

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique

UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID- TLEMCEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE)



MEMOIRE

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER EN CHIMIE

Option: Chimie Inorganique et environnement

Présenté par:

Melle BELFILALI Imane

THEME

COMPLEXES DE CUIVRE D'INTERET BIOINORGANIQUE
MODELISANT LES METALLO-ENZYMES : SYNTHÈSE ET
CARACTERISATION DES COMPLEXES DE CUIVRE(II) AVEC DES
LIGANDS DERIVES DES IMIDAZOLES

Soutenu le : 09/12/2010, Devant le jury formé de :

Président du jury:

Mme BOUKLI HACENE Leila Professeur U.A. B. B. Tlemcen

Examineurs:

Mr HAREK Yahia Professeur U.A. B. B. Tlemcen

Mr ABDERRAHIM Omar Maître de conférences U.A.B.B. Tlemcen

Rapporteur:

Mme LOUHIBI Samira Maître de conférences U.A.B.B. Tlemcen

REMERCIEMENTS

Ce travail de magister a été réalisé au Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement LCIE à l'université Aboubekr belkaid Tlemcen sous la direction de Madame LOUHIBI Samira, Maître de Conférences à l'université Aboubekr belkaid tlemcen.

Qu'elle trouve ici l'expression de ma gratitude pour les conseils et les encouragements qu'elle m'a toujours prodigué et son aide précieux lors du travail expérimental.

Mes remerciements s'adressent également à Melle MOKHTARI Malika, Professeur à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen et directrice du laboratoire LCIE pour ses encouragements et sa sympathie.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à Madame Boukli Hassane Leila, Professeur à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de ma thèse.

Je tiens à remercier également Monsieur Harek Yahia, Professeur à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, pour avoir bien voulu juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Abderrahim Omar, Maître de Conférences à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, pour avoir aimablement accepté de participer à ce jury.

J'exprime mes remerciements à Monsieur KADIRI Mohamed, Professeur à l'Université de Oujda Maroc, pour son aide à la réalisation de l'analyse élémentaire, RMN 1H, spectre de masse et de la résolution des structures cristallines des complexes par diffraction aux rayons x.

Mes vifs remerciements s'adressent aussi à Monsieur Bachir Radwane, Professeur à l'université de Tlemcen et Directeur du Laboratoire de Catalyse et de Synthèse Organique de m'avoir permis la réalisation des spectres UV- visible.

Je remercie infiniment Mme MERAD née BOUSSALAH Nouria Maître de Conférences à l'Université Aboubekr Belkaid Tlemcen, pour son aide et ses encouragements.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à :

A mes très chers parents pour leurs sacrifices et leurs encouragements durant toutes mes études.

A La mémoire de mes chers grands-pères et mon oncle Bounoire.

A La mémoire de ma professeur YACOUTA NOUR AICHA.

A très chères grands-mères.

A Mon frère Mohamed Amine et ma soeur Djihane.

A mes oncles et mes tantes.

A tous mes cousins et mes cousines.

A mes collègues et mes amis.



Introduction

La chimie de coordination est une discipline qui fait l'interface entre la chimie organique et la chimie inorganique. Elle a connue un développement tant dans le domaine de la chimie structurale et analytique que dans celui des applications biologiques.

Les hétérocycles azotés ont une longue histoire dans la recherche biomédicale et dans les applications bioactives. Depuis la fin des années 80, la chimie de coordination des composés azotés connaît un essor important en raison de la diversité des propriétés chimiques et catalytiques des complexes contenant dans leur sphère de coordination une ou plusieurs fonctions azotées [1- 3].

La diversité de ces complexes est essentiellement liée aux propriétés chimiques de l'élément azote qui donne un accès à des composés organiques possédant des groupes coordonnant variables tels que les fonctions amines, imines, oxazolidines, imidazoles, pyrazines, pyridines.

En ce qui nous concerne, on s'intéresse à la classe des imidazoles (**Fig.1**), qui représentent non seulement une classe importante de composés pharmaceutiques [2, 3] mais présentent aussi un large éventail d'activité catalytique [4, 5] biologique [6] et environnemental [7, 8].

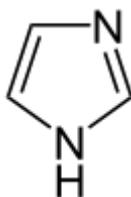


Figure 1

L'importance biologique du cycle imidazolique, gravite autour de sa capacité de se lier aux métaux comme un ligand et sa capacité de former la liaison hydrogène avec les protéines, tels que :

La vitamine B12 (ou *cobalamine*) (**Fig. 2**) qui est indispensable au maintien de l'intégrité du système nerveux.

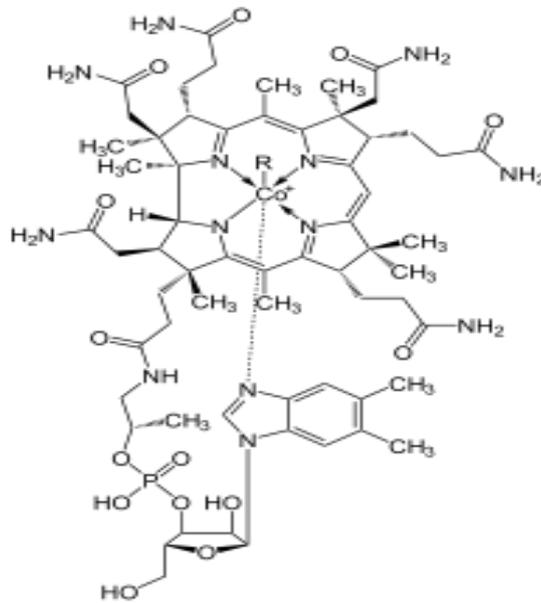


Figure 2

L'**histidine** (un des 20 acides aminés codés génétiquement dans l'ADN) (**Fig. 3**).

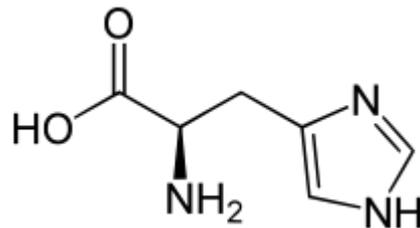


Figure 3

L'**histamine** (**Fig. 4**) est un médiateur chimique synthétisé par les granulocytes basophiles et les mastocytes (cellules appartenant à une variété de globules blancs).

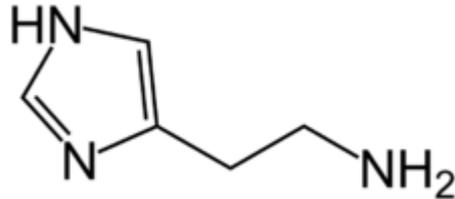


Figure 4

La **biotine** (ou *vitamine B₈*) ou **vitamine H** (**Fig.5**), est un coenzyme qui participe au métabolisme des acides gras, des glucides et des acides aminés et à la synthèse des vitamines B₉ et B₁₂.

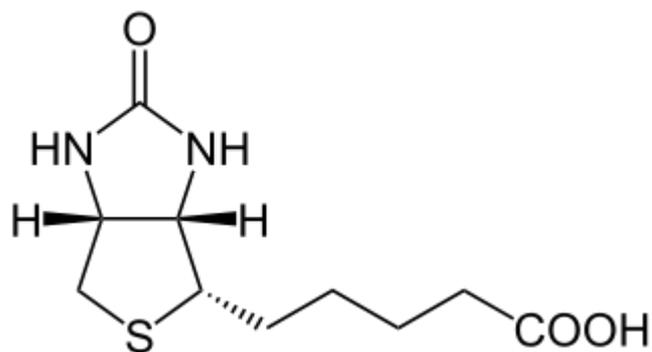


Figure 5

L'importance biologique du système cyclique d'imidazole a aussi fait une structure commune à de nombreux composés synthétiques, tels que les fongicides [12], les herbicides [13], les régulateurs de croissance des végétaux [14] et les agents thérapeutiques [15].

D'un autre côté, tenant compte de sa capacité à se coordonner facilement avec les métaux de transition, la synthèse de nouveaux dérivés d'imidazole peut constituer une technique de dépollution des sols contaminés par les métaux lourds [7, 8].

L'importance catalytique de l'imidazole réside dans son utilisation comme catalyseur nucléophile en synthèse organique [16], comme inhibiteur efficace de corrosion de cuivre dans des solutions aqueuses [17] et que comme un intermédiaire important dans la biosynthèse des purines [18].

D'un autre côté, certains composés à base d'imidazole ont été signalés possédant des activités anti-microbiennes [19], anti-inflammatoires [20], anti-tuberculose [21], antihypertenseur [22] et anticancéreux [23], des agents anti-âge [24], des anticoagulants [25], des antiviraux [26] et antipaludiques [27].

Dans cette optique, notre travail consiste à préparer et caractériser des séries de complexes de cuivre(II) à partir de nouveaux ligands imidazoliques dans le but d'applications catalytiques et d'étudier des tests biologiques pour des éventuelles applications pharmacologiques.

Les familles de nos ligands choisis sont d'un grand intérêt en raison de leur capacité à se lier aux métaux dans l'oxydation des différents états [28].

La première famille est obtenue à partir de la condensation de la salicylaldehyde ou la 3éthoxy-4hydroxy benzaldehyde avec le ligand 1,8-bis (2-hydroxybenzamido)-3-6-diazaoctane en stœchiométrie 1/1 et la seconde résulte de la condensation du chlorure d'urocanique avec une chaîne aminée en stœchiométrie 1/1. Ces derniers possèdent deux à sept donneurs potentiels, un atome d'oxygène alcoolique ou trois atomes d'oxygènes phénoliques terminaux et central et un à deux atomes d'azotes amides selon la chaîne. Les oxygènes phénoliques et les azotes amides peuvent être facilement déprotonés, cependant la déprotonation de l'atome d'azote imidazolique nécessite un milieu fortement basique.

Les deux familles de ligands choisis H_xL^Y , H_5L^Z (Fig. 6 et 7) se présentent sous la forme suivante :

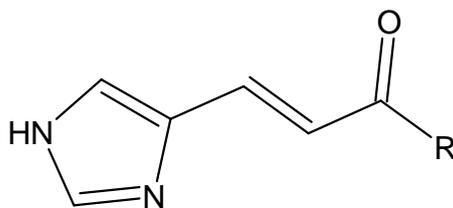


Figure 6

$R = Cl : HL^1$, $R = HNOH : H_2L^2$, $R = CH_3NOH : H_2L^3$.

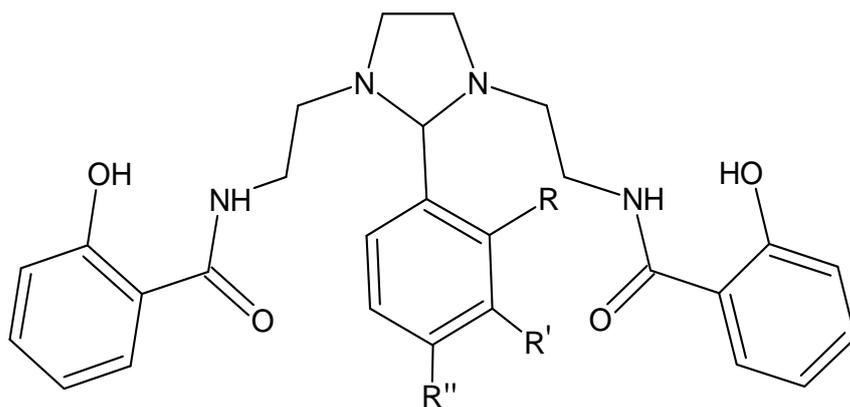
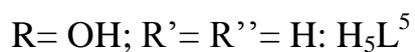


Figure 7



Peu de travaux ont été réalisés sur la synthèse des complexes dérivés de nos ligands.

En 1975, Toyoki et coll. [29] ont été les premiers à synthétiser les 2 ligands acide 4-Imidazole-carbohydroxamique et acide 4-N-Methylimidazole carbohydroxamique (**Fig. 8 et 9**).

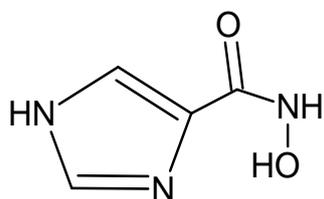


Figure 8

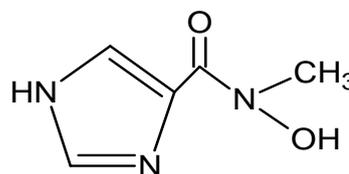
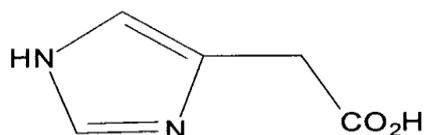


Figure 9

Ces derniers s'avèrent être de bon catalyseurs pour l'hydrolyse de la p-nitrophényl acétate.

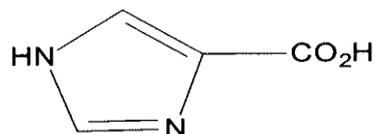
Par la suite Etelka et coll. [30] ont préparé et caractérisé par spectrophotométrie UV-Vis, par spectrométrie de masse, RMN ^1H , EPR et par potentiométrie les complexes de Cuivre(II), Nickel(II) et Zinc(II) dérivés des ligands acide 4-Imidazole-carbohydroxamique et acide 4-N-Methylimidazole-carbohydroxamique, puis étudié l'équilibre de formation en solution de ces complexes.

Colette et coll. [31] ont mis en évidence la structure moléculaire de deux complexes de Manganèse dérivés des ligands acide 4-imidazole carboxylique et acide 4-imidazole acétique (Fig. 10 et 11).



imidach

Figure 10



imidcarbH

Figure 11

La résolution par diffraction des RX de la structure de ces complexes révèle l'existence d'un anion $[\text{Mn}_4(\mu_3\text{-O})_2]^{8+}$ avec quatre atomes de Manganèse disposés avec un arrangement papillon figure (Fig. 12) triplement ponté.

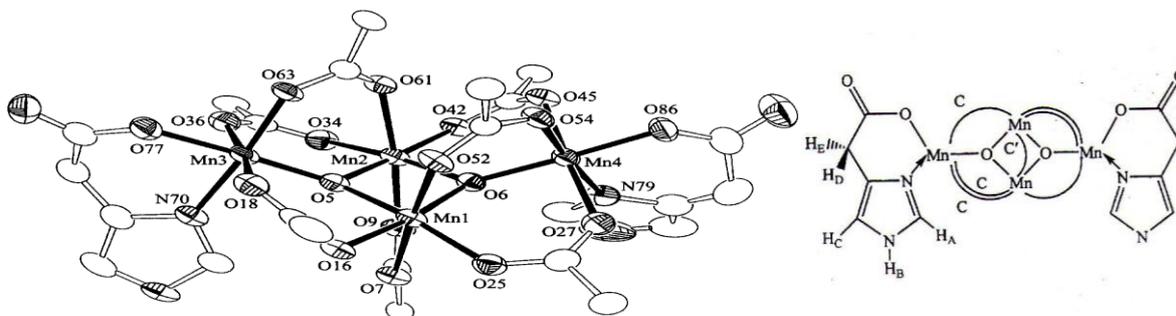


Figure 12

Halina et all [32], ont réalisé une étude potentiométrique et spectrophotométrique sur les complexes de vanadium(III) dérivés des ligands acide urocanique (**Fig. 13**), acide 4-imidazole carboxylique (**Fig. 14**) et 4,5-imidazole dicarboxylique (**Fig. 15**).

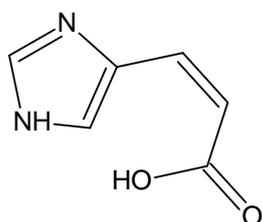


Figure 13

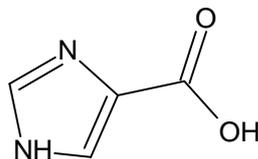


Figure 14

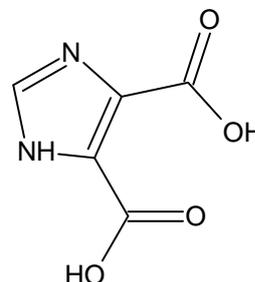


Figure 15

Les résultats ont montré que l'acide urocanique est un ligand faible en solution aqueuse par contre l'imidazole mono et dicarboxylique sont des ligands relativement plus forts qui peuvent empêcher, dans un certain degré, le processus d'hydrolyse, conduisant à des espèces mononucléaires ($[ML]$, $[ML_2]$) et dinucléaires ($[M_2L_2H_2]$ et $[M_2L_4H_2]$) à pont μ -oxo selon la valeur du pH utilisée pour le ligand 4-imidazole carboxylique et dinucléaire pour le ligand 4,5-imidazole dicarboxylique $[V_2(\mu-O)L_2]$. Cependant dans une solution tétrahydrofurane (THF), l'acide urocanique révèle la formation d'un complexe possédant des propriétés de luminescence résultant d'un transfert d'énergie du ligand vers les orbitales d du vanadium(III).

Chowdhury et coll [33] ont préparé et caractérisé par analyse élémentaire, IR, UV-Visible, mesures magnétiques et étude électrochimique les complexes binucléaires mixtes $\{Fe_2(\mu-Cl)(\mu-H_2L)(Cl)_2\}$ et $\{FeZn(\mu-Cl)(\mu-H_2L)(H_2O)\} \{Cl\}$ (**Fig. 16** et **17**) dérivés du ligand 1,8-bis(2-hydroxybenzamido)-3,6-diazaoctane contenant une fonction imidazole. Dans ces deux complexes, l'oxygène

phénolique central ponté les deux ions Fe^{III} (**Fig. 16**), ou les ions Fe^{III} et Zn^{II} (**Fig. 17**) tandis que les oxygènes phénoliques terminaux se coordinent chacun avec un ion métallique.

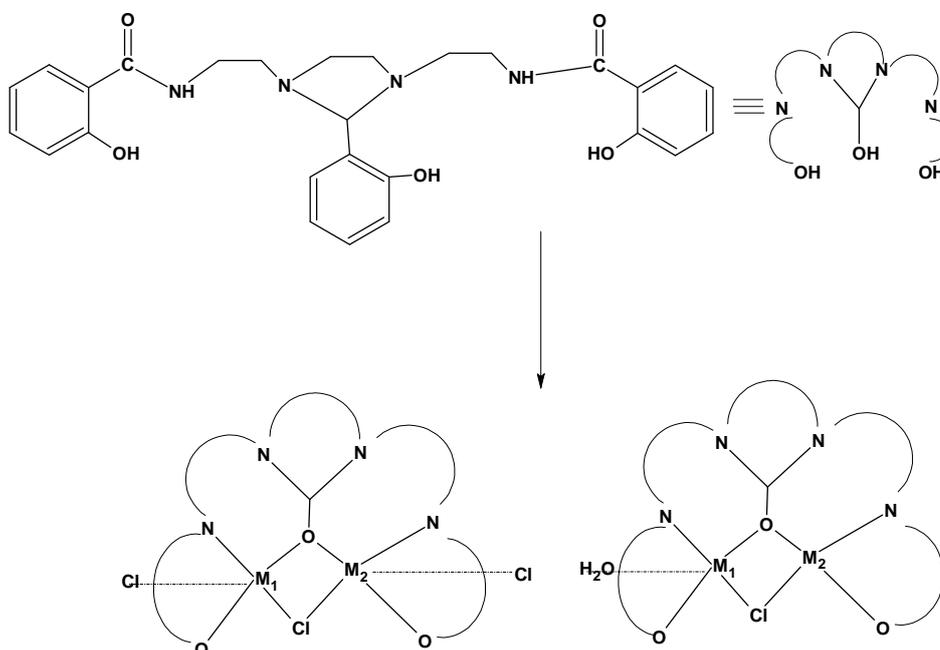


Figure 16: $\text{M}_1=\text{M}_2=\text{Fe}^{\text{III}}$

Figure 17: $\text{M}_1=\text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{M}_2=\text{Zn}^{\text{II}}$

La sphère de coordination de chaque ion Fe^{III} existant dans le premier complexe est $[\text{FeN}_2\text{O}_2\text{Cl}_2]$, tandis que le deuxième complexe présente deux sphères de coordination différentes, $[\text{FeN}_2\text{O}_3\text{Cl}]$ et $[\text{ZnN}_2\text{O}_2\text{Cl}]$.

La structure cristalline d'un complexe mononucléaire de nickel(II) $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$ de géométrie pseudo-octaédrique, a été isolé et caractérisé, par Maria Rodriguez et coll. [19] (**Fig. 18**) à partir du ligand

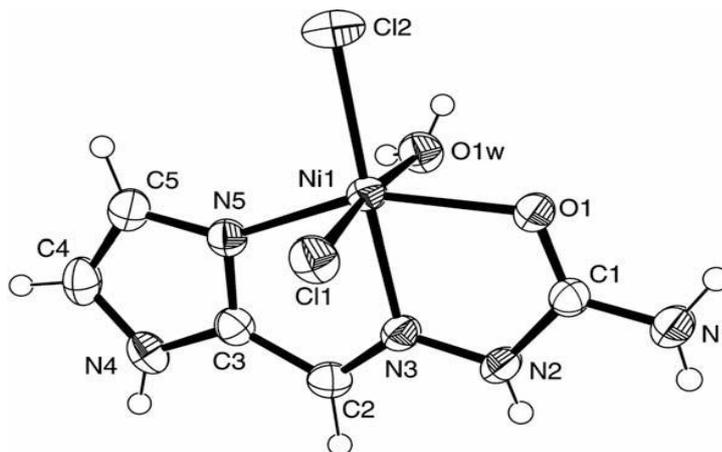


Figure 18

2-imidazole carbaldehyde. L'asymétrie de ce complexe permet la formation des deux énantiomères (**Fig. 19 et 20**) de la structure cristalline racémique.

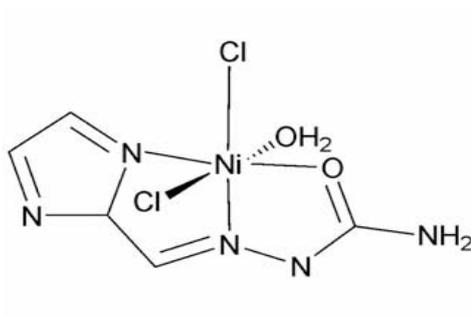


Figure 19

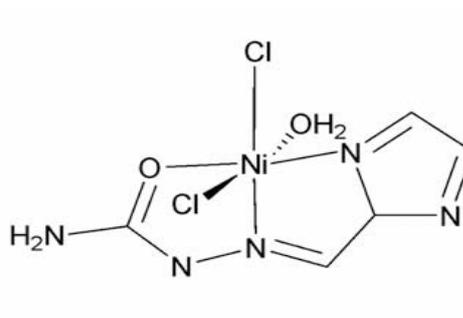


Figure 20

Une étude sur ce ligand et ces complexes, a montré une activité antimicrobienne très élevée contre certaines bactéries et les champignons phytopathogènes.

Ashish et coll [34], ont préparé et caractérisé les complexes de ruthénium et rhodium dérivé des phényles imidazoles (**Fig. 21**) par analyse élémentaire, IR, RMN ^1H , et RX.

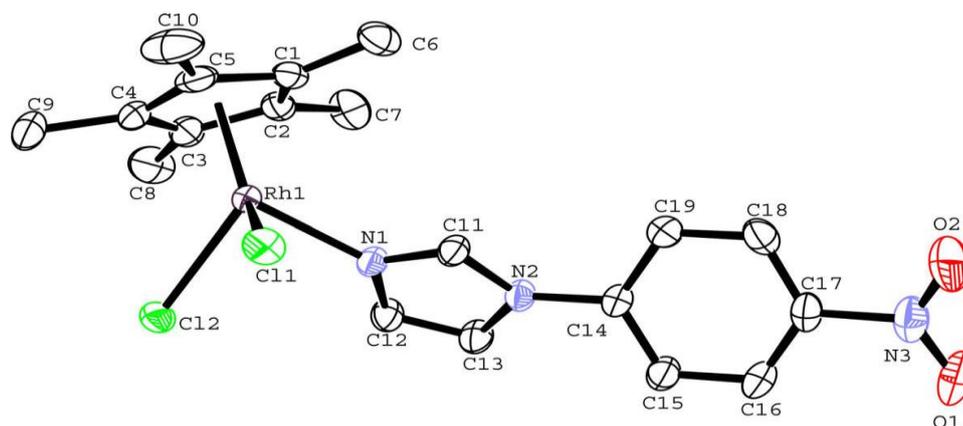


Figure 21

La structure cristalline de ces complexes montre que l'ion métallique adopte une géométrie piano.

Irina et coll. [35] Ont synthétisé et caractérisé par IR, analyse élémentaire, thermogravimétrie et analyses par diffraction des rayons X, quatre nouveaux complexes de nickel dérivés d'imidazole : $[\text{Ni}(\text{Im})_6(\text{Pht})\cdot\text{H}_2\text{O}]$ (1) (**Fig. 22**), $[\text{Ni}(\text{Pht})(\text{Im})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2) (**Fig. 23**), $[\text{Ni}(\text{Pht})(2\text{-MeIm})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3) (**Fig. 24**) et $[\text{Ni}(\text{Pht})(4\text{-MeIm})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (4) (**Fig. 25**) (avec Pht = acide o-phthalique, Im = imidazole, 2-MeIm = 2-méthylimidazole, 4-MeIm = 4-méthylimidazole. les complexes 1-3 sont des composés mononucléaires, alors que le quatrième complexe a une structure polymérique.

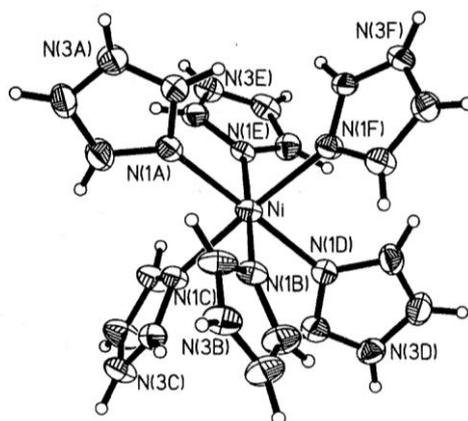


Figure 22

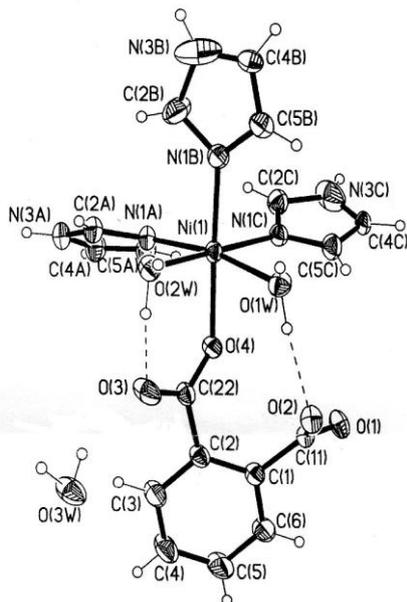


Figure 23

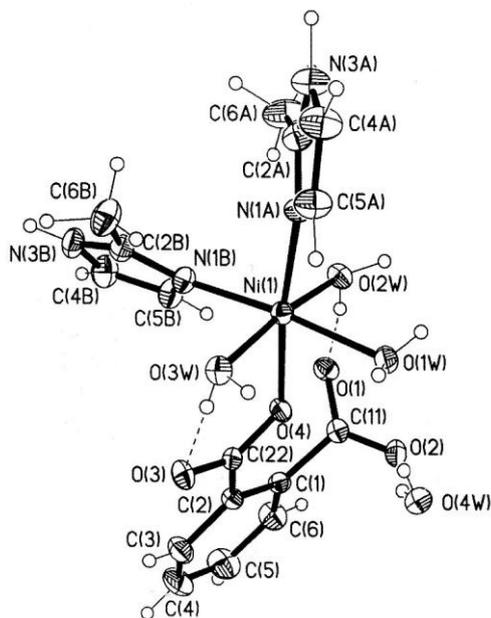


Figure 24

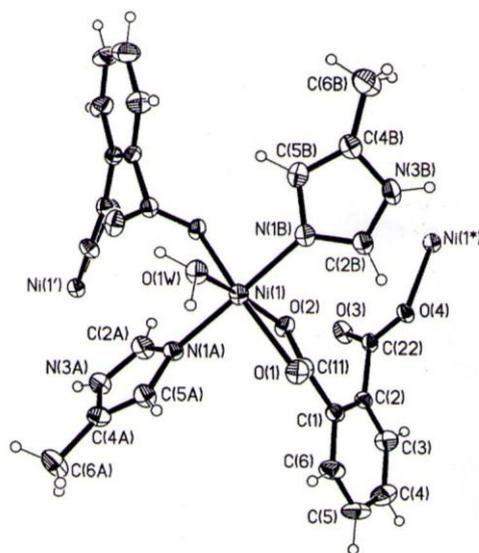


Figure 25

Les résultats des tests de la biosynthèse des enzymes de micro-organismes montrent que le complexe $[\text{Ni}(\text{PHT})(\text{Im})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) peut être utilisé comme un bio stimulateur avec un pourcentage de 28%.

Xiu-Li et coll. [36] ont décrit la préparation des complexes $[\text{Co}_2(\text{bbi})(\text{V}_2\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1) (Fig. 27), $[\text{Mn}_2(\text{bbi})(\text{V}_2\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) (Fig. 28) et $[\text{Ni}_2(\text{bbi})_3\text{V}_4\text{O}_{12}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3) (Fig. 29) obtenus à partir du ligand 1,1-(1,4-butanediyl)bis(imidazole) (Fig. 26).

