploitation des résultats des différentes techniques d'analyse spectrale (comme l'I.R., l'UV-Visible et la RMN) d'une part, et celle de la DRX d'autre part.

Il est important de souligner l'apport original de ce travail par la synthèse et la caractérisation des complexes de métaux de transition base de Schiff à partir d'une diamine qui est la thiosemicarbazide.

La synthèse est basée sur la préparation du ligand ( $H_1L$ ) par la condensation du thiosemicarbazide et du 2-méthoxybenzaldéhyde et de ses complexes avec le cobalt(II) et le manganèse(II) et du ligand ( $H_2L$ ) par la condensation du thiosemicarbazide et du 2-hydroxybenzaldehyde et de ses complexes avec le cuivre(II) et le zinc(II). La caractérisation des produits obtenus nous a permis de conclure à la formation de complexes mononucléaires et un dinucléaire de zinc.

Quant aux perspectives de ce travail, elles peuvent s'articuler autour des points suivants :

- Synthétiser des complexes avec d'autres types de diamines comportant des chaînes latérales plus longues, ou des composés aromatiques polycycliques pour élargir la surface de la délocalisation électronique en vue d'investiguer les effets qui en découlent.
- Chercher la conductimétrie et recristalliser les complexes en poudre afin de confirmer les structures déjà proposées.
- Orienter le travail vers la synthèse de complexes monomères doués de propriétés magnétiques en vue d'élaborer des films ayant des propriétés magnétiques susceptibles d'être appliqués dans le stockage de l'information.