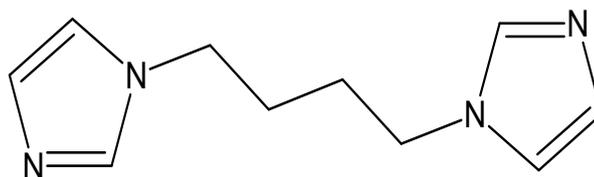


Figure 26

Les trois complexes caractérisés par analyse élémentaire, IR, analyses thermiques et par diffraction des RX, sont basés sur une

coordination polymère entre motifs binucléaires $[M_2(bbi)_2(\mu_1-O)_2(\mu_2-V_2O_6)_2(O_2)(OVO_3)]$ adjacents par l'intermédiaire des atomes d'oxygènes.

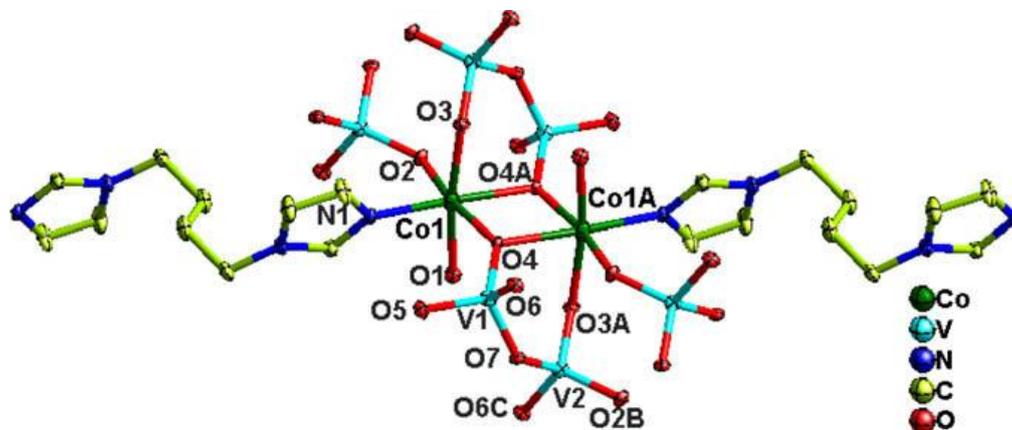


Figure 27, 28 et 29

Zhao-Yang et coll. [37] ont synthétisé et caractérisé par l'analyse élémentaire, IR, la spectroscopie de luminescence ainsi que la diffraction des rayons X des monocristaux trois nouveaux complexes de lanthanides dérivés de 4, 5-imidazole dicarboxylique avec des différentes architectures de coordination :

$[Ce(Himdc)(H_2imdc)(H_2O)_3].H_2O$ (1) (Fig.29),

$\{[Dy(Himdc)(Ox)_{0.5}(H_2O)_2].H_2O\}_n$ (2) (Fig.30) et

$\{[Nd(Himdc)(Ox)_{0.5}(H_2O)_2].H_2O\}_n$ (3) (Fig. 31) ($H_3imdc = 4,5$ -imidazole-dicarboxylique, Ox = oxalate).

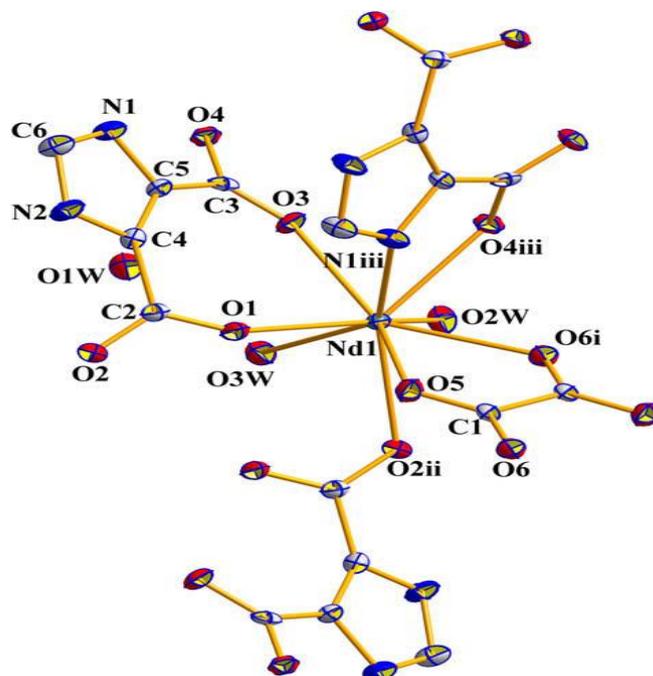


Figure 30-32

La synthèse et la caractérisation par analyse élémentaire et études spectrales (IR, RMN ^1H et RMN ^{13}C) des complexes de cadmium et de zinc dérivés de 1 - (4-cyanophényl)-imidazole décrite par Y. Yun-Nan et coll. [38], a révélé une structure mononucléaire tétracoordinée $[\text{Zn}(\text{CPI})_2\text{Cl}_2]$ obtenu à partir du chlorure de zinc, dans laquelle la sphère de coordination de l'ion zinc est complétée par deux anions Cl^- (Fig. 33).

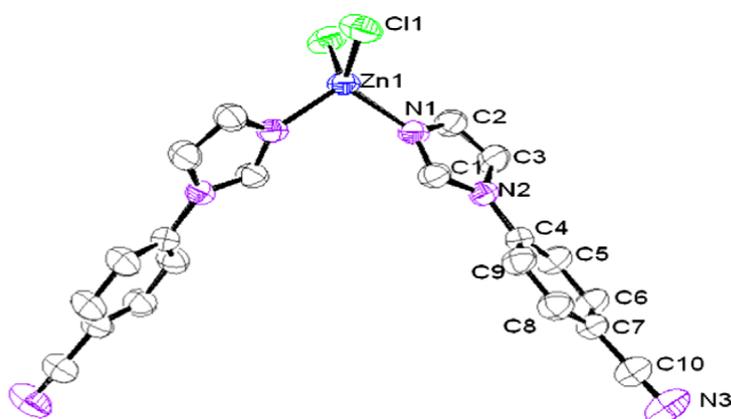
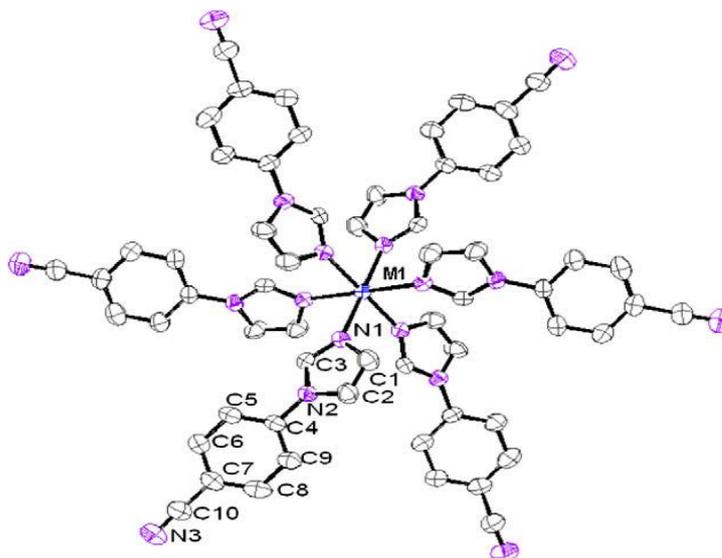


Figure 33

Cependant lorsqu'on utilise le nitrate ou le perchlorate de zinc, la structure cristalline montre que l'ion métallique est hexacoordiné (**Fig. 34**).

**Figure 34**

Nous avons ainsi décidé de développer de nouveaux ligands dérivés des imidazoles, afin de synthétiser et d'étudier leurs complexes de métaux de transition (notamment le cuivre).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem. Rev.* 100 (2000) 2159.
- [2] M.C. Rodriguez-Argüelles, S. Mosquera-Vazquez, J. Sanmartin-Matalobos, A. M. Garcia-Deibe, C. Pelizzi, F. Zani, *Polyhedron* 29 (2010) 864.
- [3] J. Dietrich, V. Gokhale, X. Wanga, L. Hurley, G. Flynn, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 18 (2010) 292.
- [4] R. Demir-Cakan, P. Makowski, M. Antonietti, *Catalysis Today* 150 (2010) 115.
- [5] C. Ying, Q. Wu, X. Yong-Mei, L. De-Shui, L. Xian-Fu, *Journal of Biotechnology* 121 (2006) 330.
- [6] P. Nshimyumukiza, E. Van Den Berge, B. Delest, T. Mijatovic, R. Kiss, J. Marchand-Brynaert, R. Robiette, *Tetrahedron* (2010) sous presse.
- [7] G. Monod, A. DE Mones, A. Fostier, *Marine Environmental Research* 35 (1993) 153.

- [8] G. Monod, H. Rime, J. Bob, B. Jalabert, *Marine Environmental Research* 58 (2004) 143.
- [9] Y. Kono, I. J. Fridovich, *Biol . Chem.* 258 (1983) 6015.
- [10] T. Govindjee, W. Coleman, *Photochem. Photobiol.* 42 (1985) 187.
- [11] a) M. Chelson, J. M. Mc Cord , J. M. Fridovich, Eds *superoxide and superoxide Dismutases*, Academic New York (1977).
 b) I. Batinic – Haberle, L. Benov and I. Fridovich , *The Journal of Biological chemistry* 18 (1998) 24521.
 c) R. Kachadourian, B. I. Haberle, and I. Fridovich, *Inorg.Chem.* 38 (1999) 391.
- [12] T. Maier, R. Schmierer, K. Bauer, H. Bieringer, H. Buerstell, B. Sachse, *US Patent* 48 (1989) 335.
- [13] T. Maier, R. Schmierer, K. Bauer, H. Bieringer, H. Buerstell, B. Sachser, *Chem. Abstr.* 111 (1989) 19494.
- [14] R. Schmierer, H. Mildemberger, H. Buerstell, *Chem. Abstr.* 108 (1988) 37838.
- [15] M. Sorenson, R. Garigipati, D.E. Griswold, J.C. Lee, *Bioorg. Med. Chem.Lett.* 11 (2001) 2867.
- [16] A. Nasar AS, S. Subramani, G. Radhakrishnan, *Polym Int.* 48 (1999) 614.

- [17] H. O. Curkovic, E. Stupnisek-Lisac , H. Takenouti, *Corrosion Science* 52 (2010) 398.
- [18] K.L. Kirk, L.A. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3060.
- [19] M.C. Rodriguez-Argüelles, S. Mosquera-Vazquez , J. Sanmartin-Matalobos, A. M. Garcia-Deibe , C. Pelizzi , F. Zani, *Polyhedron* 29 (2010) 864.
- [20] T. Chih-Hua ,L. Chang-Sheng, S. Pin-Keng,T. Lo-Ti,W. Jih-Pyang , C. Chih-Mei,T. Cherng-Chyi, C. Yeh-Long, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 17 (2009) 6773.
- [21] J. Panday, V. K. Tiwari, S. Verma , V. Chaturvedi , S. Bhatnagar, S. Sinha , A.N. Gaikwad , R. P. Tripathi. *European Journal of Medicinal Chemistry* 44(2009) 3350.
- [22] G. Navarrete-Vazquez, S. Hidalgo-Figueroa, M. Torres-Piedra, J. Vergara-Galicia, J. C. Rivera-Leyva, S. Estrada-Soto, I. Leon-Rivera, B. Aguilar-Guardarrama, Y. Rios-Gomez, R. Villalobos-Molina, M. Ibarra-Barajas, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 12 (2010) 345.
- [23] C. Congio, M.T. Cocco, V. Onnis, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 18 (2008) 989.
- [24] M.A. Bbizhayev, *Life Sci.* 78 (2006) 2343.
- [25] P.G. Nantermet, J.C. Barrow, S.R. Lindsley, M. Young, S. Mao, S.

- Carroll, C. Bailey, M. Bosserman, D. Colussi, D.R. McMasters,
J.P. Vacca, H.G. Selnick, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 14 (2004) 2141.
- [26] R.K. Ujjinamatada, A. Baier, P. Borowski, R.S. Hosmane, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 17 (2007) 2285.
- [27] J.Z. Valhakis, R.T. Kinobe, K. Nakatsu, W.A. Szarek, I.E. Crandall, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 16 (2006) 2396.
- [28] H. Ohta, Y. Sunatsuki, M. Kojima, S. Ijima, H. Akashi, N. Matsumoto, *Chem. Lett.* 33 (2004) 350.
- [29] T. Kunitake and S. Horie, *Bulletin of the chemical society of japan* 48 (1975) 1304.
- [30] E. Farkas, D. Batka, E. Csapo, P. Buglyo, W. Haase, D. Sanna, *Polyhedron* 26 (2007) 543.
- [31] C. Boskovic, K. Folting, G. Christou, *Polyhedron* 19 (2000) 2111.
- [32] H. Podsiadły, *Polyhedron* 27 (2008) 1563.
- [33] Y. Yongxin, Z. Zhiwen, C. Lingli, L. Yaping, *International Journal of Pharmaceutics* (2010) sous presse.
- [34] K. S. Ashish, K. Prashant, Y. Mahendra, S. P. Daya, *Journal of Organometallic Chemistry* 695 (2010) 567.
- [35] I. G. Filippova , O. A. Gherco , Y. A. Simonov , A. A. Deseatnic-

Ciloci , S. F. Clapco , J. P. Tiurina , S. G. Baca, Polyhedron 29
(2010) 1102.

[36] W. Xiu-Li, C. Bao-Kuan, L. Guo-Cheng, L. Hong-Yan, H.Hai-Liang, Journal of Organometallic Chemistry 695 (2010) 827.

[37] L. Zhao-Yang, Z. Zhi-Min, D.Jing-Wei, H. Hui-Zhen, L.Xiao-Xu, Y.Shan-Tang, L. Ying-Liang, Journal of Molecular Structure 963 (2010) 50.

[38] Y. Yun-Nan, P. Wen-long, S. Hua-Can, Dyes and Pigments 86 (2010) 249.



**SYNTHESE ET CARACTERISATION
DES LIGANDS**

I. Introduction

La taille et la configuration du ligand jouent un rôle important dans le mécanisme de la coordination au même titre que le métal. Il est donc nécessaire de procéder à une étude structurale de chaque ligand afin de déterminer son état.

Le but de ce chapitre est de présenter la synthèse et la caractérisation structurale de nos ligands imidazoliques.

II. APPAREILS ET METHODES D'ANALYSE

II.1. Les formules chimiques des complexes solides isolés sont proposées en se basant sur les résultats trouvés par les méthodes standards d'analyse.

II.1.1. Le pourcentage du métal a été déterminé sur l'appareil d'absorption atomique: spectrophotomètre Perkin Elmer 300 au laboratoire de valorisation des actions de l'homme pour la protection de l'environnement et applications en santé publique à l'université de Tlemcen.

II.1.2. Les analyses élémentaires du carbone, hydrogène et azote ont été effectuées sur l'analyseur Perkin Elmer 2400, au laboratoire de chimie appliquée et environnement Maroc.

II.1.3. Le pourcentage du solvant (H₂O et/ou méthanol) a été déterminé par gravimétrie [1], en utilisant la méthode de perte de masse à 120°C.

II.2. ANALYSES SPECTRALES

II.2.1. Les spectres infrarouge (IR) des ligands et des complexes ont été enregistrés dans le domaine (200– 4000) cm⁻¹ sous forme de pastilles de KBr, sur un spectrophotomètre MATTSON Genes II FTIR au laboratoire de chimie organique et synthèse en substances naturelles (COSNA) à l'université de Tlemcen.

II.2.2. Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H) des ligands ont été réalisés sur l'appareil Bruker AC 250FT dans le DMSO au laboratoire de chimie appliquée et environnement Maroc.

Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au tétraméthylsilane (TMS) et sont exprimés en ppm.

II.2.3. Les spectres électroniques des ligands et ses complexes solides dans le Nujol ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin–Elmer (Lambda 800) au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) à l'université de Tlemcen.

II.2.3. Les spectres de masse ont été réalisés sur un spectromètre

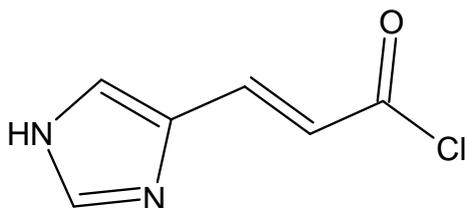
Nermag R-10-10H équipé d'une source d'ionisation FAB au laboratoire de chimie appliquée et environnement Maroc.

II.3. CONDUCTIVITE MOLLAIRE

Les conductivités molaires sont mesurées en utilisant le pont de conductivité Tacussel modèle CDM 230 au laboratoire d'eau et ouvrages dans leur environnement à l'université de Tlemcen.

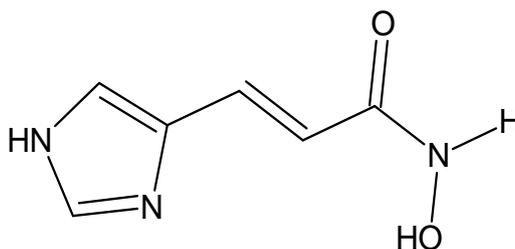
III. SYNTHESE DES LIGANDS

Les ligands préparés et isolés dans notre travail ont les structures suivantes :



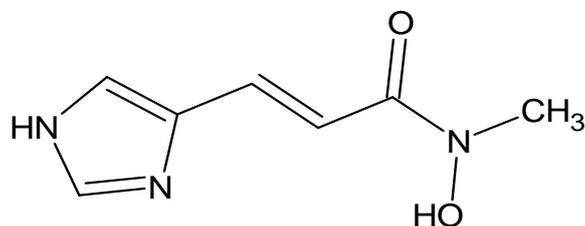
(E)-3-(1H-imidazol-4-yl) acryloyl chloride
ou chlorure d'urocanique

HL¹



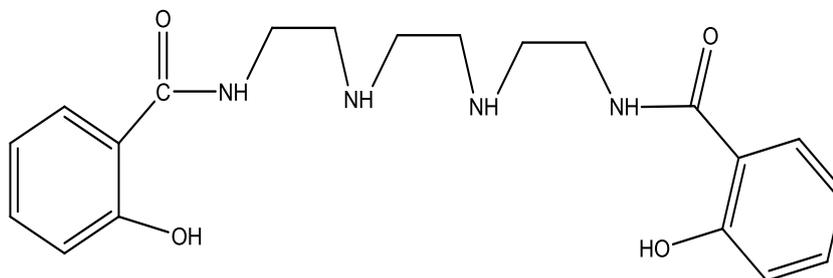
(E)-N-hydroxy-3-(1H-imidazole-4-yl)acrylamide

H_2L^2



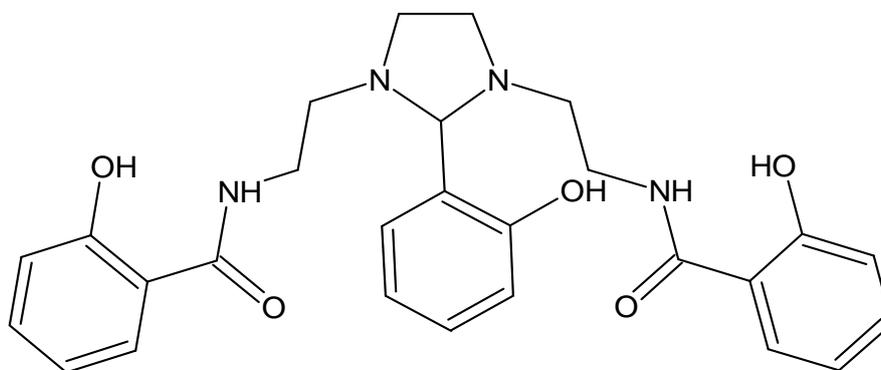
(E)-N-hydroxy-3-(1H-imidazole-4-yl)-N-methylacrylamide

H_2L^3



1,8-bis (2-hydroxybenzamido)-3-6-diazaoctane

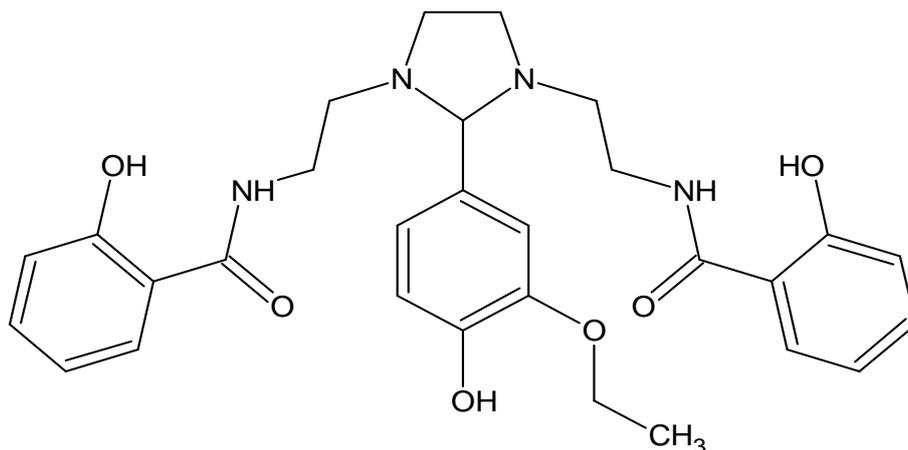
H_4L^4



2-(2'-Hydroxyphenyl)-1,3-bis
imidaeolidine

[2'-2''-hydroxybenzamido)-1'-ethyl]-1,3-

H_5L^5



N,N'-(2,2'-(2-(3-ethoxy-4-hydroxyphenyl)imidazolidine-1,3-diyl)bis(ethane-2,1-diyl))bis(2-dihydroxybenzamide)

H₅L⁶

III.1. Synthèse du ligand HL¹

La synthèse du chlorure d'urocanique a été réalisée selon la procédure de Wegner et Weidenhagen [6] par conversion de l'acide urocanique en présence du chlorure de thionyle (SOCl₂).

Les cristaux blancs de HL¹ sont obtenus par diffusion (MeOH/Ether).

Rend : 50%.

III.2. Synthèse du ligand H₂L²

10g (0.144 mol) du chlorhydrate d'hydroxylamine sont dissous dans 30 ml de diméthyleformamide (DMF). A ce mélange ont été ajoutés 29g (0.287 moles) de triéthylamine dans 10 ml de DMF. Après quelques minutes d'agitation, le chlorhydrate de triéthylamine a été filtré. Au filtrat

ont été ajoutés 3.91g (0.025 moles) d'une solution de DMF de chlorure d'urocanique (HL^1). Le mélange a été maintenu sous agitation pendant trois heures. Après une nuit de repos, le chlorhydrate de triéthylamine formé a été filtré et le solvant éliminé par évaporation sous vide. Le résidu formé a été ensuite dissout dans l'acide chlorhydrique.

Après évaporation totale du solvant, le précipité jaune recueilli, est recristallisé dans un mélange 1:2 $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$.

Les cristaux blancs de H_2L^2 sont obtenus par la diffusion ($\text{MeOH}/\text{acétone}$).

Rend : 40%.

III.3. Synthèse du ligand H_2L^3

Le ligand H_2L^3 a été obtenu de façon analogue à celle utilisée pour H_2L^2 , à partir de 4g (0.042mol) de chlorhydrate de N-Méthylhydroxylamine, 8.0g (0.080moles) de triéthylamine et 2.24g (0.020 mol) de chlorure d'urocanique dans le DMF.

Les cristaux blancs de H_2L^3 ont été obtenus par la diffusion (DMF/CHCl_3).

Rend : 40%.

III.4. Synthèse du ligand H_4L^4

Le ligand H_4L^4 est obtenu par condensation de (13.40g, 0.08mol) de phénylsalicylate avec 5.90g (0.04 mol) de triéthylènetétramine. Le mélange est chauffé sous agitation dans un bain Marie pendant 12h. La masse blanche obtenue est recristallisée dans un mélange équimolaire 1 :1 éthanol-eau.

Les cristaux blancs de H_4L^4 ont été obtenus par la diffusion (MeOH/H₂O).

Rend : 87%.

III.5. Synthèse du ligand H_5L^5

Le ligand H_5L^5 est obtenu par condensation d'une solution méthanolique (20 ml) de 1.44g, (0.004 mol) du ligand H_4L^4 avec une solution méthanolique (10 ml) de 0.418g, (0.004 mol) de salicylaldehyde. Le mélange réactionnel est maintenu en agitation dans un bain de glace (0°C) pendant 1h. L'agitation est poursuivie pendant une demi heure a température ambiante. Après évaporation du solvant sous vide, le résidu jaune obtenu est dissous dans un minimum de méthanol et 100g de glace concassée. Le solide jaune obtenu est isolé par filtration puis séché sous vide sur gel de silice.

Les cristaux jaunes sont obtenus par la diffusion (MeOH/H₂O).

Rend : 70%.

III.6. Synthèses du ligand H_6L^6

Le ligand est obtenu de façon analogue à celle utilisée pour H_5L^5 , à partir de 1.44g (0.004 mol) de H_4L^4 et de 0.66g (0.004 mol) de 3éthoxy-4hydroxy benzaldehyde. Le solide jaune obtenu est isolé par filtration puis séché sous vide sur gel de silice. Les cristaux de ce ligand sont obtenus par recristallisation dans l'éthanol.

Rend : 70%.

Tableau 1 : Propriétés physiques des ligands.

Ligand	formule	Couleur	F°C	Solubilité							
				H ₂ O	MeOH	EtOH	CCl ₄	Acétone	Hexane	DMSO	DMF
HL ¹	C ₆ H ₅ ClN ₂ O	Blanc	240	S	S	INS	S	Sc	INS	S	S
H ₂ L ²	C ₆ H ₇ N ₃ O ₂	Jaune claire	230	S	PS	S	INS	INS	INS	S	S
H ₂ L ³	C ₇ H ₉ N ₃ O ₂	Blanc	220	S	S	Sc	INS	INS	INS	S	S
H ₄ L ⁴	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₄	Blanc	66	INS	S	S	INS	INS	INS	S	S
H ₅ L ⁵	C ₂₇ H ₃₀ N ₅ O ₄	Jaune	126	S	S	INS	INS	INS	INS	S	S
H ₅ L ⁶	C ₂₉ H ₃₄ N ₄ O ₆	Jaune	142	S	S	INS	INS	INS	INS	S	S

- S : Soluble
- PS : partiellement soluble
- Sc : soluble a chaud
- INS : Insoluble

IV. CARACTERISATION DES LIGANDS

Les ligands préparés dans notre présent travail ont été isolés à l'état solide. Leurs caractérisations ont été faites à partir des résultats d'analyses élémentaires et d'études spectrales (des spectres électroniques, les spectres infrarouges et les spectres de résonances magnétiques nucléaires RMN ^1H et spectres de masse).

IV.1. Résultats analytique des ligands

Le tableau (2) rassemble les résultats analytiques des ligands HL^1 , H_2L^2 , H_2L^3 , H_4L^4 , H_5L^5 , H_5L^6 .

Tableau 2: Données analytiques des ligands.

Ligand	Formule	% Calc % (Exp)				
		C	H	N	O	Cl
HL ¹	C ₆ H ₅ ClN ₂ O	46,03 (46.22)	3,22 (3.42)	17,89 (17.63)	10,22 (10.21)	22,64 (22.52)
H ₂ L ²	C ₆ H ₇ N ₃ O ₂	47.06 (47,42)	4.60 (4,21)	27.44 (27,43)	20.90 (20,94)	–
H ₂ L ³	C ₇ H ₉ N ₃ O ₂	50.29 (50.47)	5.43 (5.42)	25.14 (25.10)	19.14 (19.01)	–
H ₄ L ⁴	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₄	62.16 (62.90)	6.78 (6.32)	14.50 (14.40)	16.56 (16.28)	–
H ₅ L ⁵	C ₂₇ H ₃₀ N ₄ O ₅	66.11 (66.12)	6.16 (6.02)	11.42 (11.56)	16.31 (16.30)	–
H ₅ L ⁶	C ₂₉ H ₃₄ N ₄ O ₆	65.15 (65.56)	6.41 (6.32)	10.48 (10.22)	17.96 (17.90)	–

IV.2 Résultats spectrales des ligands

IV.2.1 HL¹

Ce ligand a été isolé sous forme de cristaux blancs, de point de fusion 240°C. Il est stable à l'air, soluble dans la majorité des solvants sauf dans l'éthanol et l'hexane (**Tableau 1**).

IV.2.1.1. Analyse du spectre RMN ¹H

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand HL¹ (tableau 3).

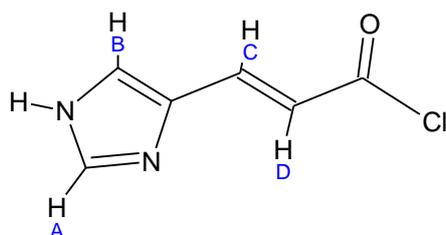


Tableau 3: Données du spectre RMN ¹H pour le ligand HL¹.

Spectre RMN ¹ H (déplacement chimique)	
$\delta H_A = 6,82$ ppm (d)	$\delta H_D = 4,00$ ppm (d)
$\delta H_B = 7,43$ ppm (d)	$\delta H_{NH} = 11,35$ ppm (dd)
$\delta H_C = 6,42$ ppm (d)	

IV.2.1.2. Analyse du spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du ligand HL¹, à l'état solide dans le KBr (**Fig. 35**) présente un ensemble des bandes qui sont indiquées dans le tableau (**4**).

Tableau 4 : Bandes principales d'absorption IR (cm⁻¹) du ligand HL¹

Spectre infrarouge		
• v(NH) imidazole	3420,31 cm ⁻¹	[7]
• v(C=O) carbonyle	1715, 34 cm ⁻¹	[8]
• v(C=N) imidazole	1681, 52 cm ⁻¹	[7, 8]
• v(C=C) imidazole	1651, 78 cm ⁻¹	[8, 9]
• v(C-Cl)	818, 27 cm ⁻¹	[10]
• δ(CH) imidazole	618, 25 cm ⁻¹	[7]

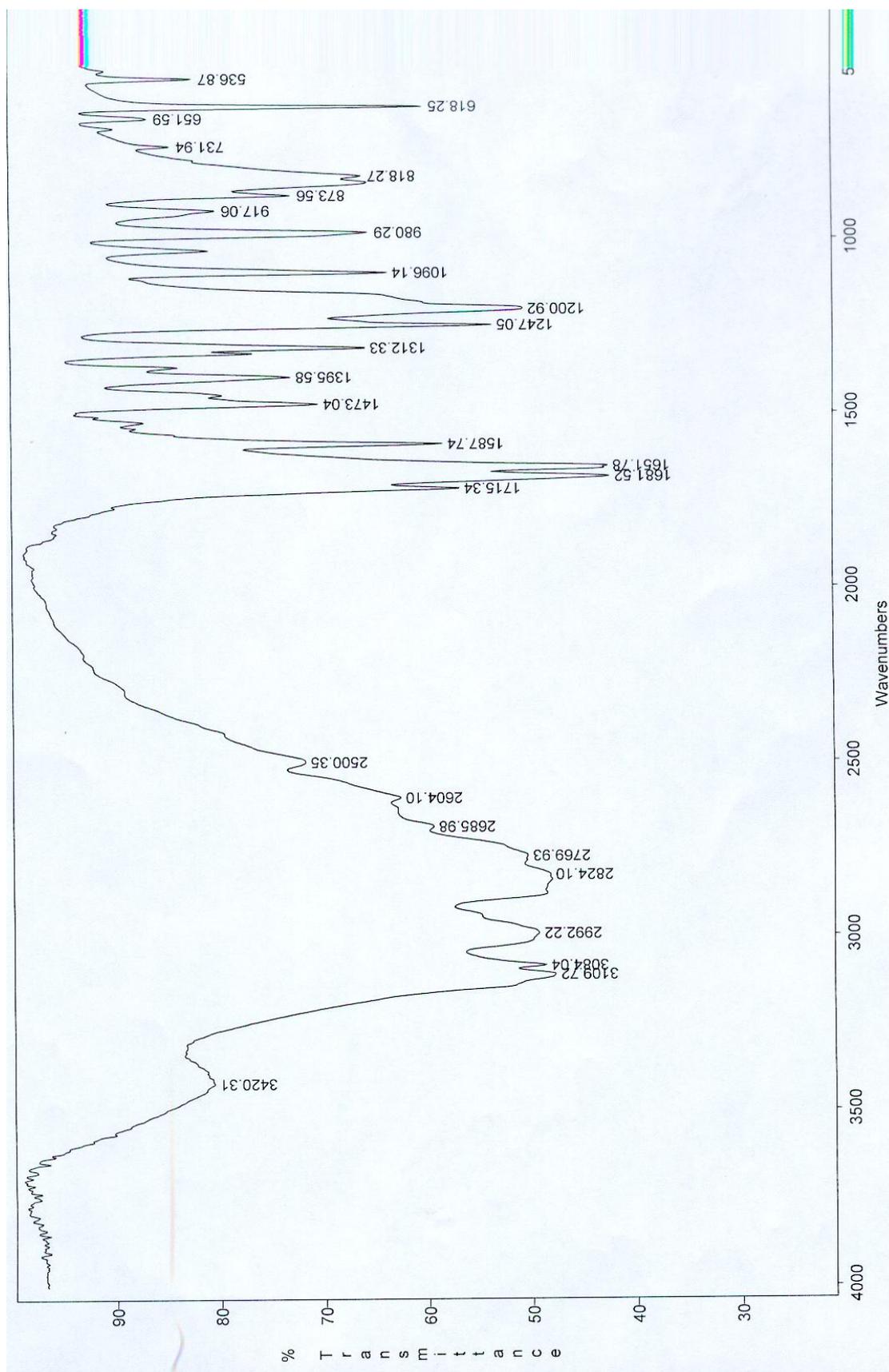


Figure 35: Spectre infrarouge du ligand HL¹.

IV.2.1.3. Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique (**Fig. 36**) du ligand HL¹, à l'état solide dans le Nujol anhydre, présente un ensemble des bandes qui sont situées entre 210nm et 300 nm (**tableau 5**).

Tableau 5: Bandes principales du spectre électronique du ligand HL¹.

La bande	La transition	Référence
• 215.79 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$	[11, 12]
• 269.29 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$	[11, 12, 13]
• 300.29 nm	$n \rightarrow \pi^*$	[11, 12]

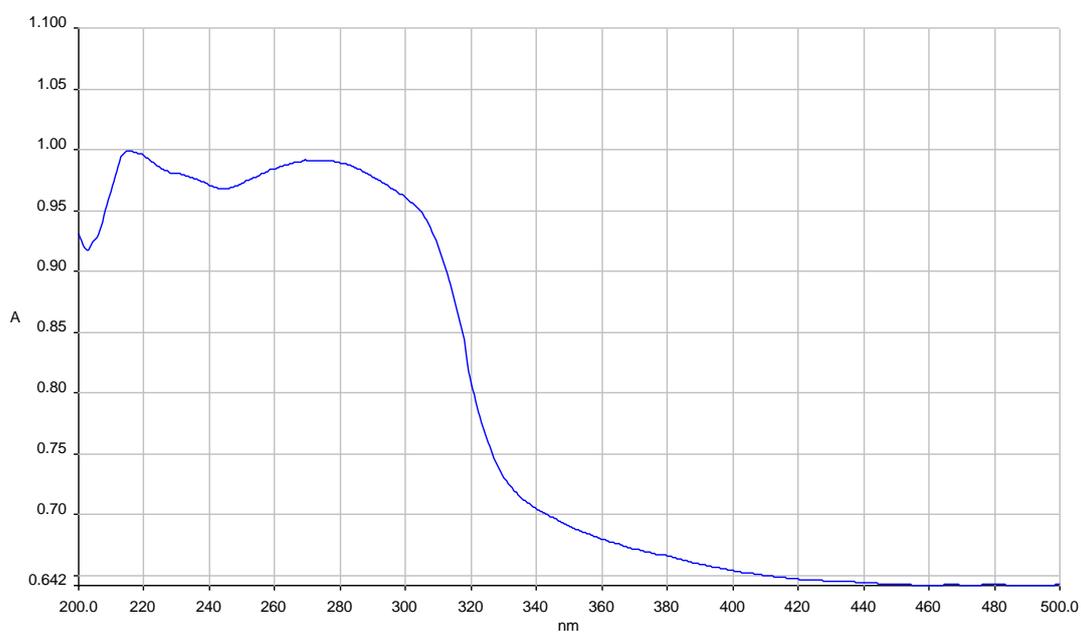


Figure 36: Spectre électronique du ligand HL¹.

IV.2.1.4. Spectre de masse

$m/z = 156,92$ (100%).

IV.2.2. H_2L^2

Le ligand H_2L^2 a été isolé sous forme d'un précipité jaune claire, de point de fusion 230°C . Ce ligand stable à l'air, soluble dans la majorité des solvants sauf dans l'éthanol, l'hexane et CCl_4 (**Tableau 1**).

IV.2.2.1. Analyse du spectre RMN ^1H

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand H_2L^2 (**tableau 6**).

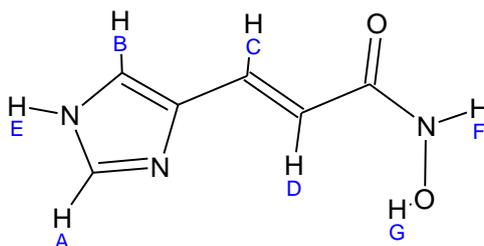


Tableau 6: Données du spectre RMN ^1H pour le ligand H_2L^2 .

Spectre RMN ^1H (déplacement chimique)	
$\delta H_A = 6,81$ ppm (d)	$\delta H_E = 11,42$ ppm (dd)
$\delta H_B = 7,41$ ppm (d)	$\delta H_F = 11,12$ ppm (d)
$\delta H_C = 6,46$ ppm (d)	$\delta H_G = 7,50$ ppm (d)
$\delta H_D = 5,00$ ppm (d)	



IV.2.2.2. Analyse du spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du ligand H_2L^2 , à l'état solide, dans le KBr (**fig. 37**) présente un ensemble des bandes qui sont indiquées dans le **tableau (7)**.

Tableau 7: Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du ligand H_2L^2 .

Spectre infrarouge		
• $\nu(NH)$ hydroxamique	$3420cm^{-1}$	[14]
• $\nu(NH)$ imidazole	$3420 cm^{-1}$	[7]
• $\nu(OH)$ hydroxamique	$3220 cm^{-1}$	[14]
• $\nu(NH)$ amide	$3123, 45 cm^{-1}$	[7]
• $\nu(C=O)$ hydroxamique	$1682.71 cm^{-1}$	[14]
• $\nu(C=N)$ imidazole	$1660.93 cm^{-1}$	[7, 8]
• $\nu(C=C)$ imidazole	$1589.10 cm^{-1}$	[14]
• $\delta(CH)$ imidazole	$617.92 cm^{-1}$	[15]

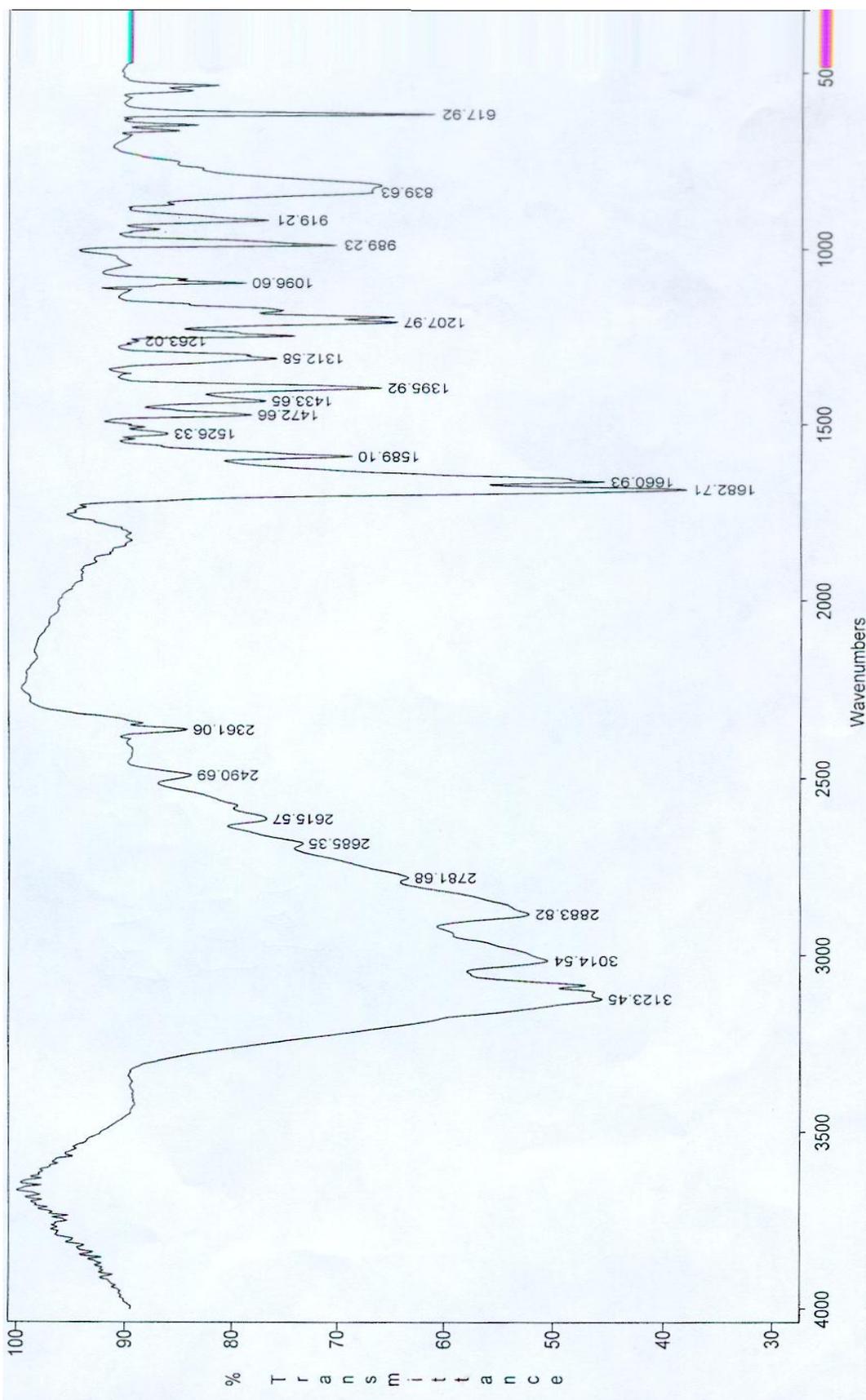


Figure 37 : spectre infrarouge du ligand H_2L^2 .

IV.2.2.3. Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique (**Fig. 38**) du ligand H_2L^2 à l'état solide dans le nujol anhydre, présente un ensemble des bandes entre 210 nm et 322 nm (**Tableau 8**).

Tableau 8: Bandes principales du spectre électronique du ligand H_2L^2 .

La bande	La transition	Référence
• 222.81 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$	[12]
• 259.90 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$	[12,13,16]
• 317.50 nm	$n \rightarrow \pi^*$	[12]

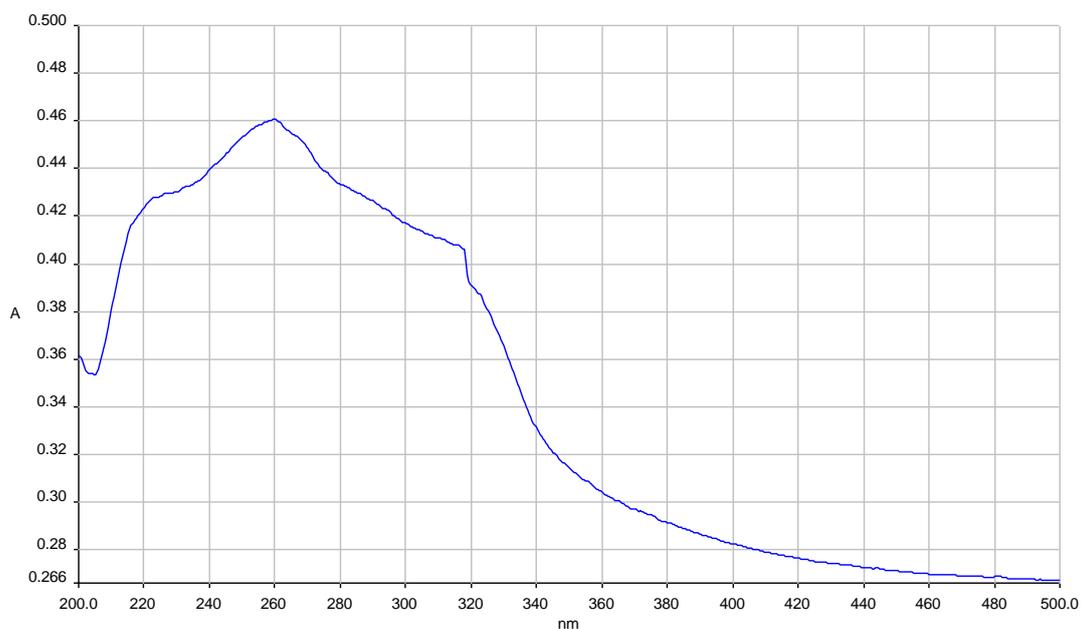


Figure 38: Spectre électronique de ligand H_2L^2 .

IV.2.2.4. Spectre de masse

$m/z = 154,01$ (100%)

IV.2.3. H_2L^3

Le ligand H_2L^3 a été isolé sous forme de précipité blanc, de point de fusion 220°C . Ce ligand stable à l'air, soluble dans la majorité des solvants sauf dans l'éthanol, l'hexane et CCl_4 (**Tableau 1**).

IV.2.2.1. Analyse du spectre RMN ^1H

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la position des protons dans le ligand H_2L^3 (tableau 9).

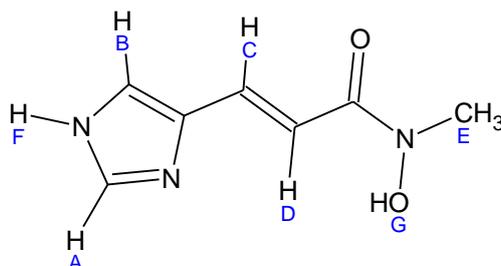


Tableau 9: Données du spectre RMN ^1H pour le ligand H_2L^3 .

Spectre RMN ^1H (déplacement chimique)	
$\delta H_A = 6,93$ ppm (d)	$\delta H_E = 4.20$ ppm (s)
$\delta H_B = 7,46$ ppm (d)	$\delta H_F = 11,32$ ppm (dd)
$\delta H_C = 6,42$ ppm (d)	$\delta H_G = 7.20$ ppm (s)
$\delta H_D = 5,30$ ppm (d)	

IV.2.3.2. Analyse du spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du ligand H_2L^3 , à l'état solide, dans le KBr (**Fig. 39**) est similaire à celui de H_2L^2 . La mise en évidence de cette structure à été déterminée par les bandes présentées dans le tableau (**10**).

Tableau 10: Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du ligand H_2L^3 .

Spectre infrarouge		
• $\nu(NH)$ imidazole	3442,68 cm^{-1}	[14, 17]
• $\nu(OH)$ hydroxamique	3124,19 cm^{-1}	[14, 18]
• $\nu(C=O)$ hydroxamic	1665.15 cm^{-1}	[19]
• $\nu(C=N)$ imidazole	1635.42 cm^{-1}	[8, 20]
• $\nu(C=C)$ imidazole	1580, 24 cm^{-1}	[8, 18]
• $\nu(C=C)$ aliphatique	1430.64 cm^{-1}	[18]
• $\delta(OH)$ hydroxamic	1106,50 cm^{-1}	[21]
• $\delta(CH)$ imidazole	617.67 cm^{-1}	[15]

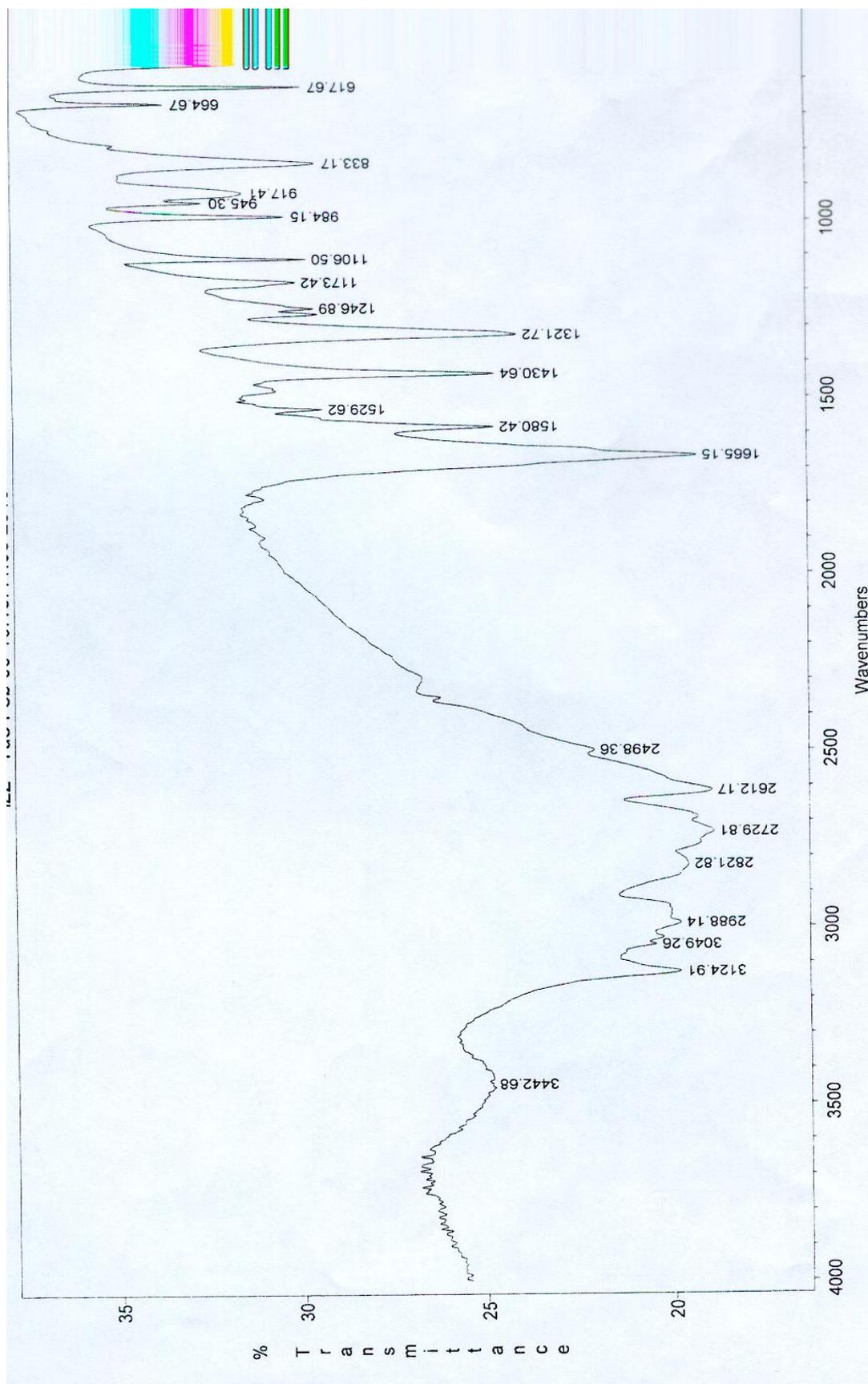


Figure 39: Spectre infrarouge du ligand H_2L^3 .

IV.2.3.3. Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique de H_2L^3 , à l'état solide dans le Nujol anhydre présente un ensemble de bandes entre 233,78 et 260nm (**Fig. 40, Tableau 11**).

Tableau 11: Bandes principales du spectre électronique du ligand H_2L^3 .

La bande	La transition	Référence
• 233.78 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$	[12, 13]
• 272.12 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$	[12, 13]
• 357.98 nm	$n \rightarrow \pi^*$	[12, 13]

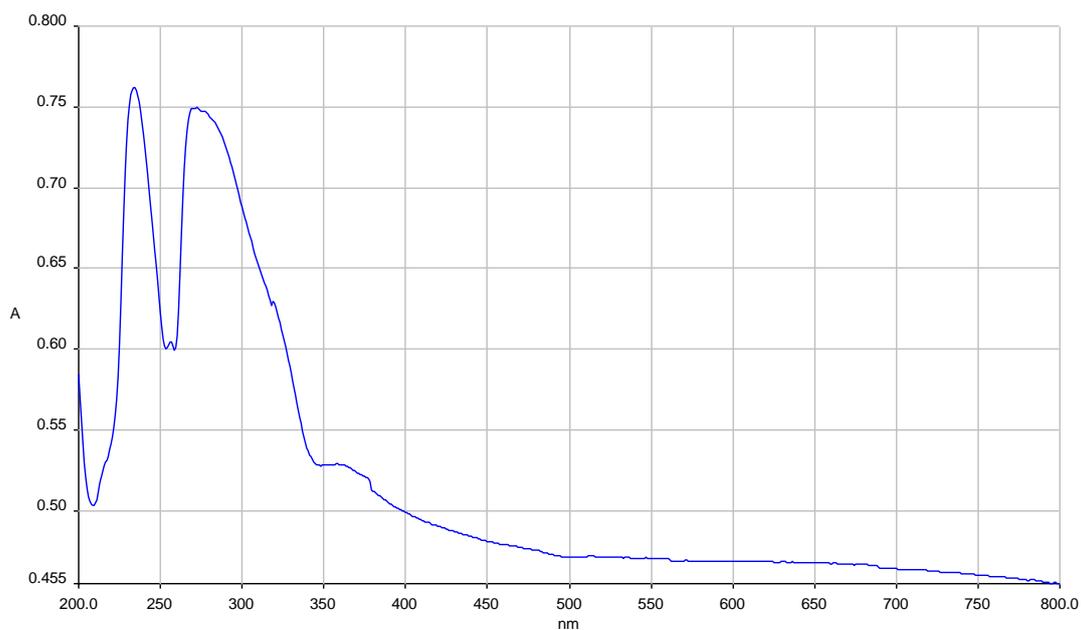


Figure 40: Spectre électronique du ligand H_2L^3 .

IV.2.3.4. Spectre de masse

$m/z = 167,98$ (100%)

IV.2.4. H_4L^4

Ce ligand a été isolé sous forme d'un précipité jaune de point de fusion 66°C . Il est stable à l'air, insoluble dans la majorité des solvants organiques mais soluble dans le méthanol, l'éthanol, le diméthylsulfoxyde (DMSO) et la diméthylformamide (DMF) (**Tableau 1**).

IV.2.4.1. Analyse du spectre RMN ^1H

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la position des protons dans le ligand H_4L^4 (**tableau 12**).

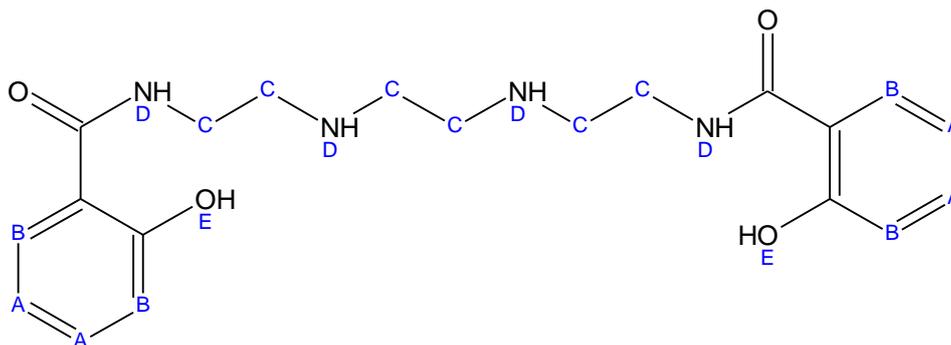


Tableau 12: Données du spectre RMN ^1H pour le ligand H_4L^4 .

Spectre RMN ^1H (déplacement chimique)	
$\delta H_A = 7,92$ ppm (dd)	$\delta H_D = 10,45$ ppm (large)
$\delta H_B = 7,45$ ppm (d)	$\delta H_E = 7,22$ ppm (s)
$\delta H_C = 4,30$ ppm (q)	

IV.2.4.2. Analyse de spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du ligand H_4L^4 à l'état solide dans le KBr (**Fig. 41**), présente un ensemble des bandes qui sont indiquées dans le tableau (**13**).

Tableau 13: Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du ligand H_4L^4 .

Spectre infrarouge		
• $\nu(NH)$ amine	$3390.34cm^{-1}$	[22]
• $\nu(NH)$ amide	$3331.50 cm^{-1}$	[22]
• $\nu(OH)$ phényle	$3271.14cm^{-1}$	[23]
• $\nu(CH)$ aliphatique	$2935.99 cm^{-1}$	[21]
• $\nu(C=O)$ amide	$1636.04 cm^{-1}$	[24]
• $\delta(NH)$ amide	$1595.58 cm^{-1}$	[15]
• $\delta(NH)$ amine	$1557.71 cm^{-1}$	[15]
• $\nu(C=C)$ aromatique	$1490.07 cm^{-1}$	[8]
• $\delta(OH)$ phényle	$1452.48 cm^{-1}$	[23]
• $\delta(CH)$ aromatique	$751.13 cm^{-1}$	[15]

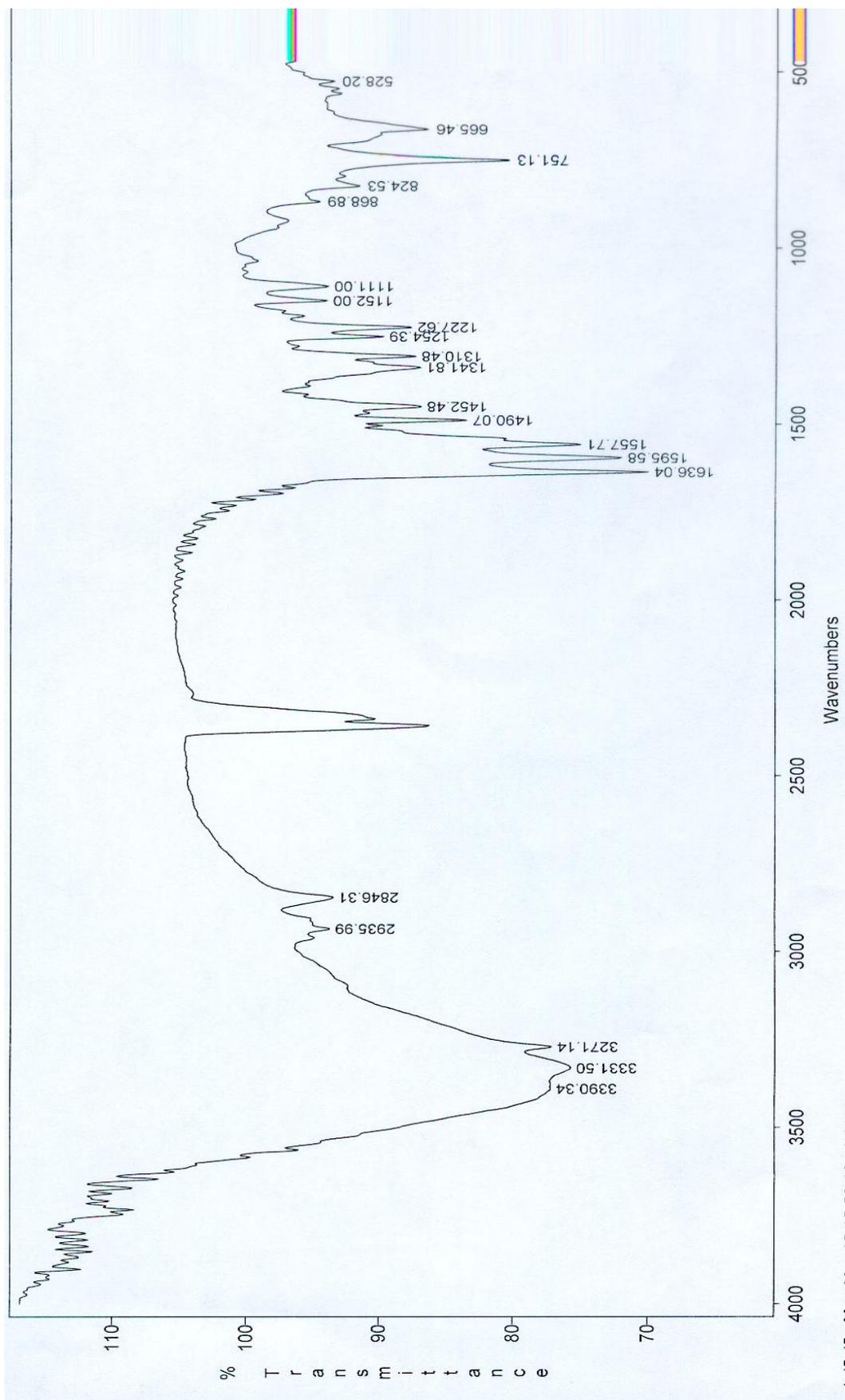


Figure 41: Spectre infrarouge du ligand H_4L^4 .

IV.2.4.3. Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique de H_4L^4 , à l'état solide dans le Nujol anhydre (**Fig. 42, tableau 14**), présente deux bandes caractéristiques.

Tableau 14: Bandes principales du spectre électronique du ligand H_4L^4 .

La bande	La transition	Référence
<ul style="list-style-type: none">• 242.68 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$	[12, 13]
<ul style="list-style-type: none">• 309.05 nm	$n \rightarrow \pi^*$	[12, 13]

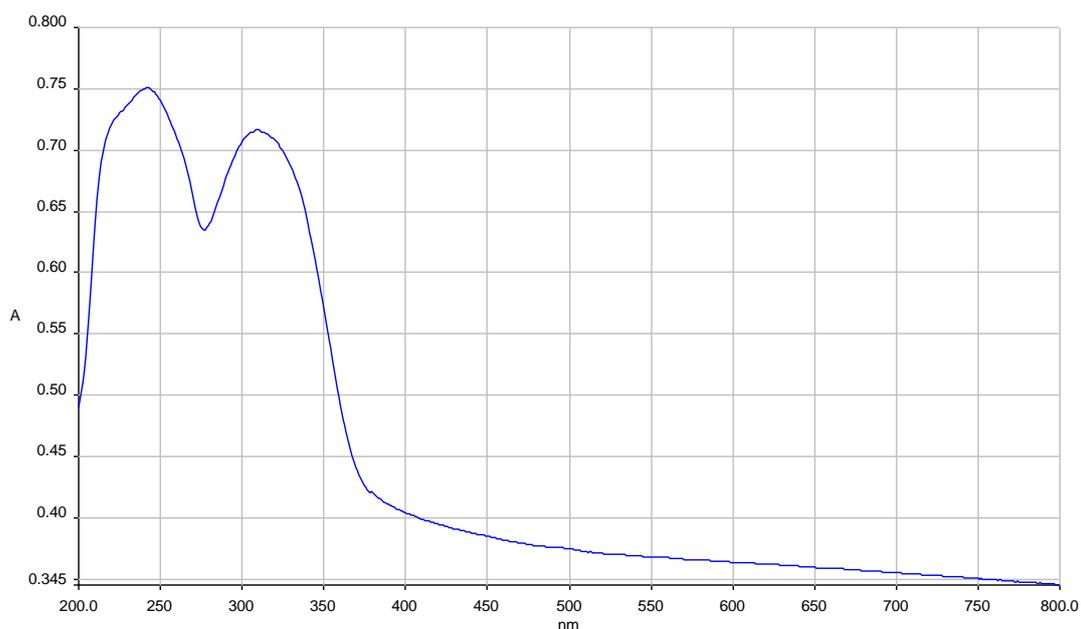


Figure 42: Spectre électronique de ligand H_4L^4 .

IV.2.2.4. Spectre de masse

$m/z = 386.88$ (100%)

IV.2.5. H_5L^5

Ce ligand a été isolé sous forme de précipité jaune, de point de fusion 126°C , stable à l'air, insoluble dans la majorité des solvants organiques mais soluble dans le méthanol, l'eau, le diméthylsulfoxyde (DMSO) et la diméthylformamide (DMF) (**Tableau 1**).

IV.2.5.1. Analyse du spectre RMN ^1H

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la position des protons dans le ligand H_5L^5 (tableau 15).

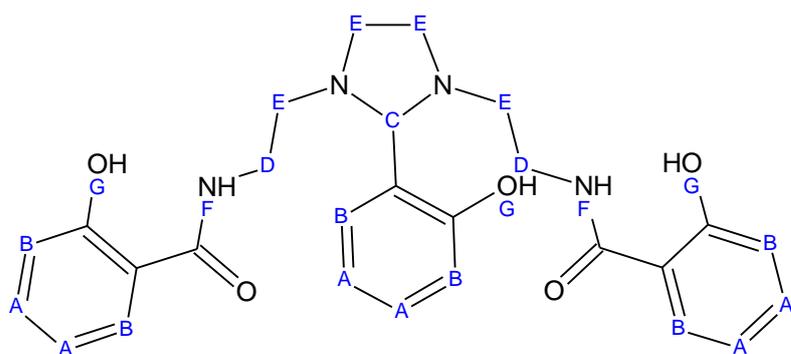


Tableau 15: Données du spectre RMN ^1H pour le ligand H_5L^5 .

Spectre RMN ^1H (déplacement chimique)

$$\delta\text{H}_A = 7,89 \text{ ppm (dd)}$$

$$\delta\text{H}_E = 4,62 \text{ ppm (t)}$$

$$\delta\text{H}_B = 7,52 \text{ ppm (d)}$$

$$\delta\text{H}_F = 9,94 \text{ ppm (large)}$$

$$\delta\text{H}_C = 4,16 \text{ ppm (s)}$$

$$\delta\text{H}_G = 7,32 \text{ ppm (s)}$$

$$\delta\text{H}_D = 4,50 \text{ ppm (q)}$$

IV.2.5.2. Analyse du spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du ligand H_5L^5 , à l'état solide, dans le KBr (**Fig. 43**) est similaire à celui de H_4L^4 avec des petites différences a cause de la formation d'imidazole. La mise en évidence de cette structure à été déterminée par les bandes présentés dans le tableau (16).

Tableau 16: Bandes principales du spectre infrarouge du ligand H_5L^5 .

Spectre infrarouge

• $\nu(\text{C}=\text{O})$ amide	1642.19 cm^{-1}	[24]
• $\nu(\text{NH})$ imidazole	3386.46 cm^{-1}	[7, 13, 22]
• $\nu(\text{NH})$ amide	3386.46 cm^{-1}	[7, 13, 22]
• $\nu(\text{NH})$ OH	3386.46 cm^{-1}	[7, 13, 22]
• $\nu(\text{C}=\text{N})$ imidazole	1637 cm^{-1}	[20]
• $\nu(\text{C}-\text{O})$ phényle	1531.80 cm^{-1}	[20]
• $\delta(\text{NH})$ amide	1593,52 cm^{-1}	[15]
• $\delta(\text{OH})$ phényle	1254,73 cm^{-1}	[10]
• $\nu(\text{C}=\text{C})$ imidazole	1531, 80 cm^{-1}	[13]

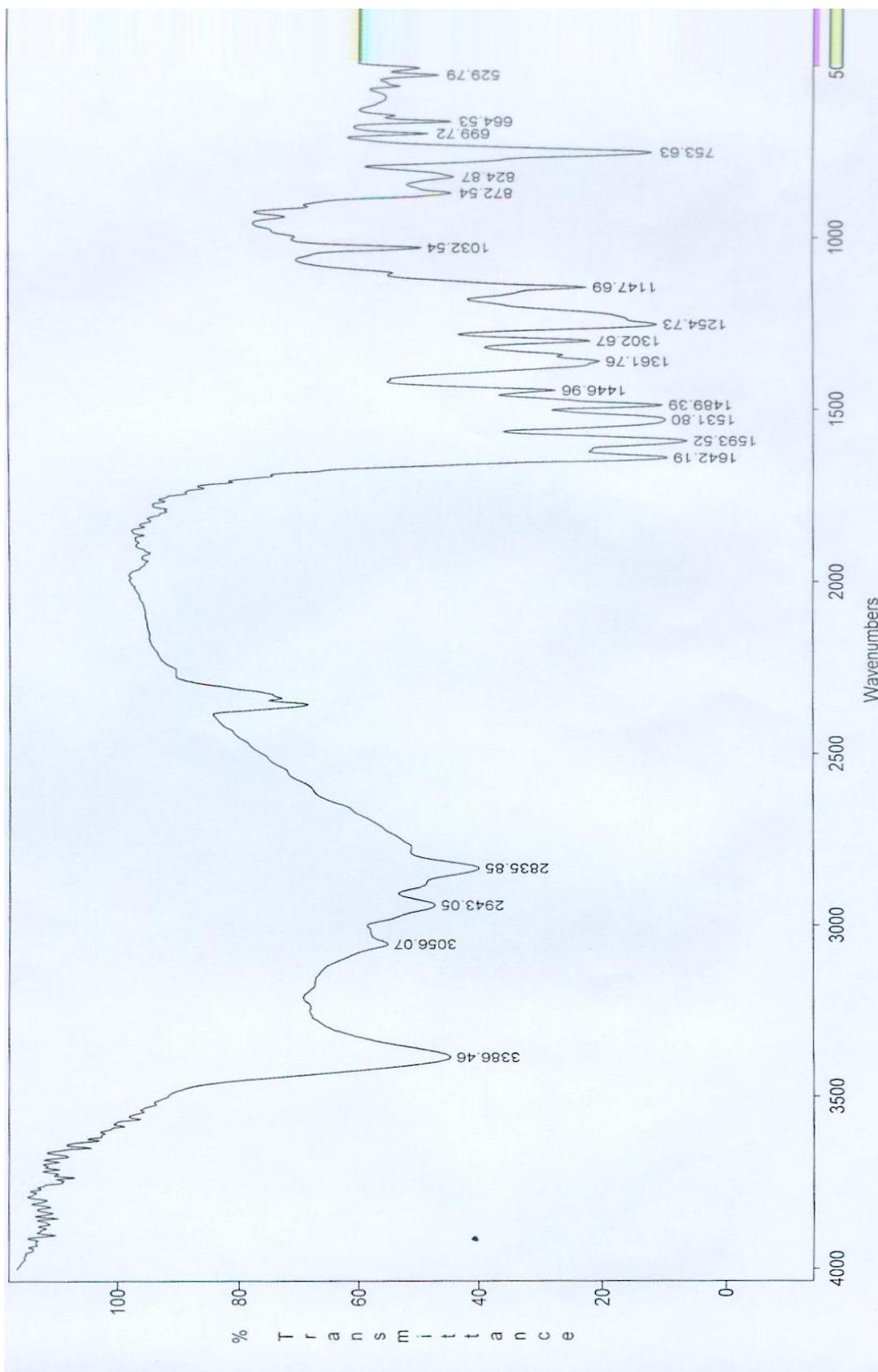


Figure 43: Spectre infrarouge du ligand H₅L⁵.

IV.2.5.3. Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique de H_5L^5 à l'état solide dans le Nujol anhydre (**Fig. 44**), présente un ensemble de bandes (**Tableau 17**).

Tableau 17 : Bandes principales du spectre électronique du ligand H_5L^5 .

La bande	La transition	Référence
• 221.48 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$	[12, 13]
• 241.79 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$	[12, 13]
• 283.36 nm	$n \rightarrow \pi^*$	[12, 13]
• 308.03 nm	$n \rightarrow \pi^*$	[12, 13]

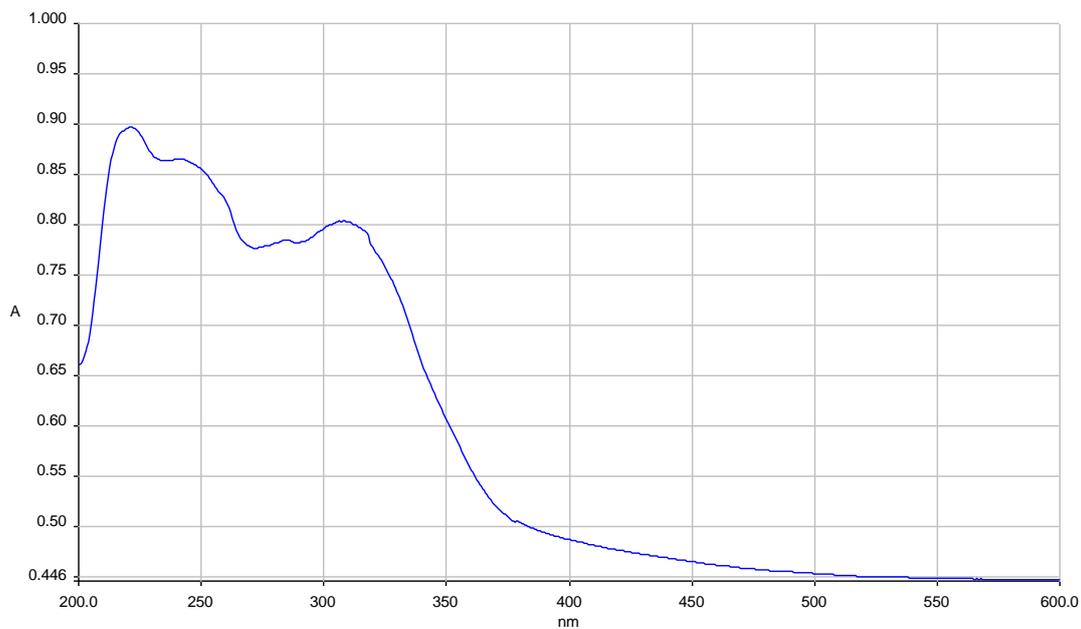


Figure 44: Spectre électronique de ligand H_5L^5 .

IV.2.5.4. Spectre de masse

$m/z = 492,56$ (100%)

IV.2.6. H_5L^6

Ce ligand a été isolé sous forme de précipité jaune, de point de fusion 142°C . Il est stable à l'air, insoluble dans la majorité des solvants organiques mais soluble dans le méthanol, l'eau, le diméthylsulfoxyde (DMSO) et la diméthylformamide (DMF) (**Tableau 1**).

IV.2.6.1. Analyse du spectre RMN ^1H

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la position des protons dans le ligand H_5L^6 (**tableau 18**).

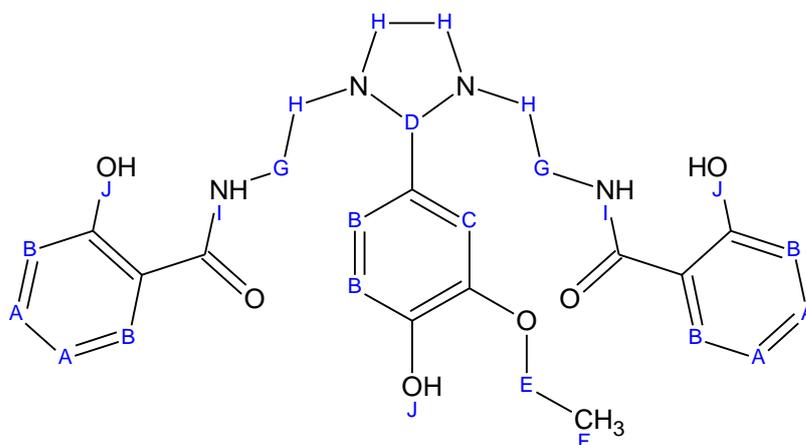


Tableau 18: Données du spectre RMN ^1H pour le ligand H_5L^6 .

Spectre RMN ^1H (déplacement chimique)

$\delta\text{H}_A = 7,89$ ppm (dd)	$\delta\text{H}_F = 2,31$ ppm (t)
$\delta\text{H}_B = 7,52$ ppm (d)	$\delta\text{H}_G = 4,50$ ppm (q)
$\delta\text{H}_C = 7,49$ ppm (s)	$\delta\text{H}_H = 4,62$ ppm (t)
$\delta\text{H}_D = 4,72$ ppm (s)	$\delta\text{H}_I = 4,62$ ppm
$\delta\text{H}_E = 3,20$ ppm (q)	$\delta\text{H}_J = 7,42$ ppm (s)

IV.2.6.2. Analyse de spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du ligand H_5L^6 à l'état solide dans le KBr (**Fig. 45**), est déterminé par les bandes présentés dans le tableau (19).

Tableau 19: Bandes principales du spectre infrarouge du ligand H_5L^6 .

Spectre infrarouge

• $\nu(\text{C}=\text{O})$ amide	$1684,92$ cm^{-1}	[22, 24]
• $\nu(\text{OH})$ phénol	$3366,10$ cm^{-1}	[10]
• $\nu(\text{NH})$ imidazole	$3425,09$ cm^{-1}	[13 , 23]
• $\nu(\text{NH})$ amide	$3425,09$ cm^{-1}	[13 , 23]
• $\nu(\text{C}=\text{N})$ imidazole	$1643,96$ cm^{-1}	[8, 20]
• $\nu(\text{C}=\text{C})$ imidazole	$1591,87$ cm^{-1}	[8]
• $\nu(\text{C}-\text{O})$ (OCH_3)	$1268,06$ cm^{-1}	[10]
• $\nu(\text{C}-\text{H})$ (OCH_3)	$2850,56$ cm^{-1}	[24]
• $\delta(\text{NH})$ amide	$1591,87$ cm^{-1}	[15]
• $\delta(\text{OH})$ phényle	$1168,77$ cm^{-1}	[10]

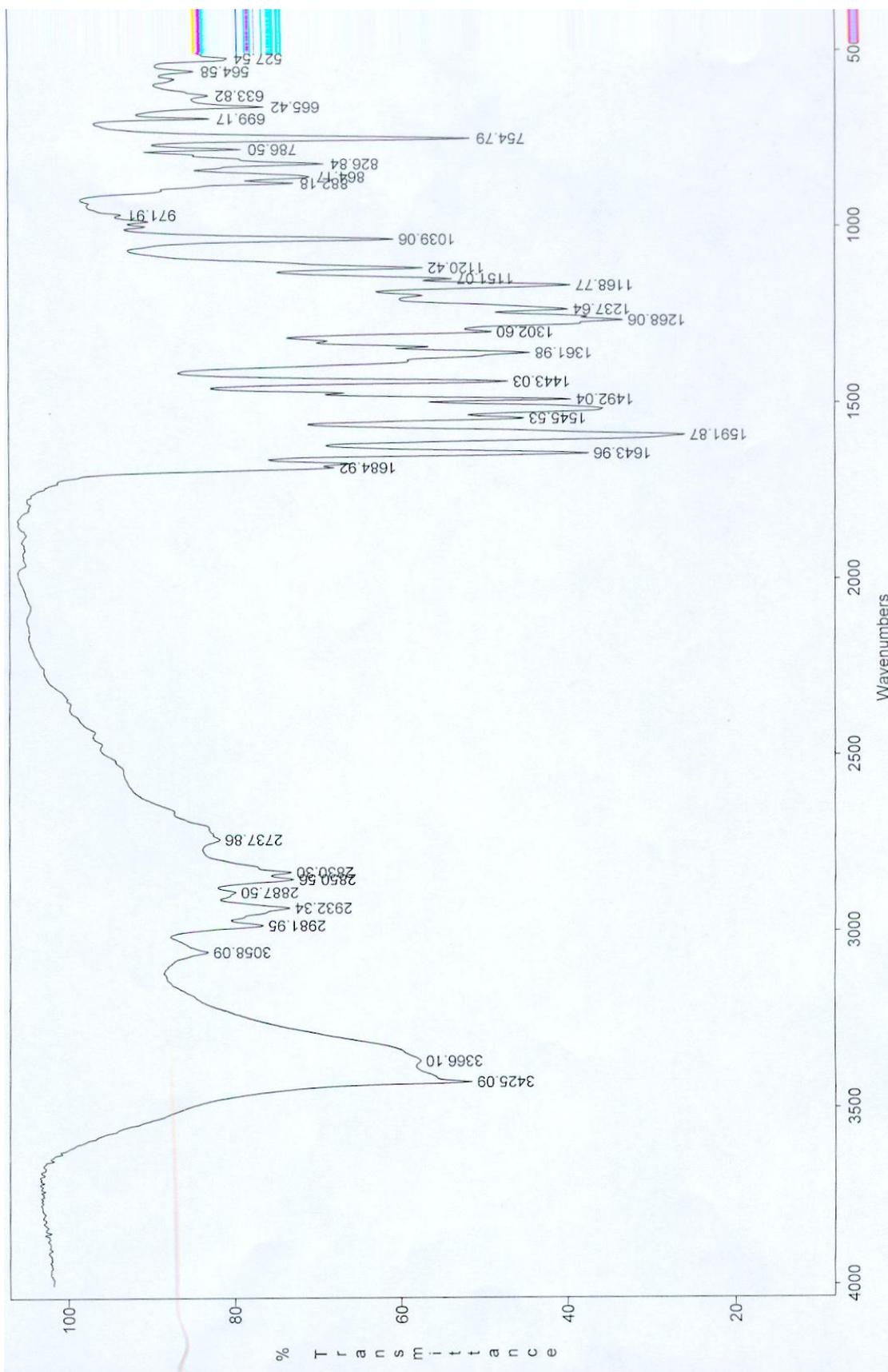


Figure 45 : Spectre infrarouge du ligand H₅L⁶.

IV.2.6.3. Analyse de spectre électronique

Le spectre électronique de H_5L^6 , à l'état solide dans le Nujol anhydre (**Fig. 46; Tableau 20**), présente un ensemble des bandes qui sont situées entre 220 nm et 310 nm.

Tableau 20: Bandes principales du spectre électronique du ligand H_5L^6 .

La bande	La transition	Référence
• 210 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$	[7, 12, 13]
• 229.86 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$	[7, 12, 13]
• 271.87 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$	[7, 12, 13]
• 297.57 nm	$n \rightarrow \pi^*$	[7, 12, 13]
• 308.03 nm	$n \rightarrow \pi^*$	[7, 12, 13]

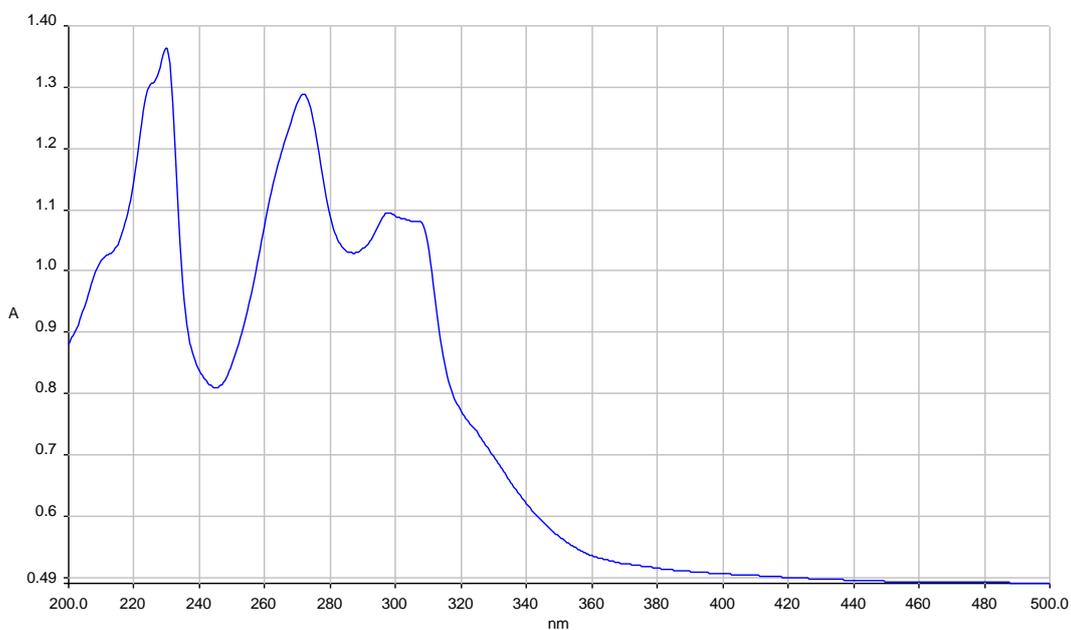


Figure 46: Spectre électronique de ligand H_5L^6 .

IV.2.6.4. Spectre de masse

$m/z = 536,25$ (100%)

V. Discussion et conclusion

Les données de l'analyse élémentaire de **HL**¹, **H₂L**², **H₂L**³, **H₅L**⁵ et **H₆L**⁶ sont en accord avec les formules théoriques de chaque composé.

Les spectres IR des ligands imidazoliques montrent la présence des bandes d'absorption caractéristiques de ce cycle [7] à ~ 1550 , 1490 et 1325 cm^{-1} , à ~ 1260 , 1140 et 1060 cm^{-1} pour les déformations de la liaison C-H dans le plan et à ~ 940 , 840 et 760 cm^{-1} pour les déformations de la liaison C-H hors du plan du cycle imidazolique. L'apparition d'une large bande d'absorption entre $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ traduit l'intervention de l'hydrogène amine imidazolique dans des liaisons hydrogène [7].

Les cinq ligands sont caractérisés par la présence d'une fonction cétonique dans l'intervalle $1636 - 1715 \text{ cm}^{-1}$, hydroxamique pour les ligands imidazoliques **HL**¹, **H₂L**² et **H₂L**³ et amide pour les ligands imidazolidiniques **H₅L**⁵ et **H₆L**⁶. Cependant l'existence d'une bande d'absorption pour le ligand **HL**¹ à 1312 cm^{-1} qui correspond à la vibration $\nu(\text{C} - \text{O})$, montre que ce ligand est sous la forme tautomérique céto-énolique [10] (Fig. 47).

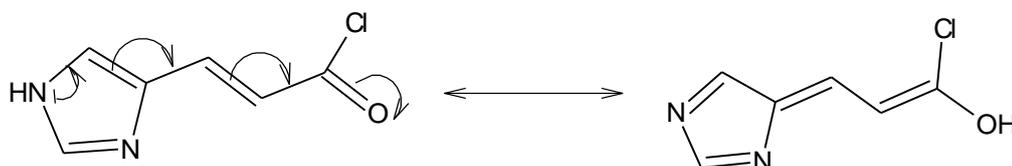


Figure 47

La présence de deux massifs larges à $(1750-2050) \text{ cm}^{-1}$ et à $(2200-2700) \text{ cm}^{-1}$, peut être attribuée à l'existence d'une liaison hydrogène inter et/ ou intramoléculaire entre la fonction chlorure, l'oxygène amide et l'hydrogène phénolique, amide ou imidazolique [7] comme indiquée dans les figures 48 et 49.

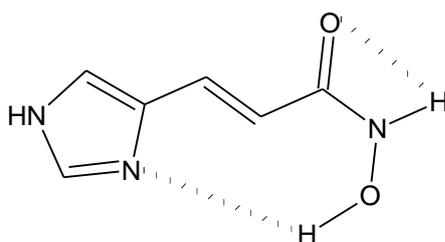


Figure 48

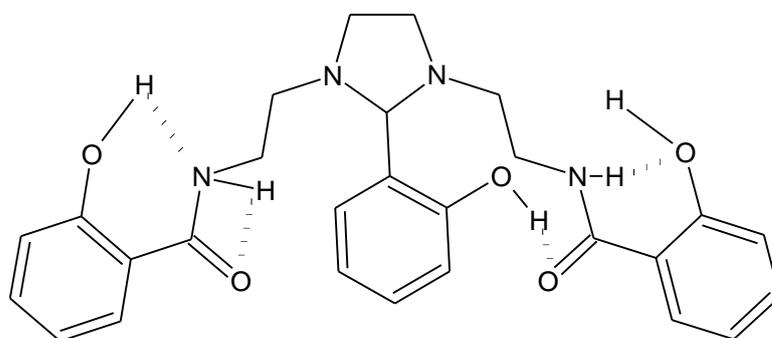


Figure 49

Les spectres RMN ^1H des ligands confirment cette forme par le signal du proton N-H à $(11,12 - 11,36) \text{ ppm}$ au lieu de 12 ppm [7] pour les ligands HL^1 , H_2L^2 , H_2L^3 et l'absence du signal du proton phénolique pour les ligands H_5L^5 et H_6L^6 .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A.I. Vogel, A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, Longmans, (London), (1961).
- [2] Crystal Structure Analysis, Molecular Enraf-Nonius (MOLEN), Delft Instruments X-ray Diffraction B (1990).
- [3] N. Walker, D. Stuart, Acta Cryst. 39 (1983) 158.
- [4] A. Altomare, G. Cascarano, C.Giacovazzo, A.Guagliardi SIR92- a program for crystal structure solution, J. Appl. Crystallogr. 26 (1993) 343.
- [5] C.T. Prewitt, Fortran IV Full-Matrix, Crystallographic Least-Squares Program, SFLS 5 (1966).
- [6] H. Wegner and R. Weidenhagen, Ber. 70 (1937) 7309.
- [7] M. R. Grimmet, Science of synthesis 12 (2002) 325.
- [8] L. Zhao-Yang, Z. Zhi-Min, D.Jing-Wei, H. Hui-Zhen, L.Xiao-Xu, Y.Shan-Tang, L. Ying-Liang, Journal of Molecular Structure 963 (2010) 50.
- [9] A. T. Colak, F. Colak, D. Akduman, O. Z. Yesilel, O. Buyukgungo, Solid State Sciences 11 (2009) 1908.

- [10] J.R. Dyer, Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques (Dunod), **152**, (1970).
- [11] Y. Yun-Nan, P. Wen-long, S. Hua-Can, Dyes and Pigments 86 (2010) 249.
- [12] N.L. Allinger, M.P. Cava, D.C. Jongh, C.R. Johnson, N.A. Lebel, C.L. Stevens, Structure des molécules 3 (1983) 830.
- [13] D. Zois, C. Vartzouma, Y. Deligiannakis, N. Hadjiliadis, L. Casella, E. Monzani, M. Louloud, journal of Molecular catalysis A: Chemical 261(2007) 306.
- [14] T. Kunitake and S. Horie, Bulletin of the society of japan 48 (1975) 1304.
- [15] M. C. Rodriguez-Argüelles, S. Mosquera Vazquez , J. Sanmartin-Matalobos , A. M. Garcia-Deibe , C. Pelizzi, F. Zani, Polyhedron 29 (2010) 864.
- [16] K. S. Ashish, K. Prashant, Y. Mahendra, S. P. Daya, Journal of Organometallic Chemistry 695 (2010) 567.
- [17] R. Demir-Cakan, P. Makowski, M. Antonietti , F. Goettmann, M. Titirici, Catalysis Today 150 (2010) 115.
- [18] U. Uçucu, N. G. Karaburun, I. Isikdag, Farmaco 56 (2001) 285.

- [19] S. Quintal, M. C. Gimeno, A. Laguna, M. J. Calhorda, *Journal of Organometallic Chemistry* 695 (2010) 558.
- [20] P.K.S. Chowdhury, U. Mukhopadhyay, D. Ray, *Indian Journal of Chemistry* 38 (1999) 1159.
- [21] P. Drozdowska, B. Pawlaka, T. Głowiak, *Journal of Molecular Structure* 654 (2003) 111.
- [22] H.Hsu-Shan, C.Tsung-Chih, C.Ruei-Huei, H. Kuo-Feng, J. Huang, J. Jing-Ru, C.Chun-Liang, L. Chia-Chung, L. Yang, L. Jing-Jer, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 17 (2009) 7418.
- [23] R. Carballo, A. Casti~neiras, B. Covelo, E. Garcia-Martinez, J. Niclos c, E.M. Vazquez-Lopez, *Polyhedron* 23 (2004) 1505.
- [24] J. M. Lazaro Martinez, M. F. Leal Denis, V. C. Dall'Orto, G.Y. Buldain, *European Polymer Journal* 44 (2008) 392.

**SYNTHESE ET PROPRIETES DES
COMPLEXES DERIVES DES LIGANDS
IMIDAZOLIQUES**

I. INTRODUCTION

LA METHODE LA PLUS GENERALE DE PREPARATION DES COMPLEXES METALLIQUES DERIVANT DES LIGANDS IMIDAZOLIQUES, EST DE METTRE EN CONTACT LES QUANTITES STØECHIOMETRIQUES DE SELS METALLIQUES ET DES LIGANDS DANS LE METHANOL, L'ETHANOL OU L'EAU [1]. LA REACTION EST REALISEE SOUS AGITATION A TEMPERATURE AMBIANTE OU A CHAUFFAGE MODERE.

II. SynthEse des complexes

Les réactions de complexation de nos ligands sont réalisées dans l'eau ou le méthanol. Après précipitation, les complexes sont isolés par filtration sous vide, lavés avec un peu de l'eau ou de méthanol, puis séchés sous pression réduite en présence de gel de silice.

II.1. Synthèse des complexes de calcium(II), cuivre(II), zinc(II) et Fer(III) dérivés du ligand HL¹ :

II.1.1. Complexe de calcium(II)

Le complexe de calcium(II) a été préparé par addition de 10 ml d'une solution aqueuse de O, 14 g (0,0025 moles) CaO à 40ml d'une solution aqueuse contenant 0,35g (0,0025 moles) du ligand HL¹ chauffée a 50°C. Le mélange réactionnel est maintenu en chauffage sous agitation pendant deux heures. La solution obtenue après filtration a été laissée au repos pendant plusieurs jours.

Les cristaux blancs ont été récupérés par filtration après évaporation du 2/3 du solvant, lavés avec de l'éther diéthylique puis séchés sous gel de silice.

II.1.2. Complexe de cuivre(II)

Le complexe de Cuivre(II) a été préparé et isolé de façon analogue que celle du complexe calcium(II), en utilisant 0,35g (0,0025 moles) du ligand HL¹ et 0,15g (0,0025 moles) de CuO comme sel métallique.

Les cristaux bleus ont été récupérés par filtration après évaporation de la totalité du solvant, lavés avec de l'éther diéthylique puis séchés sous gel de silice.

II.1.3. Complexe de zinc

Le complexe de zinc a été obtenu de la même façon que celle des complexes de calcium(II) et cuivre(II), en utilisant 0,35g (0,0025 moles) du ligand HL¹ et 0,16g (0,0025 moles) de ZnO comme sel métallique.

Les cristaux blancs ont été récupérés par filtration après évaporation du solvant, lavés avec de l'éther diéthylique puis séchés sous vide dans un dessiccateur.

II.1.4. Complexe de Fer

Le complexes de Fer(III) a été préparé de la même façon que celle des complexes de calcium(II), cuivre(II) et zinc(II) en utilisant un mélange équimolaire de solution aqueuse de 0,35g (0,0025 moles) de ligand HL¹ et une solution aqueuse de 0,88g (0,0025 moles) de Fe(ClO₄)₃.H₂O. Le mélange réactionnel est maintenu en chauffage sous agitation pendant deux heures. La solution obtenue après filtration a été laissée au repos pendant plusieurs jours. Les cristaux rouges ont été récupérés par filtration après évaporation du solvant, lavés avec de l'éther diéthylique puis séchés sous gel de silice.

Le tableau **21** rassemble les données analytiques des complexes de calcium(II), cuivre(II), zinc(II) et Fer(III) dérivés du ligand HL¹.

Tableau 21: Données analytiques des complexes de calcium(II), cuivre(II), zinc(II) et Fer(III) dérivés du ligand HL¹.

Complexe	% Calc % (Exp)						Λ° ms.cm ² .mol ⁻¹
	C	H	N	O	Cl	M	
[Ca(HL ¹) ₂ H ₂ O]. CH ₃ OH	42.42 (42.32)	3,26 (4.01)	15.32 (15.02)	11,83 (11.47)	14.33 (14.32)	12.84 (12.86)	54.80
[Zn(HL ¹) ₂ H ₂ O]	42,27 (42,42)	3,42 (3,21)	15,82 (15,83)	11,87 (11,92)	14.32 (14.32)	12.30 (12.29)	105.60
[Cu(HL ¹) ₂ H ₂ O].1.5 H ₂ O	42,67 (42,87)	3,96 (3,58)	15,33 (15,63)	11,41 (11,35)	14.29 (14.32)	12,34 (12,25)	102.06
[Fe(HL ¹) ₂ (ClO ₄) H ₂ O]	30.57 (30.38)	3.69 (3.55)	11.49 (11.96)	20.98 (20.19)	21.82 (22.00)	11.45 (11.92)	288.4

II.2. Synthèse des complexes de cuivre(II) dérivés des ligands HL¹, H₂L², H₂L³, H₅L⁵ et H₅L⁶

II.2.1. Complexes de cuivre(II) avec HL¹, H₂L² et H₂L³

Les complexes de cuivre (II) sont obtenus par condensation équimolaire d'une solution méthanolique (10 ml) de 0.381 g ($5 \cdot 10^{-3}$ moles) de HL¹, 0.418 g ($5 \cdot 10^{-3}$ moles) de H₂L², 0.456 g ($5 \cdot 10^{-3}$ moles) de H₃L³ avec une solution méthanolique (10ml) de 0.544 g ($5 \cdot 10^{-3}$ mol) d'acétate de cuivre(II) en présence de 1.12g (0.02 moles) de KOH. Le mélange réactionnel est maintenu en agitation à température ambiante pendant 2h. Les complexes solides obtenus sont isolés par filtration, lavés plusieurs fois avec le méthanol puis séchés sous vide sur gel de silice.

II.2.2. Complexes de cuivre(II) avec H₅L⁵, H₅L⁶

Les complexes de cuivre (II) sont obtenus par condensation d'une solution méthanolique (10 ml) de 0.462g (10^{-3} mole) de H₅L⁵ et 0.534g (10^{-3} mole) de H₅L⁶ avec une solution méthanolique (10ml) de 0.36 g ($2 \cdot 10^{-3}$ moles) d'acétate de cuivre(II) en présence de 0.168g ($3 \cdot 10^{-3}$ moles) de KOH. Le mélange réactionnel est maintenu en agitation à température ambiante pendant 3h. Les complexes solides obtenus sont isolés par filtration, lavés plusieurs fois avec le méthanol puis séchés sous vide sur gel de silice dans un dessiccateur.

Les cristaux de complexe de cuivre(II) dérivés de H₅L⁵ sont obtenus par la diffusion (DMSO/CHCl₃), dérivés de H₅L⁶ sont obtenus par la diffusion (MeOH/CH₂Cl₂).

Le tableau **22** rassemble les données analytiques des complexes de cuivre(II)

Tableau 22: Données analytiques des complexes de cuivre(II).

Complexe	% Calc % (Exp)					Λ° ms.cm ² .mol ⁻¹
	C	H	N	O	M	
[Cu(HL ¹) ₂]	42,03 (42,04)	3,22 (3,21)	15,89 (15,82)	11,5 (11,6)	12,80 (12,93)	112.1
[Cu(H ₂ L ²) ₂ CH ₃ OH]. 0.5CH ₃ OH	45,27 (45,22)	4,49 (4,21)	20,07 (20,20)	18,87 (17,92)	12,30 (12,45)	112.6
[Cu(H ₂ L ³) ₂ CH ₃ OH]. CH ₃ OH	45,67 (45,87)	4,61 (4,58)	18,36 (18,63)	17,81 (17,65)	13,55 (13,27)	73.4
[Cu ₂ (H ₃ L ⁵)(OH)H ₂ O]	50,43 (50,90)	5,57 (5,82)	8,74 (8,68)	18,76 (18,28)	16,50 (16,32)	16.52
[Cu ₂ (H ₃ L ⁶)(OH)H ₂ O]	51,10 (51,63)	5,62 (5,42)	9,14 (9,11)	17,79 (17,59)	16,35 (16,25)	56.54

III. Propriétés des complexes

III.1. Stabilité

Les complexes synthétisés sont stables et ne demandent pas de condition particulière de conservation. Ces complexes sont conservés à l'abri de l'air, sous vide dans un dessiccateur.

III.2. Solubilité

Les résultats de la solubilité des complexes sont indiqués dans les tableaux (**23** et **24**).

Ils sont tous insolubles à température ambiante dans les solvants organiques comme le méthanol et l'éthanol. Les moins solubles sont ceux du cuivre(II). Ces derniers précipitent même à chaud.

Ils sont tous légèrement solubles dans le diméthylformamide, dans le diméthylsulfoxyde. De plus, ils sont pratiquement solubles dans le diméthylsulfoxyde.

Ils sont tous solubles dans l'eau à l'exception du complexe de cuivre(II) dérivé de HL¹.

III.3. Conductivité

Les mesures de la conductivité réalisées dans DMSO à 25 °C ont montré que certains complexes obtenus ne sont pas ioniques, car les conductivités sont très faibles. Les autres complexes sont peu, voire pas ioniques ce qui nous permet de conclure que les ions chlorures font partie des complexes. Les résultats de ces mesures sont indiqués dans les tableaux (**21** et **22**).

Tableau 23: Propriétés physiques des complexes de Calcium(II), Zinc(II), et Cuivre(II) dérivés du ligand HL¹.

complexe	Couleur	F°C	H ₂ O	MeOH	EtOH	CCl ₄	Acétone	Hexane	DMSO	DMF
[Ca(HL ¹) ₂ H ₂ O]. CH ₃ OH	Blanc	250	S	INS	INS	INS	INS	INS	PS	PS
[Zn(HL ¹) ₂ H ₂ O]	Blanc	260	S	INS	INS	INS	INS	INS	PS	INS
[Cu(HL ¹) ₂ H ₂ O].1.5H ₂ O	Bleu	>280	S	INS	INS	INS	INS	INS	S	PS
[Fe(HL ¹) ₂ (ClO ₄)H ₂ O]	Rouge orange	>280	S	INS	INS	INS	INS	INS	S	PS

- S : Soluble
- PS : partiellement soluble
- INS : insoluble

Tableau 24: Propriétés physiques des complexes de cuivre (II).

Complexe	Couleur	Ren(%)	F°C	H ₂ O	MeOH	EtOH	CCl ₄	Acétone	Hexane	DMSO	DMF
[Cu(HL ¹) ₂]	Bleu	60	>280	INS	INS	INS	INS	INS	INS	S	PS
[Cu(H ₂ L ²) ₂ CH ₃ OH]. 0.5CH ₃ OH	Bleu	70	>280	PS	INS	INS	INS	INS	INS	PS	PS
[Cu(H ₂ L ³) ₂ CH ₃ OH]. CH ₃ OH	Bleu	72	>280	PS	INS	INS	INS	INS	INS	PS	PS
[Cu ₂ (H ₅ L ⁵)(OH)H ₂ O]	Vert	65	>280	S	INS	PS	PS	INS	INS	S	PS
[Cu ₂ (H ₅ L ⁶)(OH)H ₂ O]	Vert	65	>280	S	INS	PS	INS	INS	INS	S	PS

- S : Soluble
- PS : partiellement soluble
- INS : insoluble
- Ren : rendement

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode de préparation des complexes. Nous avons également déterminé leurs caractères analytiques : analyse élémentaire, point de fusion (ou plus exactement, point de décomposition), conductivité molaire et couleur.

Les données analytiques ont montré que les complexes synthétisés diffèrent d'un ligand à un autre et d'un sel métallique à un autre. Ils sont généralement mononucléaires et dinucléaires .

Bibliographie

- [1] P.K.S. Chowdhury, U. Mukhopadhyay, D. Ray, Indian journal of Chemistry 38 (1999) 1156.

**ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES
COMPLEXES DERIVES DES LIGANDS
IMIDAZOLIQUES**

I. Introduction

Le mode de complexation et la structure dépendent essentiellement du type de ligand utilisé, de l'ordre d'ajout des réactifs ainsi que du pH de la solution.

Nous n'avons pas réussi à établir les structures cristallographiques des complexes malgré que nous avons réussi à obtenir des monocristaux pour tous les complexes. En conséquence, notre premier objectif fixé est d'apporter des informations nécessaires quant aux structures des complexes isolés. Différentes méthodes sont utilisées à cette fin: analytique, tel que les pourcentages (C, H, N, métal) et spectroscopique tel que l'IR, la RMN.¹H (pour les ligands), l'UV-visible, et les mesures de conductance molaire.

II. CARACTERISATION DES COMPLEXES

II.1. Généralités

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode d'investigation fructueuse qui donne des informations sur la structure des complexes, à la différence des spectres UV-visible contiennent peu de bandes, et par suite fournissent moins d'informations. En comparant les spectres IR des ligands à ceux des complexes métalliques, on peut déterminer avec une certaine certitude, le mode de coordination et les sites actifs qui prennent part à la coordination.

L'engagement d'une molécule organique comme ligand dans un complexe métallique s'accompagne de modifications de son spectre infrarouge. Ces modifications sont représentées par :

- Des déplacements de bandes ;
- L'apparition de nouvelles bandes ;
- La disparition de quelques bandes ;
- La multiplication de certaines bandes.

L'étude des spectres infrarouges dans le domaine l'infrarouge lointain ($40 - 400 \text{ cm}^{-1}$) nous renseigne sur un certain nombre de liaisons. Dans notre cas, il s'agit de :

- La liaison métal – azote ;
- La liaison métal – oxygène.

En spectroscopie RMN.¹H, les positions des signaux nous permettent de connaître la nature des protons.

L'existence de complexes électrolytes ou non peut être déterminée grâce aux mesures de conductance molaire, tandis que leur géométrie peut être clarifiée à partir des bandes UV-visible ainsi que par les valeurs du moment magnétique effectif.

Les spectres électroniques sont généralement obtenus lorsqu'il y a une transition électronique au sein des orbitales atomiques nd des ions et/ou des atomes de transition. Ces spectres sont pratiquement identiques pour un complexe à l'état solide ou en solution à condition que le solvant

ne réagisse pas avec le complexe. Ce nombre de bandes et leur position dépendent :

- Du nombre de ligands autour de l'ion métallique ;
- De la nature des ligands ;
- De la géométrie du complexe.

II.2. Caractérisation des complexes de calcium(II), de cuivre(II), de zinc(II) et de Fer(III) dérivés du ligand HL¹

II.2.1. Complexe de calcium(II)

Le complexe de calcium(II) dérivé du ligand HL¹ a été isolé sous forme de cristaux blancs de point de fusion 250°C. Il est stable à l'air, insoluble dans la majorité des solvants sauf dans l'eau et il est partiellement soluble dans DMSO et DMF.

II.2.1.1. Analyse du spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe de calcium(II) dérivé du ligand HL¹ dans le KBr (**Fig. 50**) présente un ensemble des bandes qui sont présentés dans le tableau (**25**).

Tableau 25: Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du complexe de calcium(II) dérivé ligand HL¹.

Spectre infrarouge		
• $\nu(\text{Ca-N})$	450, 45 cm^{-1}	[1]
• $\nu(\text{CH})$ imidazole	602, 23 cm^{-1}	[2]
• $\nu(\text{Ca-O})$	667, 96 cm^{-1}	[1]
• $\nu(\text{C-Cl})$	676, 96 cm^{-1}	[3]
• $\nu(\text{C=C})$ aliphatique	1377.94 cm^{-1}	[4]
• $\nu(\text{C=C})$ imidazole	1593.90 cm^{-1}	[5]
• $\nu(\text{C=N})$ imidazole	1618.17 cm^{-1}	[5]
• $\nu(\text{C=O})$ carbonyle	1668.56 cm^{-1}	[5]
• $\nu(\text{CH})$ aliphatique	2978.87 cm^{-1}	[6]
• $\nu(\text{NH})$ imidazole	3399.46 cm^{-1}	[6]

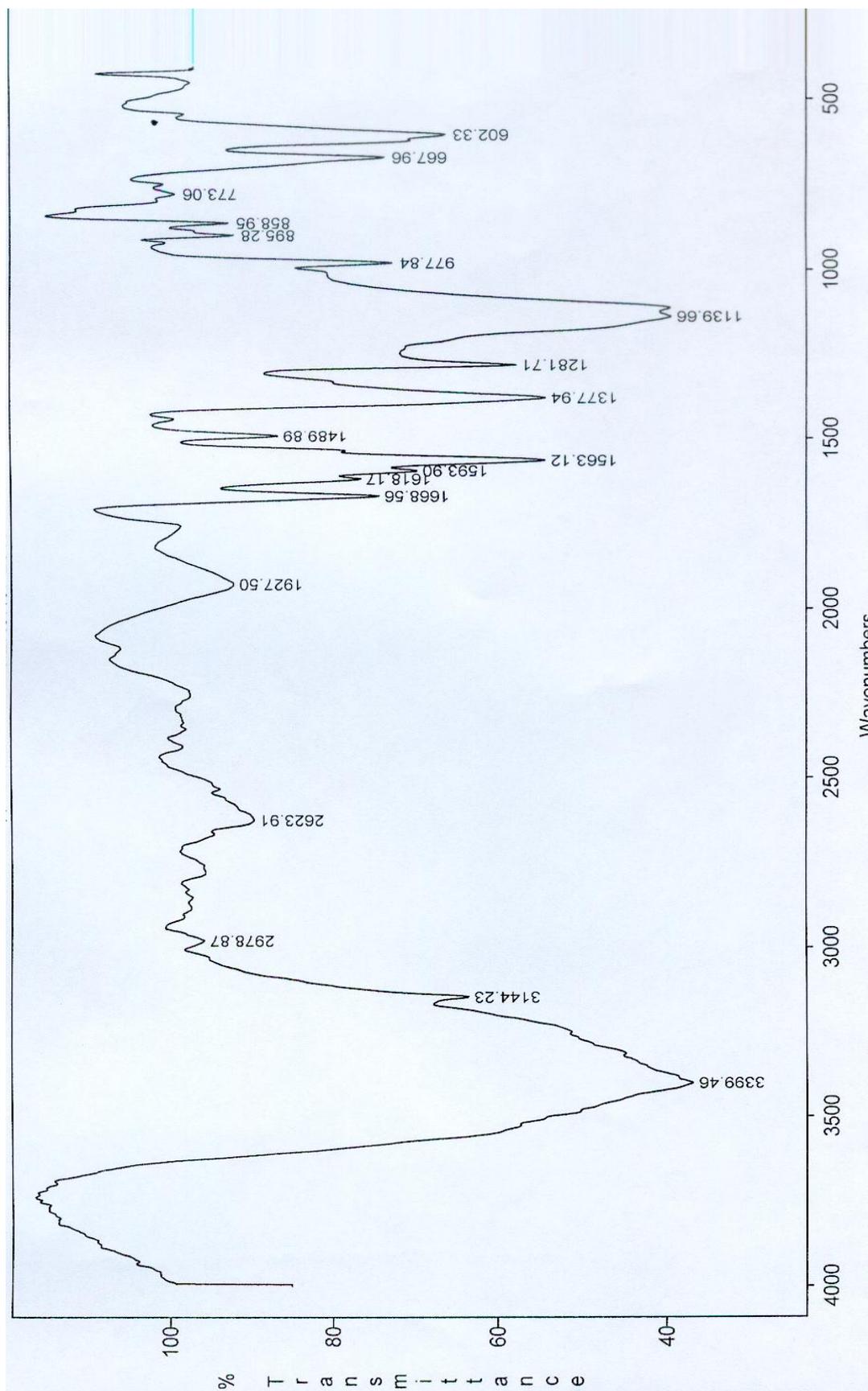


Figure 50: spectre infrarouge du complexe de calcium(II) dérivé du ligand HL¹.

II.2.1.2. Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique (**Fig. 51**) du complexe de calcium(II) dérivé du ligand HL¹, à l'état solide dans le Nujol anhydre, présente un ensemble des bandes (**Tableau 26**).

Tableau 26: Bandes principales du spectre électronique du complexe de calcium(II) dérivé du ligand HL¹.

La bande	La transition	Référence
• 209.12 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$	[7, 8]
• 260.33 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$	[7, 8]
• 283.16nm	$\pi \rightarrow \pi^*$	[7, 8]
• 380 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$ intraligands	[7, 8]

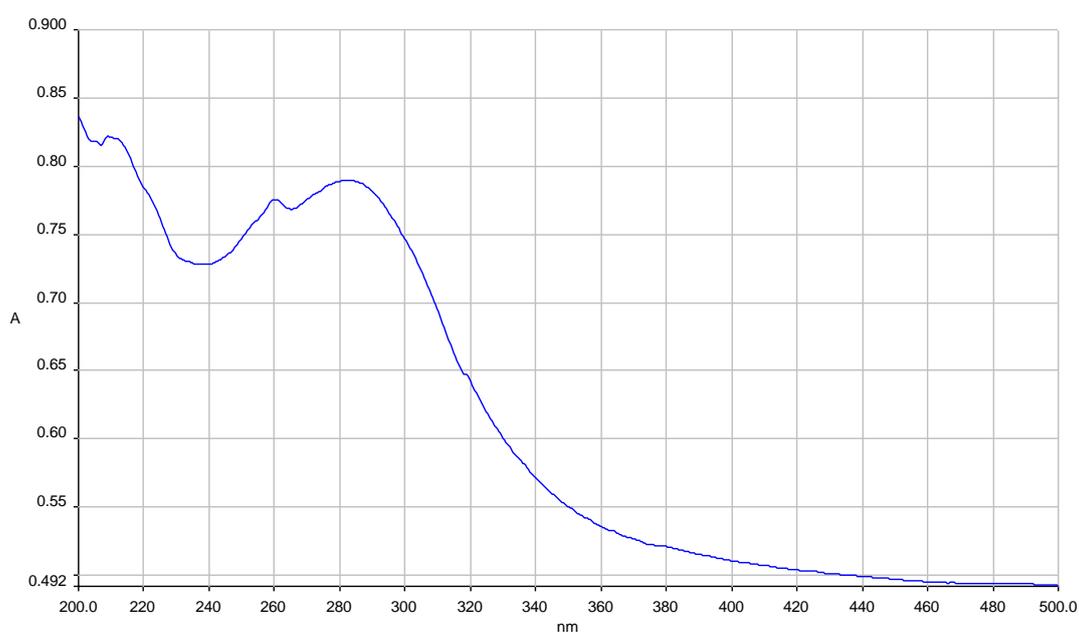


Figure 51: Spectre électronique du complexe de calcium(II) dérivé du ligand HL¹.

II.2.1.3. Spectre de masse

$m/z = 373,242$ (100%).

II.2.2. Complexe de cuivre(II)

Deux sels de cuivre ont été utilisé dans la complexation avec le ligand HL¹ : l'acétate de cuivre Cu(OAc)₂·4H₂O et l'oxyde de cuivre CuO.

II.2.2.1 Complexe de cuivre(II) dérivé de CuO

Le complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL¹ avec l'oxyde de cuivre(II), a été isolé sous forme de cristaux bleus de point de fusion élevé supérieur à 280°C, ce qui indique l'existence d'une structure stable à l'air. Ce complexe est insoluble dans la majorité des solvants sauf dans l'eau et DMSO et il est partiellement soluble dans DMF.

II.2.2.1.1 Analyse de spectre infrarouge

Le spectre infrarouge (**Fig. 52**) du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL¹, à l'état solide dans le KBr, présente un ensemble des bandes (**Tableau 27**).

Tableau 27: Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL¹.

Spectre infrarouge		
• $\nu(\text{Cu-O})$	637.09 cm^{-1}	[1]
• $\delta(\text{CH})$ imidazole	638.40 cm^{-1}	[2]
• $\nu(\text{Cu-N})$	686.95 cm^{-1}	[1]
• $\nu(\text{C=C})$ imidazole	1561.18 cm^{-1}	[5]
• $\nu(\text{C=N})$ imidazole	1649.39 cm^{-1}	[5]
• $\nu(\text{C=O})$ carbonyle	1727.75 cm^{-1}	[5, 9]
• $\nu(\text{OH})$	3173,5 cm^{-1}	[10]
• $\nu(\text{NH})$ imidazole	3490.52 cm^{-1}	[6]

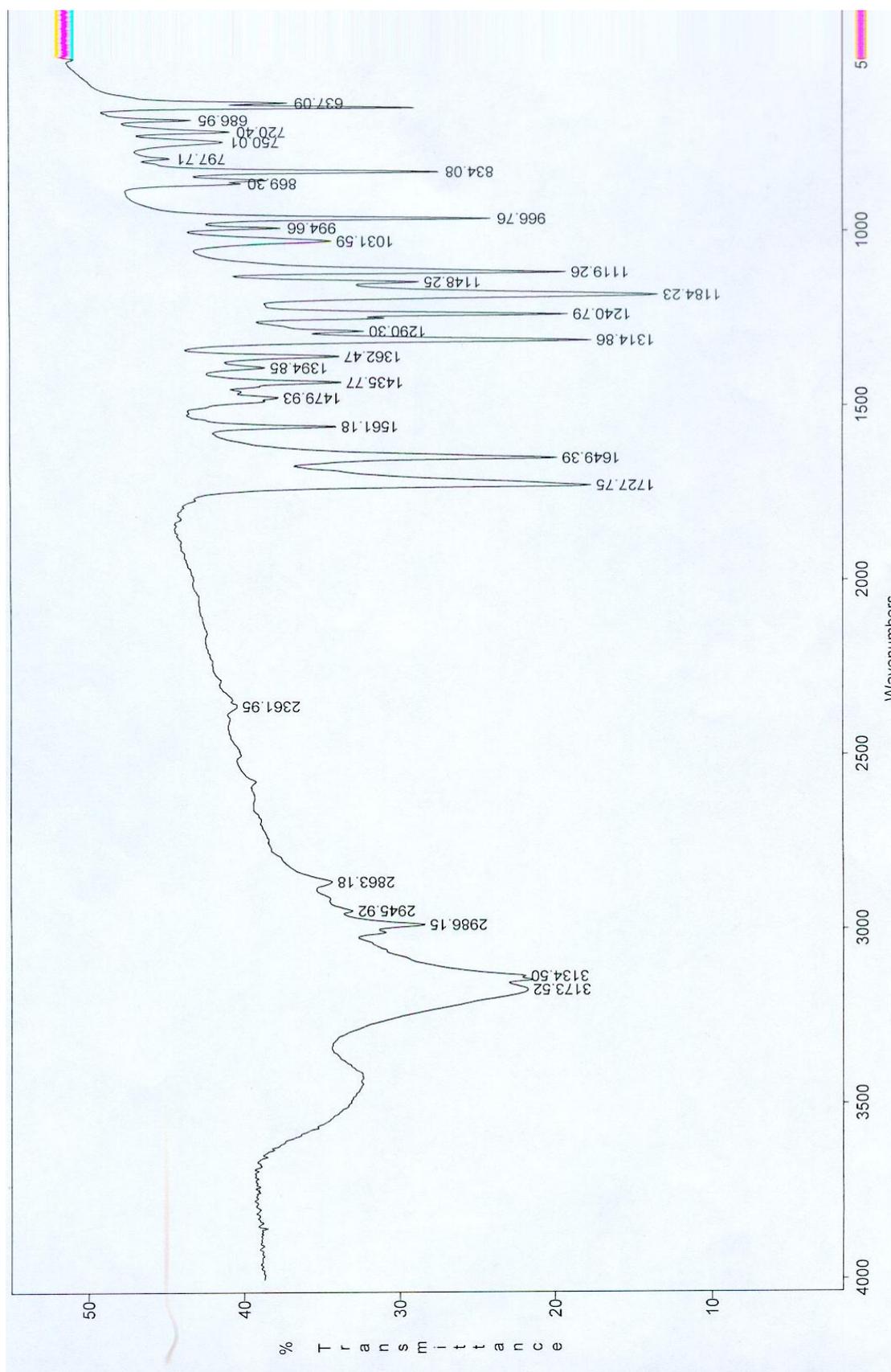


Figure 52: spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL¹.

II.2.2.1.2 Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique (**Fig. 53**) du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL¹, à l'état solide dans le Nujol anhydre, présente un ensemble des bandes (**Tableau 28**).

Tableau 28: Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL¹.

La bande	La transition	Référence
• 268.93 nm	L→M	[11]
• 295.34 nm	L→M	[11]
• 425 nm	L→M	[11]
• 680 nm	L→M	[11]

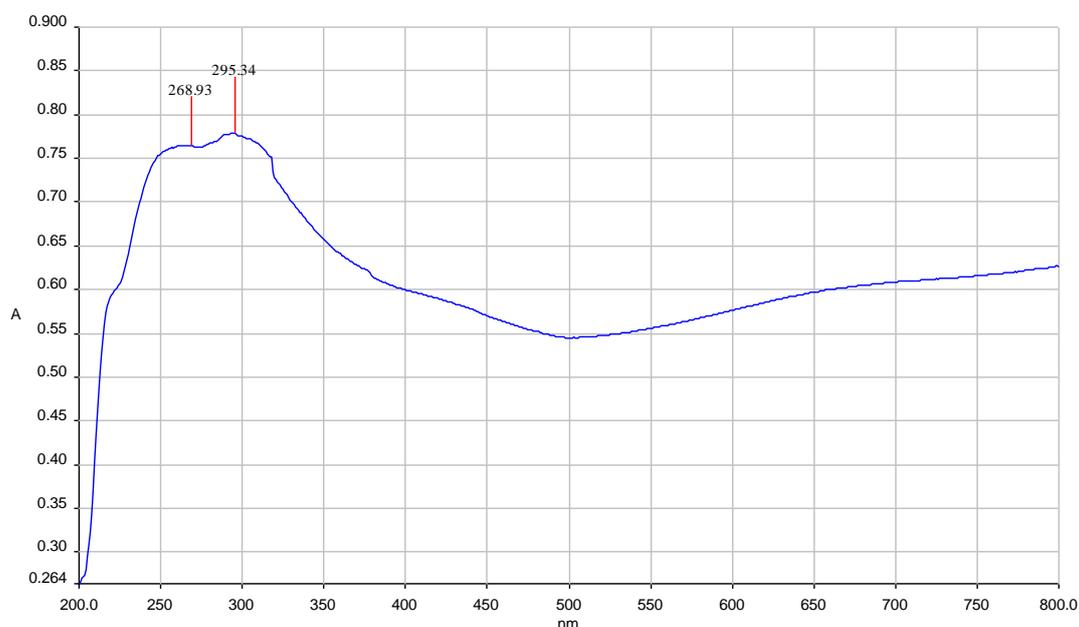


Figure 53: spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL¹.

II.2.2.13. Spectre de masse

$m/z = 376,685$ (100%).

II.2.2.2 Complexe de cuivre(II) dérivé de $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Le complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL^1 a été isolé sous forme d'une poudre bleu de point de fusion élevé supérieur à 280°C , ce qui indique l'existence d'une structure stable à l'air. Ce complexe est insoluble dans la majorité des solvants sauf dans le DMSO.

II.2.2.2.1 Analyse de spectre infrarouge (IR)

Le spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL^1 , à l'état solide, dans le KBr (**Fig. 54**) présente un ensemble des bandes (**Tableau 29**).

Tableau 29: Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du complexe de cuivre(II) dérivé ligand HL¹.

Spectre infrarouge		
• $\nu(\text{Cu-N})$	418, 32 cm^{-1}	[1]
• $\nu(\text{Cu-O})$	512, 87 cm^{-1}	[1, 12]
• $\nu(\text{CH})$ imidazole	645, 45 cm^{-1}	[2]
• $\nu(\text{C-O})$	1042, 27 cm^{-1}	[6]
• $\nu(\text{C=C})$ imidazole	1630, 15 cm^{-1}	[1, 5]
• $\nu(\text{C=N})$ imidazole	1675,15 cm^{-1}	[1, 5]
• $\nu(\text{C=O})$ carbonyle	1689, 58 cm^{-1}	[5]
• $\nu(\text{CH})$ aliphatique	3443, 95 cm^{-1}	[3]
• $\nu(\text{NH})$ imidazole	3443, 95 cm^{-1}	[1]

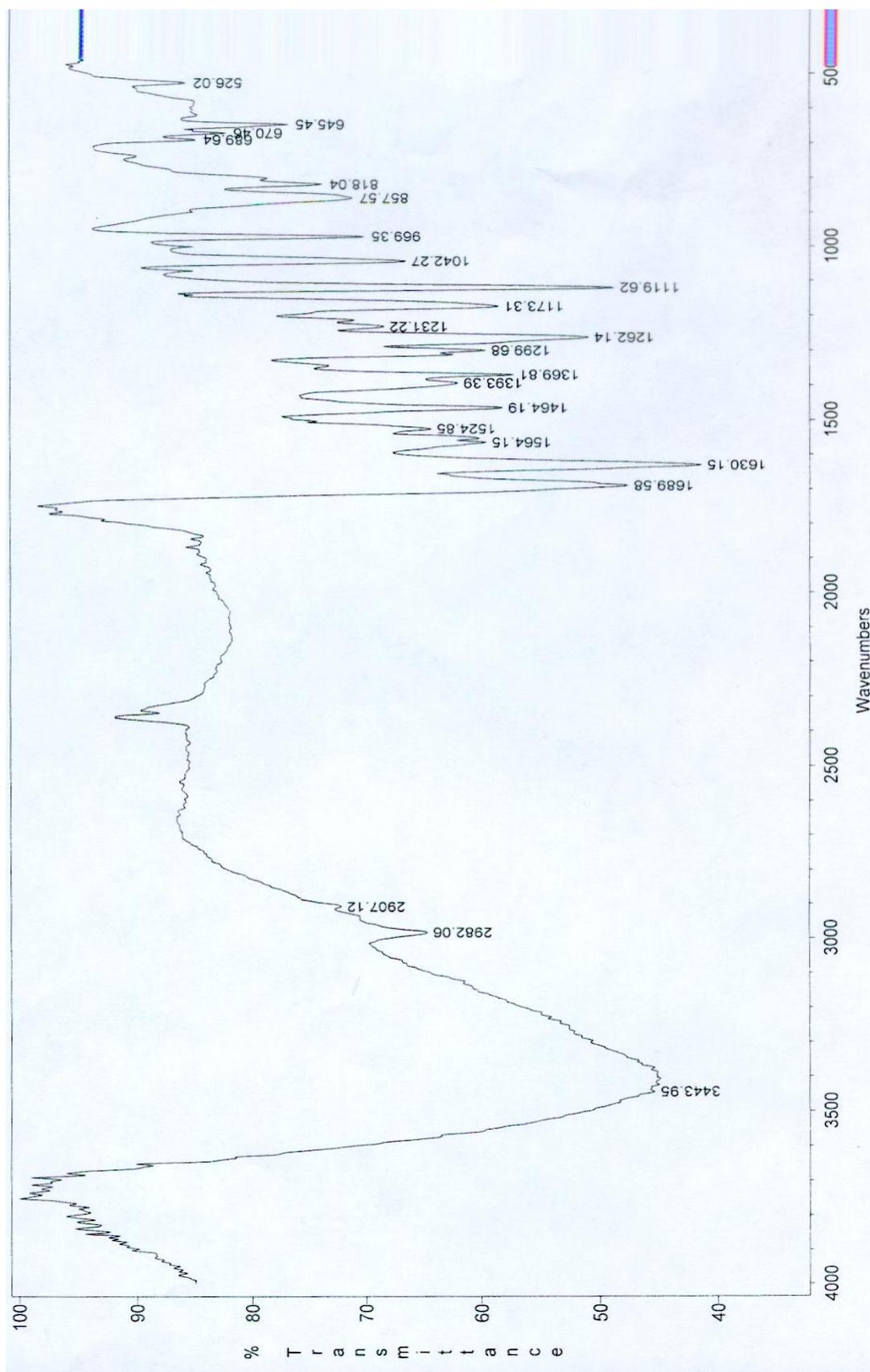


Figure 54: spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL¹.

II.2.2.2.2. Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique (**Fig. 55**) du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL¹, à l'état solide dans le Nujol anhydre, présente un ensemble des bandes (**Tableau 30**).

Tableau 30: Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL¹.

La bande	La transition	Référence
• 233.53 nm	L→M	[1]
• 293.97 nm	L→M	[1]
• 352.97 nm	L→M	[1]
• 550 nm	d – d	[1]

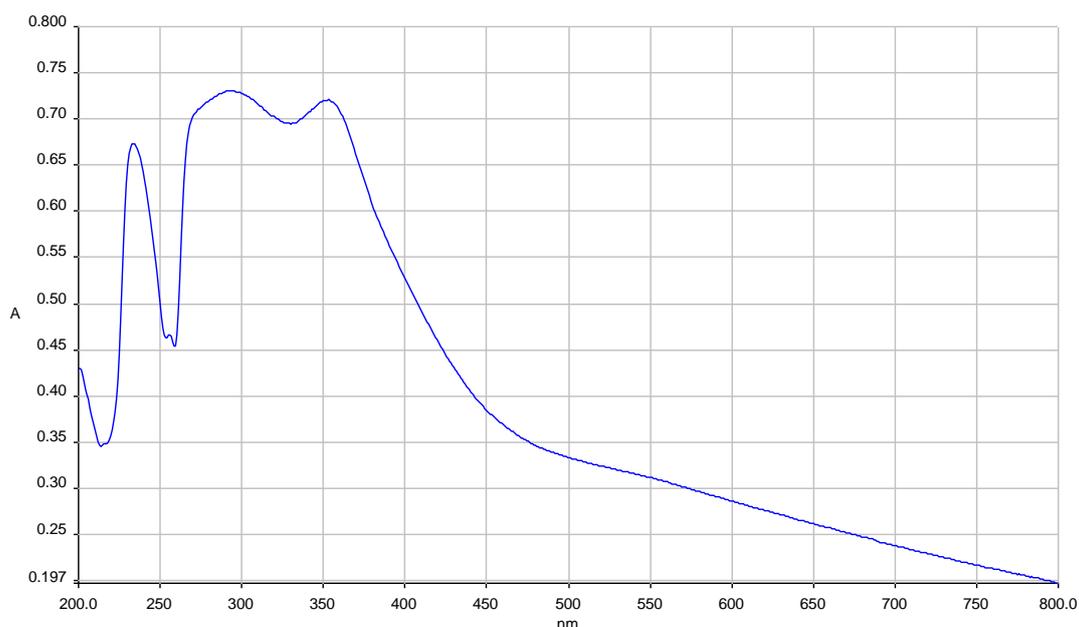


Figure 55 : spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL¹.

II.2.2.23. Spectre de masse

$m/z = 422,981$ (100%).

II.2.3. Complexe de zinc(II)

Le complexe de zinc(II) dérivé du ligand HL¹ a été isolé sous forme de cristaux blancs de point de fusion 260°C. Il est stable à l'air, insoluble dans la majorité des solvants sauf dans l'eau et partiellement soluble dans le DMSO.

II.2.3.1. Analyse de spectre infrarouge

Le spectre infrarouge IR (**Fig. 56**) du complexe de zinc(II) dérivé du ligand HL¹, à l'état solide dans le KBr, présente un ensemble des bandes (**Tableau 31**).

Tableau 31: Bandes principales d'absorption IR (cm⁻¹) du complexe de zinc(II) dérivé du ligand HL¹.

Spectre infrarouge		
• $\nu(\text{Zn-N})$	410 cm ⁻¹	[9]
• $\nu(\text{Zn-O})$	480 cm-1	[9]
• $\delta(\text{CH})$ imidazole	646,99 cm ⁻¹	[2]
• $\nu(\text{C=C})$ imidazole	1645.44 cm ⁻¹	[5]
• $\nu(\text{C=N})$ imidazole	1694.55 cm ⁻¹	[5]
• $\nu(\text{C=O})$ carbonyle	1710.82 cm ⁻¹	[5]
• $\nu(\text{NH})$ imidazole	3243,86 cm ⁻¹	[5]
• $\nu(\text{OH})$	3500,00 cm ⁻¹	[5]

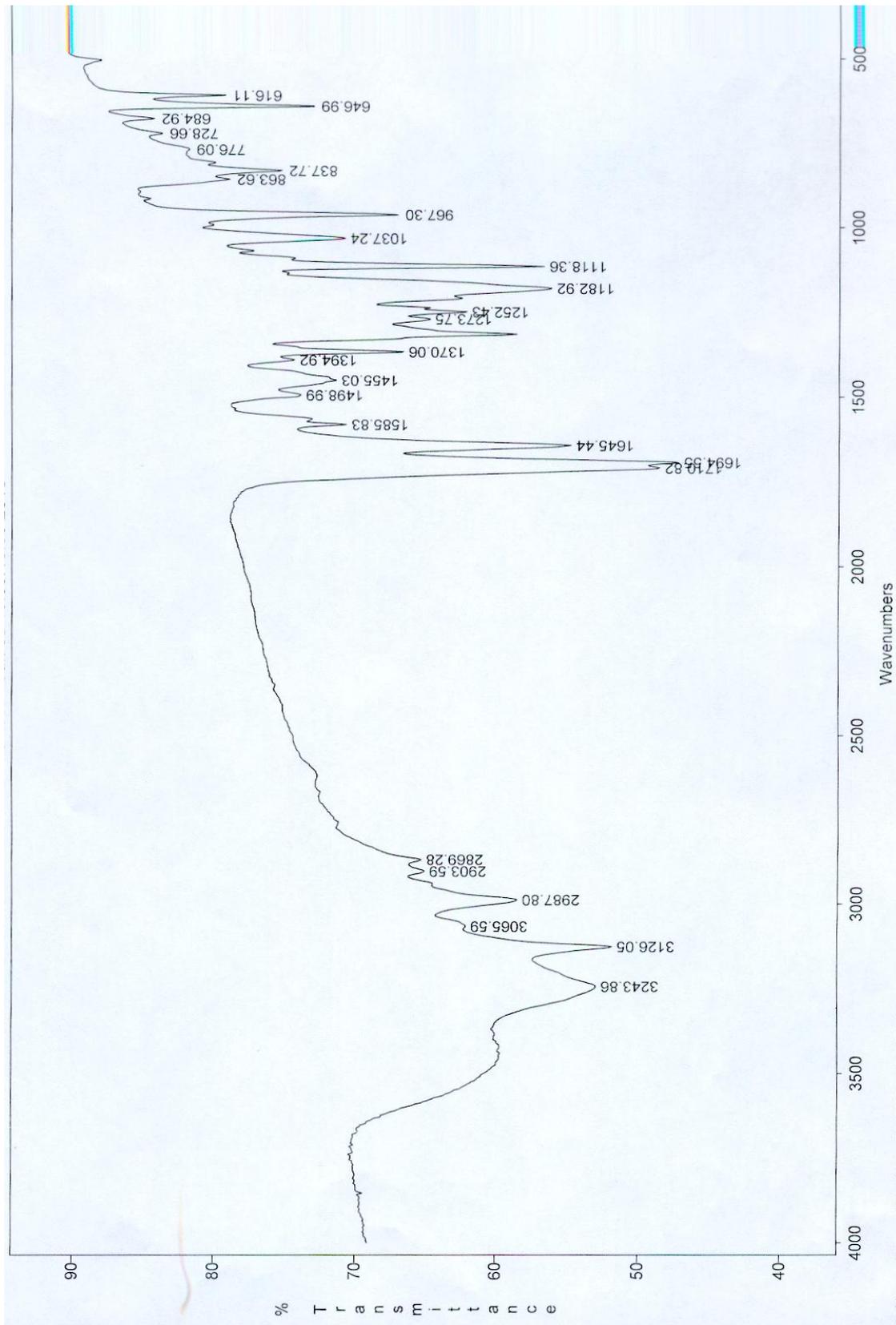


Figure 56: spectre infrarouge du complexe de zinc(II) dérivé du ligand HL¹.

II.2.3.2. Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique (**Fig. 57**) du complexe de zinc(II) dérivé du ligand HL¹, à l'état solide dans le Nujol anhydre, présente un ensemble des bandes (**Tableau 32**).

Tableau 32: Bandes principales du spectre électronique du complexe de zinc(II) dérivé du ligand HL¹.

La bande	La transition	Référence
• 204.55 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$	[9, 13]
• 307.09 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$	[9, 13]
• 329.12 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$ intraligands	[9, 13]
• 373.60 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$ intraligands	[9, 13]

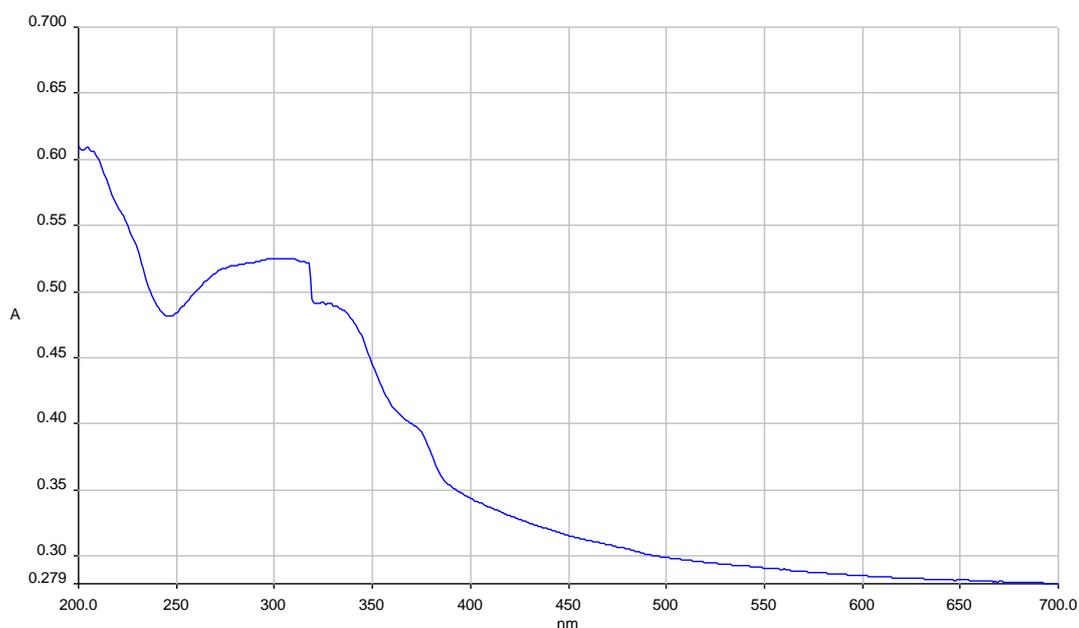


Figure 57: spectre électronique du complexe de zinc(II) dérivé du ligand HL¹.

II.2.3.3. Spectre de masse

$m/z = 399,522$ (100%)

II.2.4. Complexe de Fer

Le complexe de fer(III), dérivé du ligand HL¹ a été isolé sous forme de cristaux rouges oranges de point de fusion élevé supérieur à 280°C, ce qui indique l'existence d'une structure stable à l'aire. Ce complexe est soluble dans la majorité des solvants sauf dans l'acétone, l'hexane et CCl₄.

II.2.4.1. Analyse de spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe de fer(III) dérivé du ligand HL¹, à l'état solide, dans le KBr (**Fig. 58**) présente un ensemble des bandes (**Tableau 33**).

Tableau 33: Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du complexe de fer(III) dérivé ligand HL¹.

Spectre infrarouge		
• $\nu(\text{Fe-N})$	430,53 cm^{-1}	[1]
• $\nu(\text{Fe-O})$	508,53 cm^{-1}	[1]
• $\nu(\text{CH})$ imidazole	613,73 cm^{-1}	[2]
• $\nu(\text{ClO}_4)$	656,97 cm^{-1}	[14]
• $\nu(\text{ClO}_4)$	1088,73 cm^{-1}	[14]
• $\nu(\text{C=C})$ imidazole	1518,09 cm^{-1}	[5]
• $\nu(\text{C=N})$ imidazole	1694,42 cm^{-1}	[5]
• $\nu(\text{C-O})$	1717,37 cm^{-1}	[5]
• $\nu(\text{NH})$ imidazole	3420,52 cm^{-1}	[6]

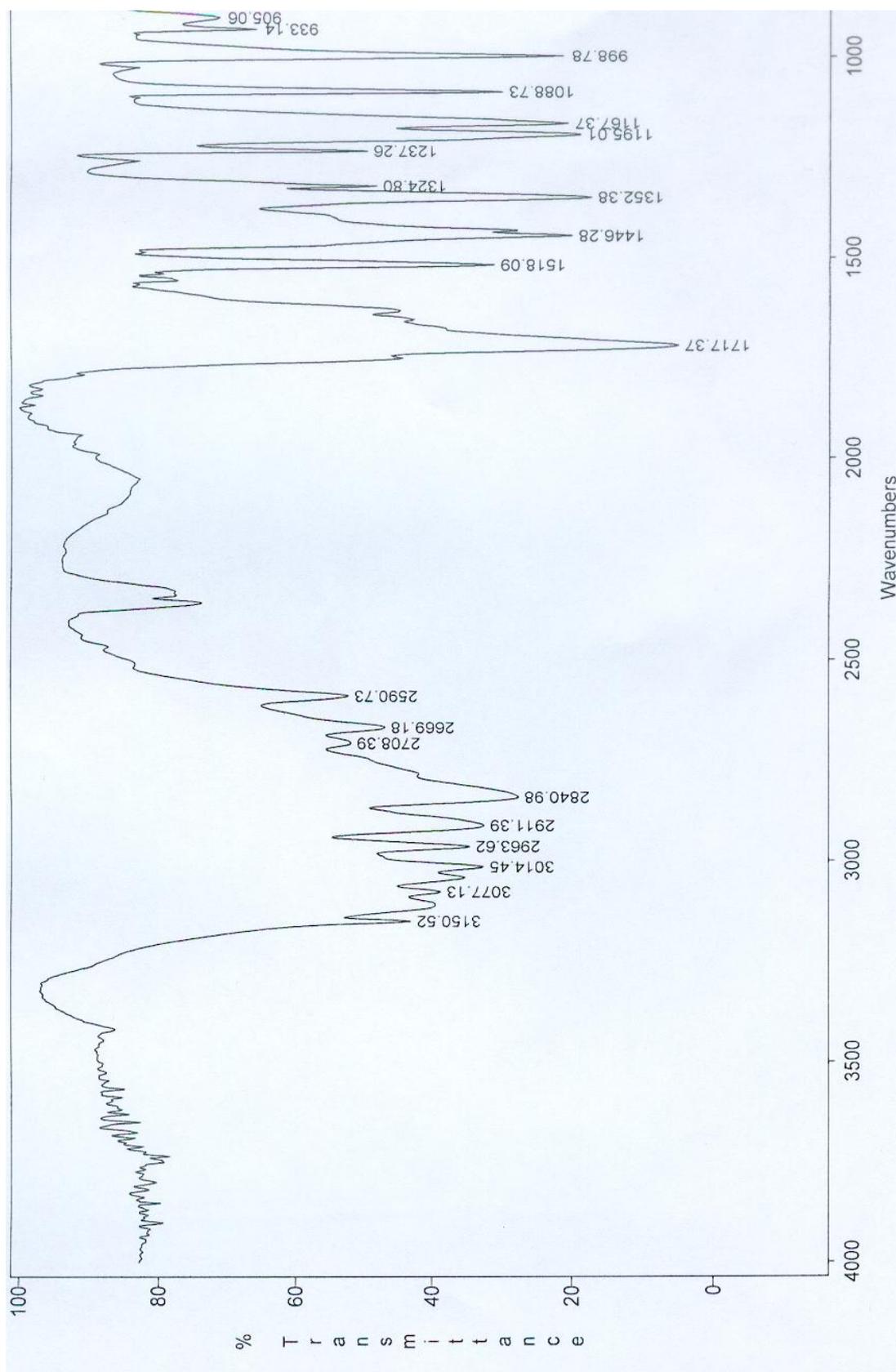


Figure 58: spectre infrarouge du complexe de fer(III) dérivé du ligand HL¹.

II.2.4.2. Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique (**Fig. 59**) du complexe de fer(III) dérivé du ligand HL¹, à l'état solide dans le Nujol anhydre, présente un ensemble des bandes (**Tableau 34**).

Tableau 34: Bandes principales du spectre électronique du complexe de fer(III) dérivé du ligand HL¹.

La bande	La transition	Référence
• 259.90 nm	L→Fe	[15]
• 272.93 nm	L→Fe	[15]
• 360 nm	L→Fe	[15]
• 460 nm	d – d	[15]

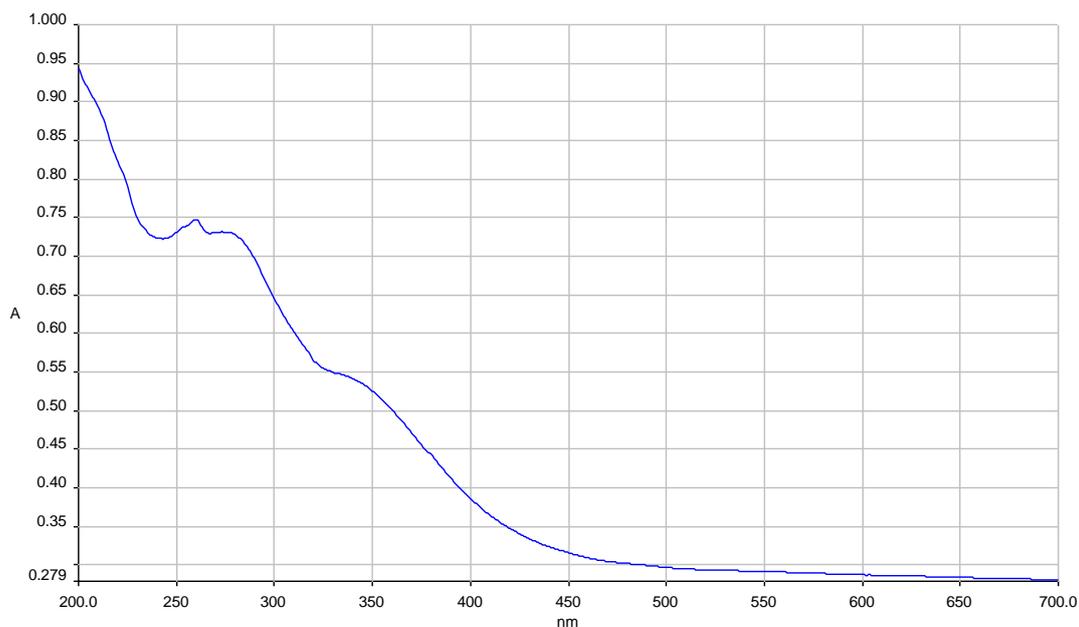


Figure 59: spectre électronique du complexe de fer(III) dérivé du ligand HL¹.

II.2.4.3. Spectre de masse

$m/z = 489.457$ (100%).

II.3. Caractérisation des complexes de cuivre(II) dérivés des ligands H_2L^2 , H_2L^3 , H_5L^5 et H_5L^6

II.3.1. Complexe du cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^2

Le complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^2 a été isolé sous forme d'une poudre bleu de point de fusion élevé supérieur à 280°C. Ce complexe est insoluble dans la majorité des solvants sauf dans l'eau, le DMF et partiellement soluble dans le DMSO.

II.3.1.1. Analyse de spectre infrarouge (IR)

Le spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^2 , à l'état solide, dans le KBr (**Fig. 60**) présente un ensemble des bandes (**Tableau 35**).

Tableau 35: Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du complexe de cuivre(II) dérivé ligand H_2L^2 .

Spectre infrarouge		
• $\nu(\text{Cu-O})$	530,28 cm^{-1}	[1]
• $\delta(\text{CH})$ imidazole	694.93 cm^{-1}	[2]
• $\nu(\text{C=C})$ imidazole	1564,68 cm^{-1}	[5]
• $\nu(\text{C=O})$ hydroxamique	1641,26 cm^{-1}	[5, 10]
• $\nu(\text{C=N})$ imidazole	1664,72 cm^{-1}	[5]
• $\nu(\text{NH})$ hydroxamique	3401.04 cm^{-1}	[10]
• $\nu(\text{NH})$ imidazole	3401.04 cm^{-1}	[2, 6]

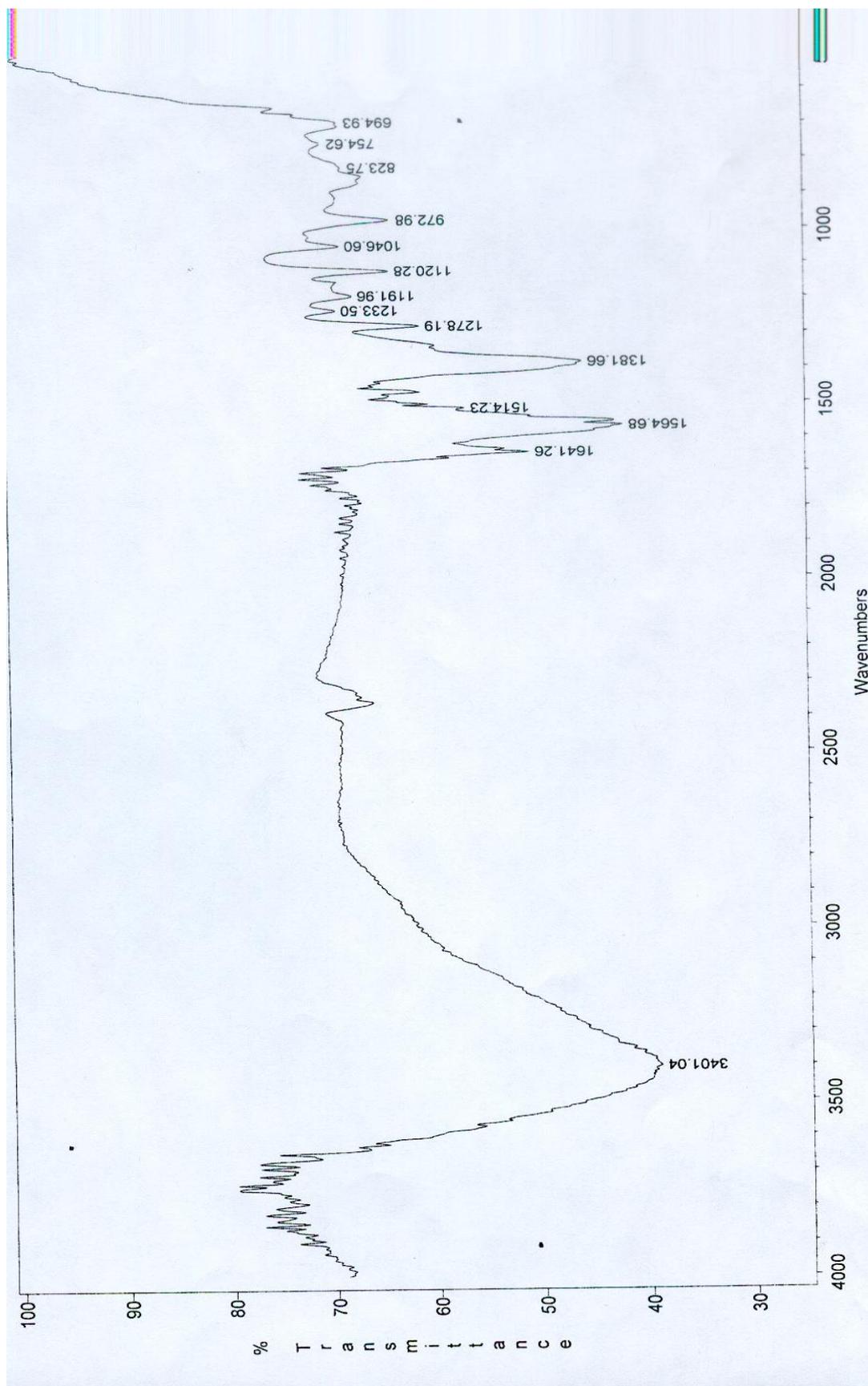


Figure 60: spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^2 .

II.3.1.2. Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique (**Fig. 61**) du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^2 , à l'état solide dans le Nujol anhydre, présente un ensemble des bandes (**Tableau 36**).

Tableau 36: Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^2 .

La bande	La transition	Référence
• 240 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$	[1, 16]
• 316.02 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$	[1, 16]
• 650 nm	d – d	[1, 16]

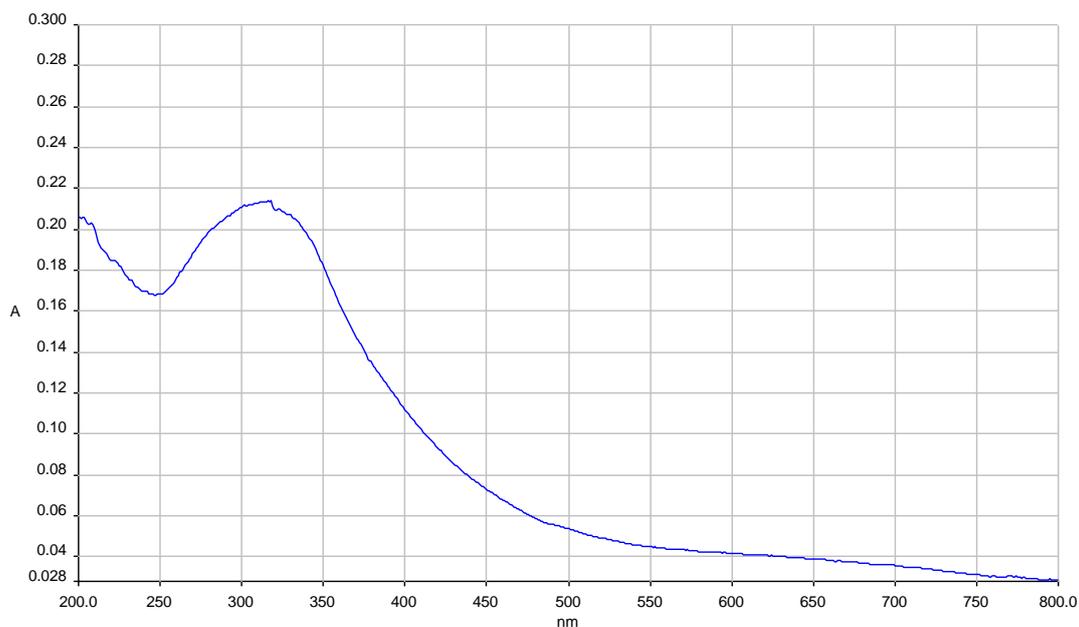


Figure 61: spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^2 .

II.3.1.3. Spectre de masse

$m/z = 429,232$ (100%).

II.3.2. Complexe de cuivre(II) dérivé de H_2L^3

Le complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^3 a été isolé sous forme d'une poudre bleu de point de fusion élevé supérieur à 280°C. Il est stable à l'air, il est insoluble dans la majorité des solvants sauf dans l'eau, DMF et DMSO (partiellement soluble).

II.3.2.1. Analyse de spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^3 , à l'état solide, dans le KBr (**Fig. 62**) présente un ensemble des bandes (**Tableau 37**).

Tableau 37: Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^3 .

Spectre infrarouge		
• $\nu(\text{Cu-O})$	530 cm^{-1}	[16]
• $\delta(\text{CH})$ imidazole	651,01 cm^{-1}	[2]
• $\nu(\text{C=C})$ imidazole	1563,22 cm^{-1}	[5]
• $\nu(\text{C=N})$ imidazole	1572,46 cm^{-1}	[5]
• $\nu(\text{C=O})$ hydroxamique	1641.76 cm^{-1}	[17]
• $\nu(\text{NH})$ imidazole	3414.25 cm^{-1}	[18]
• $\nu(\text{OH})$	3414,25 cm^{-1}	[10]

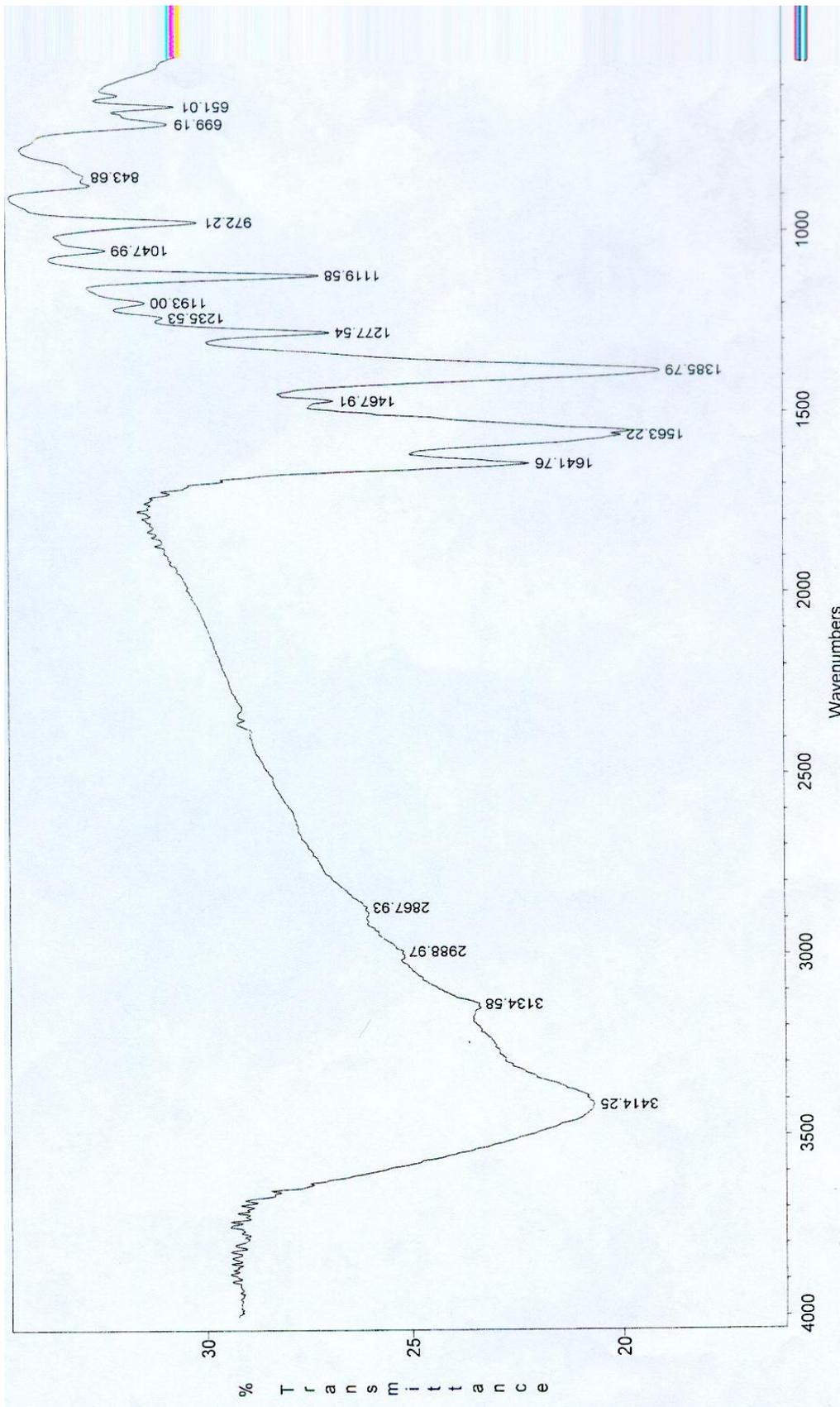


Figure 62: spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^3 .

II.3.2.2. Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique (**Fig. 63**) du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^3 , à l'état solide dans le Nujol anhydre, présente un ensemble des bandes (**Tableau 38**).

Tableau 38: Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^3 .

La bande	La transition	Référence
• 234.85 nm	L→M	[1, 11]
• 276.01 nm	L→M	[1, 11]
• 365.12 nm	L→M	[1, 11]
• 650 nm	d-d	[1, 11]

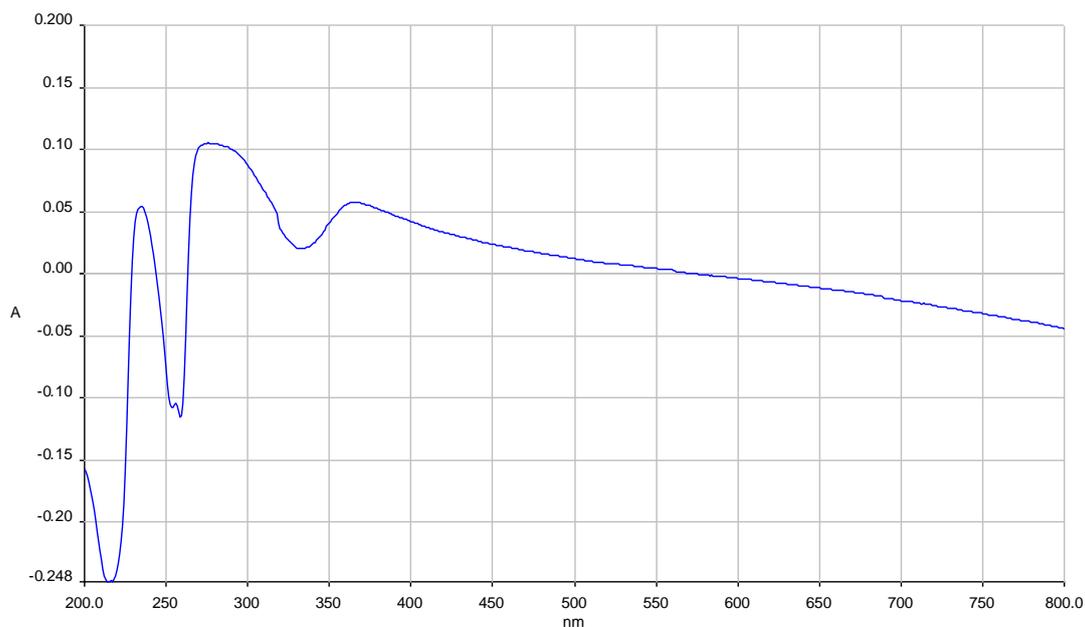


Figure 63: spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^3 .

II.3.2.3. Spectre de masse

$m/z = 457,316$ (100%).

II.3.3. Complexe de cuivre(II) dérivé de H_5L^5

Le complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_5L^5 a été isolé sous forme d'une poudre verte de point de fusion élevé supérieur à 280°C , il est insoluble dans la majorité des solvants sauf dans l'eau et dans le DMF et partiellement soluble dans le DMSO.

II.3.3.1. Analyse du spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_5L^5 à l'état solide dans le KBr (**Fig. 64**), présente un ensemble des bandes (**Tableau 39**).

Tableau 39: Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_5L^5 .

Spectre infrarouge		
• $\nu(\text{Cu-O})$	504.00 cm^{-1}	[16]
• $\nu(\text{C-O})$	1254, 41 cm^{-1}	[19]
• $\nu(\text{C-O})$ phényle	1460, 56 cm^{-1}	[15]
• $\nu(\text{C=C})$ imidazole	1522, 88 cm^{-1}	[16]
• $\nu(\text{C=N})$ imidazole	1562.30 cm^{-1}	[5, 15, 16]
• $\nu(\text{C=O})$ amide	1596.62 cm^{-1}	[11, 20]
• $\nu(\text{NH})$ imidazole	3417.60 cm^{-1}	[11, 21]
• $\nu(\text{NH})$ amide	3417.60 cm^{-1}	[11, 21]

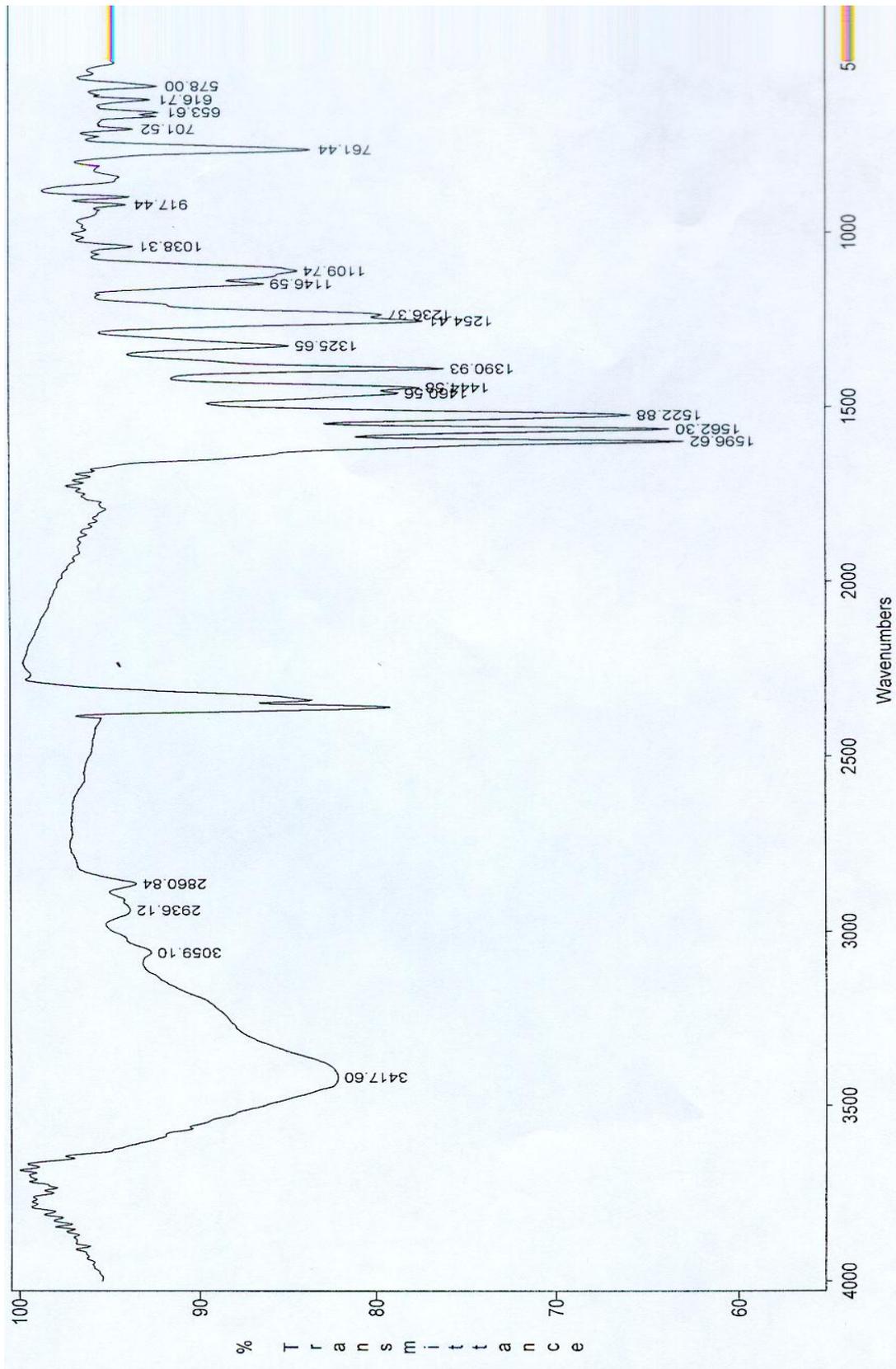


Figure 64: Spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_5L^5 .

II.3.3.2. Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique (**Fig. 65**) du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_5L^5 , à l'état solide dans le Nujol anhydre, présente un ensemble des bandes (**Tableau 40**).

Tableau 40: Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_5L^5 .

La bande	La transition	Références
• 208.59 nm	L→M	[1, 11]
• 302.86 nm	L→M	[1, 11]
• 554.78 nm	d- d	[1, 11]

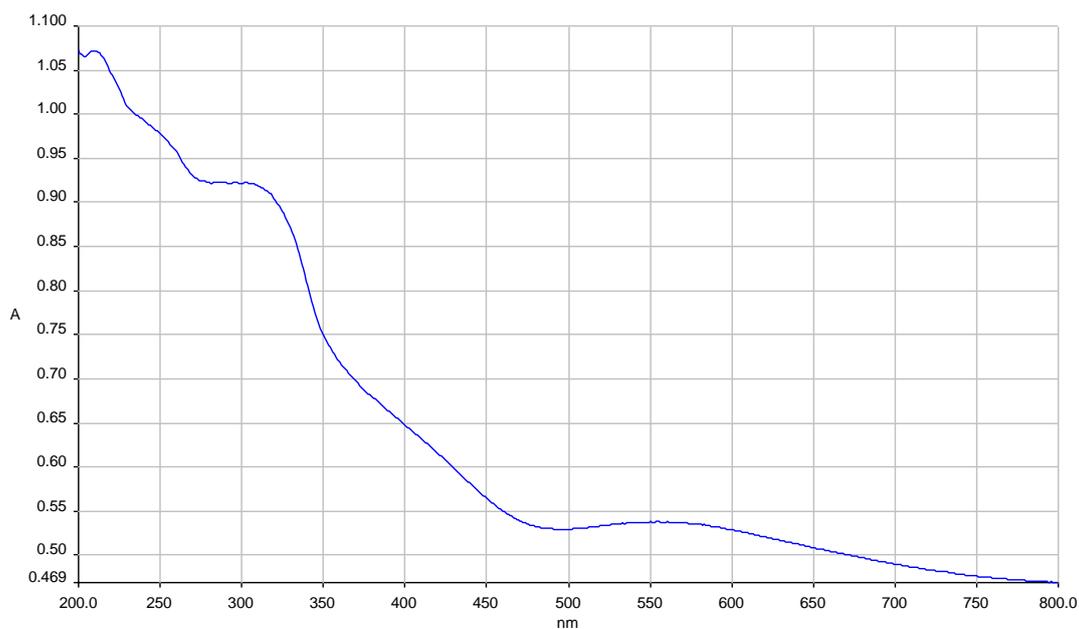


Figure 65: spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_5L^5 .

II.3.3.3. Spectre de masse

$m/z = 649,674$ (100%).

II.3.4. Complexe de cuivre(II) dérivé de H_5L^6

Le complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_5L^6 a été isolé sous forme des cristaux verts, de point de fusion élevé supérieur à 280°C. Il est stable à l'air, insoluble dans la majorité des solvants sauf dans l'eau, le DMF et partiellement soluble dans le DMSO.

II.3.4.1. Analyse de spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_5L^6 , à l'état solide, dans le KBr (**Fig. 66**) présente un ensemble des bandes (**Tableau 41**).

Tableau 41 : Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_5L^6 .

Spectre infrarouge		
• $\nu(Cu-O)$	511.00 cm^{-1}	[16]
• $\nu(C-O)$	1259, 94 cm^{-1}	[19]
• $\nu(C-O)$ phényle	1333, 54 cm^{-1}	[15]
• $\nu(C=N)$ imidazole	1580, 44 cm^{-1}	[5, 15, 16]
• $\nu(C=C)$ imidazole	1580, 44 cm^{-1}	[5, 15, 16]
• $\nu(C=O)$ amide	1660.62 cm^{-1}	[11, 20]
• $\nu(NH)$ amide	3393, 37 cm^{-1}	[11, 21]

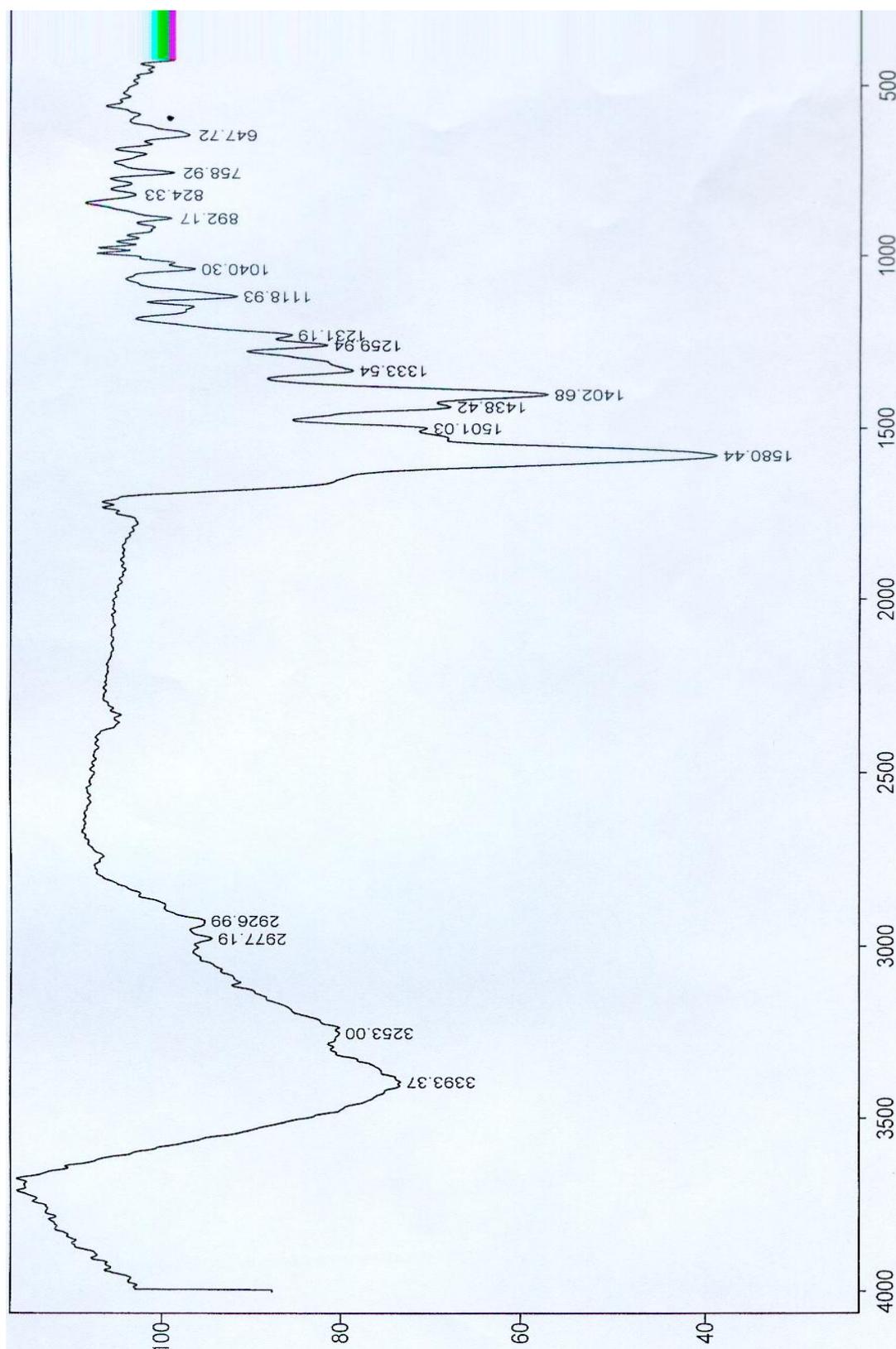


Figure 66: spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_5L^6 .

II.3.4.2. Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique (**Fig. 67**) du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_5L^6 , à l'état solide dans le Nujol anhydre, présente un ensemble des bandes (**Tableau 42**).

Tableau 42: Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_5L^6 .

La bande	La transition	Référence
• 224.43 nm	L→M	[1, 11]
• 271.52 nm	L→M	[1, 11]
• 307.37 nm	L→M	[1, 11]
• 370 nm	L→M	[1, 11]
• 525 nm	d – d	[1, 11]

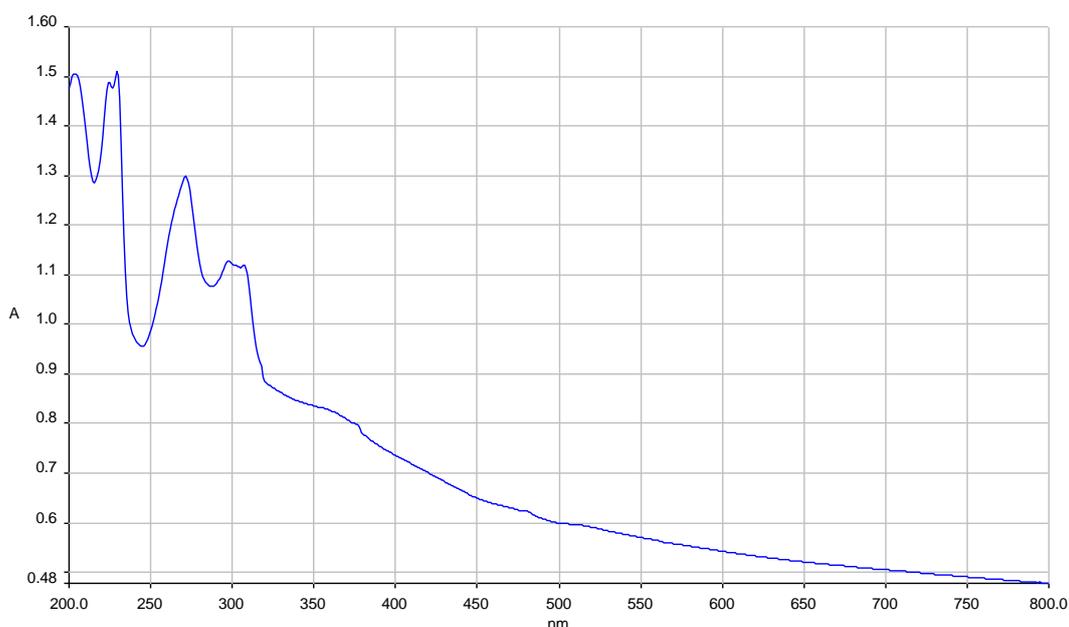


Figure 67: spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_5L^6 .

II.3.4.3. Spectre de masse

$m/z = 693,350$ (100%).

III. DISCUSSION

Après analyse et étude comparative des spectres infrarouges des ligands avec ceux de leurs complexes, nous avons pu différencier trois catégories de complexes :

La première est représentée par les complexes dérivés du ligand **HL¹**, elle est caractérisée par :

- La déprotonation de l'azote imidazolique dans le cas du ligand **HL¹** ;
- La coordination du métal au travers l'azote de l'imidazole et de l'oxygène énolique avec deux ligands **HL¹** dans le cas du calcium(II) ((1) **tableau 43**), du zinc(II) ((2) **tableau 43**), du cuivre (II) (avec CuO) ((3) **tableau 44**), du cuivre (II) (avec Cu(OAc)₂) ((5) **tableau 45**)et dans le cas du fer(III) ((4) **tableau 44**).

La deuxième est représentée par les complexes de cuivre(II) dérivés du ligand **H₂L²** et **H₂L³**, elle est caractérisée par :

- La non déprotonation du ligand au niveau de l'azote de imidazole ;
- La coordination du métal au travers de l'oxygène hydroxamique et l'azote de l'imidazole dans le cas du cuivre(II) ((6) **tableau 45**) et ((7) **tableau 46**).

La troisième est représentée par les complexes dérivés des ligands **H₅L⁵** et **H₅L⁶**, elle est caractérisée par :

- La non déprotonation du ligand au niveau de l'azote imidazolique ;
- La déprotonation du ligand au niveau de l'oxygène phénolique;
- La coordination de chacun des deux ligands $\mathbf{H_5L^5}$ et $\mathbf{H_5L^6}$ avec les deux ions cuivre(II) qui s'effectue par l'intermédiaire de ses sept sites potentiels : oxygènes phénolates, NH amides et imidazolidiniques et oxygène phénolique central ((8) **tableau 45** et (9) **tableau 46**)).

En effet, la modification des absorptions attribuables aux vibrations d'élongation O-H phénoliques et hydroxamiques entre 3383–3450 cm^{-1} et des absorptions attribuables aux vibrations de déformation $\nu_{\text{C-O}}$ entre 1236–1250 cm^{-1} à 1248–1250 cm^{-1} sur les spectres des ligands libres par rapport à ceux des complexes, accompagnée de la disparition de la vibration de déformation δ_{OH} , présente sur le spectre des ligands libres entre 1216–1210 cm^{-1} , indique la coordination de la fonction phénolate ou hydroxamate à l'ion métallique [15].

L'abaissement des valeurs de fréquence des vibrations de déformation N–H amide sur les spectres IR des complexes avec une moyenne de 10 cm^{-1} par rapport aux spectres des ligands libres, traduit l'intervention de cette fonction dans la complexation.

Le spectre infrarouge des complexes, montre un déplacement négatif des valeurs de fréquence relative aux bandes d'absorption $\nu_{\text{C=O}}$ amide avec un écart de 20 cm^{-1} . Ces abaissements de fréquence indiquent l'intervention des oxygènes amide dans la coordination, ou / et dans des ponts hydrogène intermoléculaires [22].

Les modifications des valeurs de fréquence correspondant à ν_{C-O} phénolique avec un écart de 5-7 cm^{-1} sur le spectre IR des complexes, suggère la coordination de l'oxygène phénolate à l'ion cuivre(II).

Le spectre IR des complexes montre l'existence de molécules de solvant coordonnées au métal. La bande d'absorption associée aux vibrations d'élongation ν_{OH} des molécules de méthanol et H_2O liées est observée à 3400- 3415 cm^{-1} sur le spectre des complexes **1 – 4 et 8, 9** [15]. La bande d'absorption associée aux vibrations d'élongation ν_{C-O} des molécules de méthanol liées est observée sur le spectre des complexes **6 et 7** entre 1020 et 1028 cm^{-1} [1].

De nouvelles bandes d'absorption apparaissent à 1088,73 et 656,97 cm^{-1} sur le spectre du complexe **4**, caractérisant l'existence d'un ion perchlorate monodenté à l'intérieur de la sphère de coordination du complexe [15].

Les complexes **1, 3, 6 et 7** précipitent avec une molécule d'eau et/ou une molécule de méthanol. L'existence de ces molécules de solvant à l'extérieur de la sphère de coordination est déterminée par la méthode de perte de masse.

De nouvelles bandes d'absorption apparaissent entre 1103 – 1108 cm^{-1} sur le spectre des complexes caractérisant la coordination du ligand à l'ion métallique.

La comparaison des spectres IR des ligands libres à ceux des complexes, met en évidence l'apparition de nouvelles bandes

d'absorption à $445\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ et à $450\text{-}570\text{ cm}^{-1}$, attribuées respectivement aux liaisons M–N [1, 16], et M–O [1, 16].

Les faibles valeurs de conductance molaire ($0,16 - 0,28$) $\text{Ohm}^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ des complexes dans le DMSO à température ambiante (25°C), indiquent leur nature non électrolytique [12, 14].

Le spectre électronique à l'état solide dans le nujol anhydre du complexe de calcium(II) (**Tableau 26**), montre trois bandes situées entre 209 nm et 380 nm attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des ligands [8].

Le spectre électronique du complexe de zinc(II) (**Tableau 32**), montre quatre bandes situées entre 200 nm et 380 nm attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des ligands [9].

Le spectre électronique des complexes de cuivre(II) (**Tableau 30**), montre un ensemble de bandes entre 200nm et 380nm attribués aux transitions L→M. l'existence d'une bande large à 500–650 nm est caractéristique d'une géométrie penta coordonnée autour de l'ion Cu^{II} [16].

L'étude comparative des résultats analytiques et spectroscopiques des complexes, nous permet de faire des propositions structurales suivantes (**Tableaux : 43 – 46**).

Tableau 43: Propositions structurales des complexes de Ca(II) et Zn(II) dérivés de HL¹

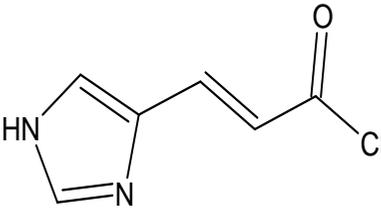
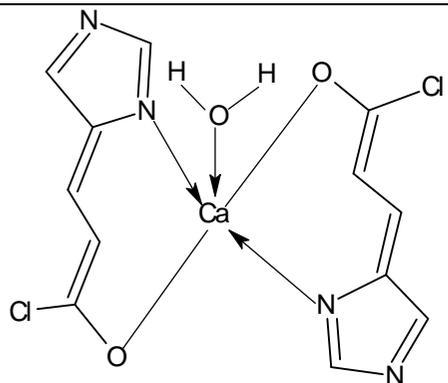
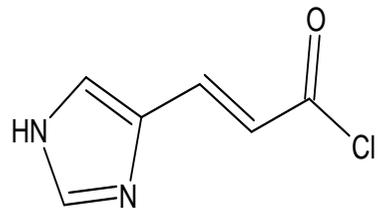
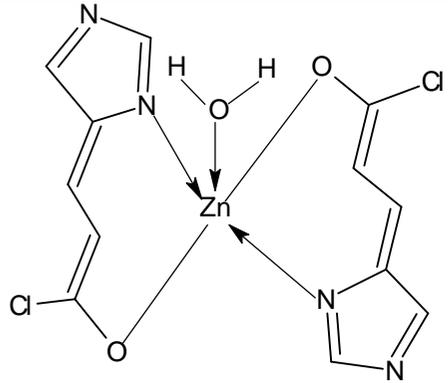
Sel métallique	Ligand	Structure du ligand	Complexe	Proposition structurale
CaO	HL ¹		[Ca(HL ¹) ₂ H ₂ O]. CH ₃ OH (1)	
ZnO	HL ¹		[Zn(HL ¹) ₂ H ₂ O] (2)	

Tableau 44: Propositions structurales des complexes de Cu(II) et Fe(III) dérivés de HL¹

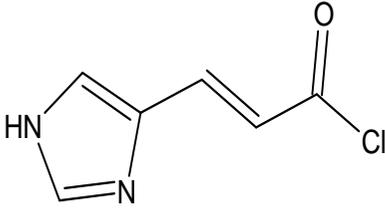
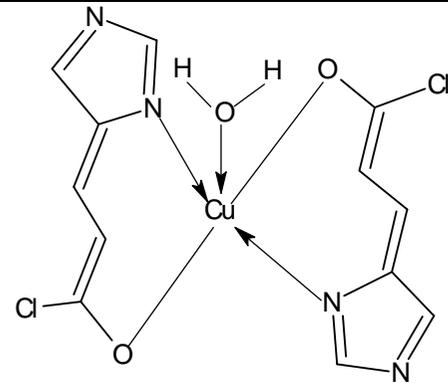
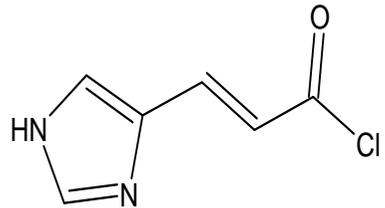
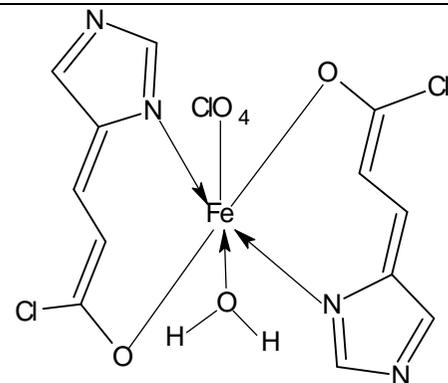
Sel métallique	Ligand	Structure du ligand	Complexe	Proposition structurale
CuO	HL ¹		[Cu(HL ¹) ₂ H ₂ O].1.5H ₂ O (3)	
Fe(ClO ₄) ₃ .H ₂ O	HL ¹		[Fe(HL ¹) ₂ (ClO ₄)H ₂ O] (4)	

Tableau 45: Propositions structurales des complexes de Cu(II) dérivés de HL¹ et H₂L²

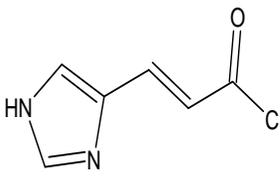
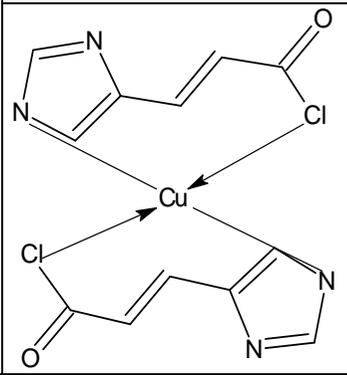
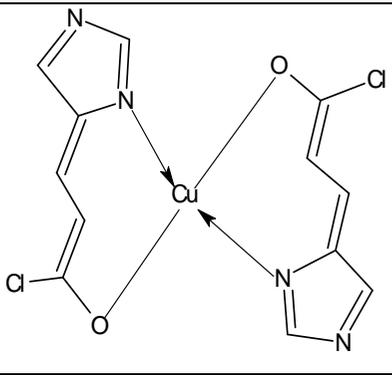
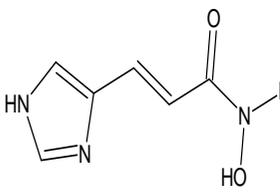
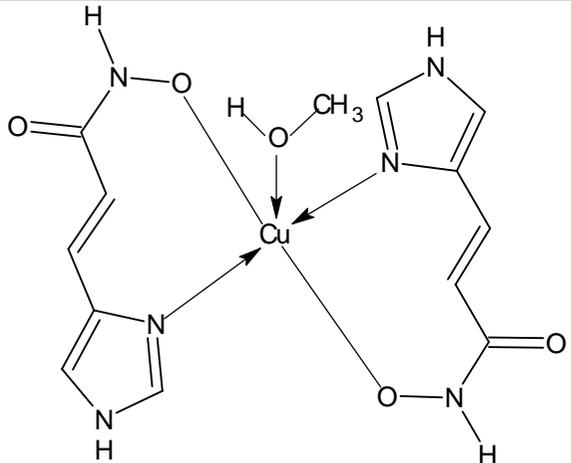
Sel métallique	Ligand	Structure du ligand	Complexe	Proposition structurale	
				Position 1	Position 2
Cu(OAc) ₂ ·4H ₂ O	HL ¹		[Cu(HL ¹) ₂] (5)		
Cu(OAc) ₂ ·4H ₂ O	H ₂ L ²		[Cu(H ₂ L ²) ₂ CH ₃ OH]· 0.5CH ₃ OH (6)		

Tableau 46: Propositions structurales des complexes de Cu(II) dérivés de H_2L^3 et H_5L^5

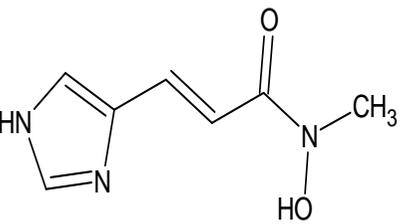
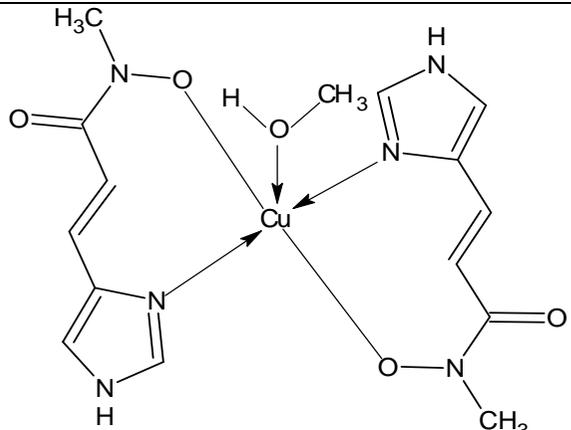
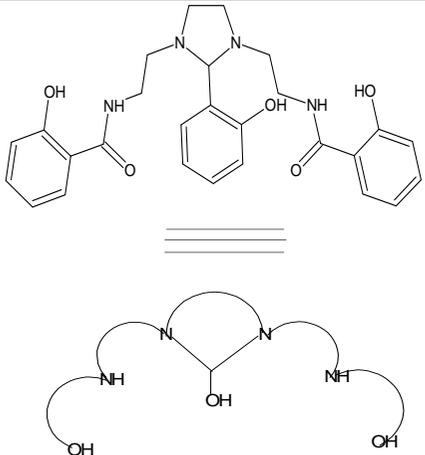
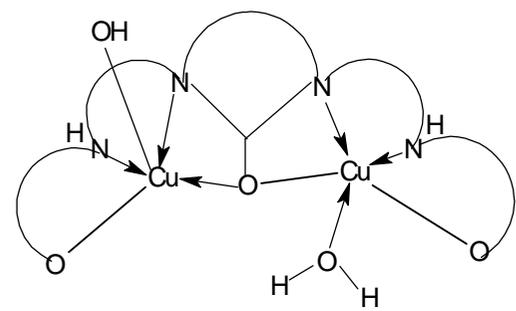
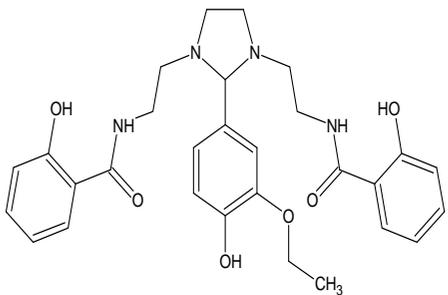
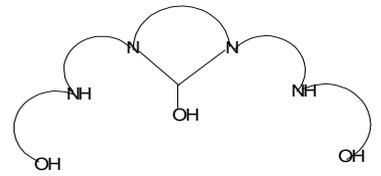
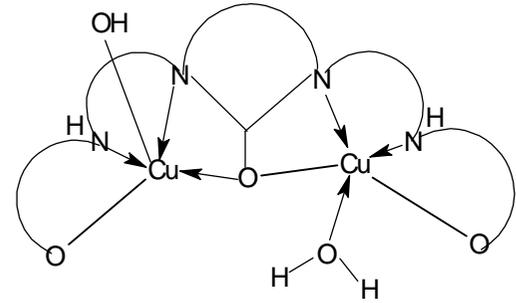
Sel métallique	Ligand	Structure du ligand	Complexe	Proposition structurale
$Cu(OAc)_2 \cdot 4H_2O$	H_2L^3		$[Cu(H_2L^3)_2CH_3OH] \cdot CH_3OH$ (7)	
$Cu(OAc)_2 \cdot 4H_2O$	H_5L^5		$[Cu(H_5L^5)(OH)H_2O]$ (8)	

Tableau 47: Propositions structurales des complexes de Cu(II) dérivés de H_5L^6

Sel métallique	Ligand	Structure du ligand	Complexe	Proposition structurale
$Cu(OAc)_2 \cdot 4H_2O$	H_5L^6	 	$[Cu(H_5L^6)(OH)H_2O]$ (9)	

V. CONCLUSION

Les spectres infrarouges nous ont permis de déterminer les atomes coordinateurs dans chaque complexe.

Les ligands perdent l'hydrogène de l'oxygène énolique, phénolates ou hydroxamique au cours de la formation des complexes, alors que l'azote de l'imidazole n'est pas déprotoné sauf dans le cas du ligand **HL**¹, ce qui est en accord avec la littérature [2, 8].

En ce qui concerne les complexes binucléaires de cuivre dérivés des ligands **H₅L**⁵ et **H₅L**⁶ leurs structures ont montré la présence de ponts phénolates.

L'étude des spectres électroniques des complexes nous a permis d'avoir une idée sur la géométrie des polyèdres de coordination de chaque complexe. Les tableaux **43- 46** résument les propositions structurales relatives à chaque complexe.

Il nous paraît essentiel de continuer de tenter d'obtenir des monocristaux pour déterminer avec certitude la structure de ces composés par diffraction des rayons X.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. Nakamoto, " Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 4th. Ed., Willey, New York, (1986).
- [2] M. R. Grimmet, Science of synthesis 12 (2002) 325.
- [3] J.R. Dyer, Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques (Dunod), **152**, (1970).
- [4] U. Uçucu, N. G. Karaburun, I. Isikdag, Farmaco. 56 (2001) 285.
- [5] L. Zhao-Yang, Z. Zhi-Min, D.Jing-Wei, H. Hui-Zhen, L.Xiao-Xu, Y.Shan-Tang, L. Ying-Liang, Journal of Molecular Structure 963 (2010) 50.
- [6] P. Drozdowska, B. Pawlaka, T. Głowiak, Journal of Molecular Structure 654 (2003) 111.
- [7] A.B.P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amesterdam, (1968).
- [8] W. Starosta and J. Leciejewicz, Acta Cryst. E62 (2006) m 2648.
- [9] J. Feng, L. Jian-feng, Z. Hong-ping , W. Jie-ying, Y. Jia-xiang ,T. Yu-peng, J. Min-hua, Journal of Molecular Structure 829 (2007) 202.

- [10] T. Kunitake and S. Horie, Bulletin of the society of japan 48 (1975) 1304.
- [11] D. Zois, C. Vartzouma, Y. Deligiannakis, N. Hadjiliadis, L. Casella, E. Monzani, M. Louloud, journal of Molecular catalysis A: Chemical 261(2007)306.
- [12] C. Li-Zhuang, H. Yao, X. Ren-Gen, H. Hong-Wen, Journal of Molecular Structure 963 (2010) 16.
- [13] K. S. Ashish, Y. Mahendra, S. K. Singh, S. Sailaja, S. P. Daya, Inorganica Chimica Acta 363 (2010) 995.
- [14] D. Senjuti, M. G. B. Drew, N. Aliaga-Alcalde, D. Dipankar, Inorganica Chimica Acta 362 (2009) 2879.
- [15] P.K.S. Chowdhury, U. Mukhopadhyay, D. Ray, Indian Journal of Chemistry 38 (1999) 1159.
- [16] A. T. Colak, F. Colak, D. Akduman, O. Z. Yesilel, O. Buyukgungo, Solid State Sciences 11 (2009) 1908.
- [17] S. Quintal, M. C. Gimeno, A. Laguna, M. José Calhorda, Journal of Organometallic Chemistry 695 (2010) 558.
- [18] R. Demir-Cakan, P. Makowski, M. Antonietti, F. Goettmann, M. Titirici, Catalysis Today 150 (2010) 115.

[19] L.J. Bellamy, B.Sc., Ph. D. The Infrared Spectra of complex Molecules, Chapman and Hall 2 (1980) 425.

[20] J. M. Lazaro Martinez, M. F. Leal Denis, V. C. Dall'Orto, G.Y. Buldain, European Polymer Journal 44 (2008) 392.

[21] H.Hsu-Shan, C.Tsung-Chih, C.Ruei-Huei, H. Kuo-Feng, J. Huang,Jing-Ru, C.Chun-Liang, L. Chia-Chung, L.Yang, L.Jing-Jer, Bioorganic & Medicinal Chemistry 17 (2009) 7418.

[22] L.J. Boucher and C.G. Coe, Inorganic chemistry 15 (1976) 326.



Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse a été entrepris dans le but de préparer et de caractériser de nouveaux complexes de cuivre(II) dérivés des ligands imidazoliques et imidazolidiniques dans le but d'étudier leur activité catalytique et / ou pharmacologique.

Afin de bien connaître le comportement de ces ligands avec d'autres métaux, nous avons réalisé la synthèse de nouveaux complexes de calcium(II), de zinc(II) et de fer(III) dérivés du ligand **HL**¹.

Les résultats analytiques, spectroscopiques et les mesures de conductance molaire ont permis de mettre en évidence une structure mononucléaire renfermant deux ligands pour les complexes de calcium(II), de zinc(II), de cuivre(II) et de fer(III), dérivés du ligand **HL**¹ et les complexes de cuivre(II) dérivés des ligands **H₂L**² et **H₂L**³ et une structure dinucléaire renfermant un ligand pour les complexes de cuivre(II) dérivés des ligands **H₃L**⁵ et **H₃L**⁶.

La longueur de la chaîne a marqué son importance dans la détermination de l'organisation structurale et de la nucléarité des complexes. En effet, les ligands **HL**¹, **HL**², **H₂L**³ et **H₂L**⁴ à chaîne moyennement longue, utilisés dans ce travail ont généralement donné des structures mononucléaires avec une coordination bidentate, tandis que les ligands à chaîne plus

longue, type H_5L^5 et H_5L^6 , ont favorisé des structures dinucléaires avec une coordination heptadentate.

Enfin l'ensemble des résultats décrits dans ce mémoire de thèse, constitue une contribution à l'interprétation des propriétés chimiques et spectroscopiques des centres actifs de métalloprotéines.



Annexe

ABREVIATIONS

IR	: Infrarouge
UV-vis	: Ultra-violet visible
RMN ^1H	: Résonance magnétique nucléaire du proton
RX	: Rayons X
DMF	: Diméthylformamide
DMSO	: Diméthylsulfoxyde
CHCl_3	: Chloroforme
MeOH	: Méthanol
EtOH	: Ethanol
$\text{Cu}(\text{OAc})_2$: Acétate de cuivre(II)
$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$: Perchlorate de fer(III)
Exp	: Expérimentale
Calc	: Calculé
Rend	: Rendement
s	: Singulet,
d	: Doublet,
t	: Triplet,
q	: Quadruplet,
dd	: Doublet dédoublé,
ppm	: Partie par million.

LISTE DES FIGURES

Figure 1	Représentation schématique de la structure de l'imidazole	2
Figure 2	Représentation schématique de la structure de la vitamine B12.	3
Figure 3	Représentation schématique de la structure de l'histidine.	3
Figure 4	Représentation schématique de la structure de L'histamine.	4
Figure 5	Représentation schématique de la structure de la biotine.	4
Figure 6	Représentation schématique de la structure des ligands HL ¹ , H ₂ L ² et H ₂ L ³ .	6
Figure 7	Représentation schématique de la structure des ligands H ₅ L ⁵ et H ₅ L ⁶ .	7
Figure 8	Représentation schématique de la structure du ligand 4-Imidazole-carbohydroxamique.	7
Figure 9	Représentation schématique de la structure du ligand 4-N-Methylimidazole-carbohydroxamique.	7
Figure 10	Représentation schématique de la structure d'un complexe de manganèse dérivé du ligand 4-Imidazole-carboxylique.	8
Figure 11	Représentation schématique de la structure d'un complexe de manganèse dérivé du ligand 4-Imidazole acétique acide.	8
Figure 12	Représentation schématique de la structure cristalline d'un complexe de manganèse [Mn ₄ (μ ₃ -O) ₂] ⁸⁺ .	8
Figure 13	Représentation schématique de la structure de l'acide urocanique.	9
Figure 14	Représentation schématique de la structure du ligand 4-imidazole carboxylique.	9
Figure 15	Représentation schématique de la structure du ligand 4,5-imidazole dicarboxylique.	9
Figure 16	Représentation schématique de la structure d'un complexe binucléaire Fe ₂ (μ-Cl)(μ-H ₂ L)(Cl) ₂ .	10

Figure 17	Représentation schématique de la structure d'un complexe binucléaire $\{\text{FeZn}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})\} \{\text{Cl}\}$.	10
Figure 18	Représentation schématique de la structure d'un complexe $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})$.	11
Figure 19	Représentation schématique de la structure d'un complexe de nickel dérivé de 2-imidazole carbaldehyde.	11
Figure 20	Représentation schématique de la structure d'un complexe de nickel dérivé de 2-imidazole carbaldehyde.	11
Figure 21	Représentation schématique de la structure d'un complexe de ruthénium et rhodium.	12
Figure 22	Représentation schématique de la structure d'un complexe $[\text{Ni}(\text{Im})]_6(\text{Pht})\text{-H}_2\text{O}$.	12
Figure 23	Représentation schématique de la structure d'un complexe $[\text{Ni}(\text{Pht})(\text{Im})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{-H}_2\text{O}$.	13
Figure 24	Représentation schématique de la structure d'un complexe $[\text{Ni}(\text{Pht})(2\text{-MeIm})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{-H}_2\text{O}$.	13
Figure 25	Représentation schématique de la structure du complexe $[\text{Ni}(\text{Pht})(4\text{-MeIm})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$.	14
Figure 26	Représentation schématique de la structure du ligand 1,1-(1,4-butanediyl)bis(imidazole).	14
Figure 27	Représentation schématique de la structure d'un complexe $[\text{Co}_2(\text{bbi})(\text{V}_2\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.	15
Figure 28	Représentation schématique de la structure d'un complexe $[\text{Mn}_2(\text{bbi})(\text{V}_2\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.	15
Figure 29	Représentation schématique de la structure d'un complexe $[\text{Ni}_2(\text{bbi})_3\text{V}_4\text{O}_{12}]\text{-4H}_2\text{O}$.	15
Figure 30	Représentation schématique de la structure d'un complexe $[\text{Ce}(\text{Himdc})(\text{H}_2\text{imdc})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{-H}_2\text{O}$.	16
Figure 31	Représentation schématique de la structure d'un complexe $\{[\text{Dy}(\text{Himdc})(\text{Ox})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{-H}_2\text{O}\}_n$.	16

Figure 32	Représentation schématique de la structure d'un complexe $\{[\text{Nd}(\text{Himdc})(\text{Ox})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]_n\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$.	16
Figure 33	Représentation schématique de la structure d'un complexe $[\text{Zn}(\text{CPI})_2\text{Cl}_2]$.	16
Figure 34	Représentation schématique de la structure d'un complexe $[\text{Zn}(\text{CPI})_2\text{Cl}_2]$.	17
Figure 35	Représentation schématique du spectre infrarouge du ligand HL^1 .	36
Figure 36	Représentation schématique du spectre électronique du ligand HL^1 .	37
Figure 37	Représentation schématique du spectre infrarouge du ligand H_2L^2 .	40
Figure 38	Représentation schématique du spectre électronique de ligand H_2L^2 .	41
Figure 39	Représentation schématique du spectre infrarouge du ligand H_2L^3 .	44
Figure 40	Représentation schématique du spectre électronique du ligand H_2L^3 .	45
Figure 41	Représentation schématique du spectre infrarouge du ligand H_4L^4 .	48
Figure 42	Représentation schématique du spectre électronique de ligand H_4L^4 .	49
Figure 43	Représentation schématique du spectre infrarouge du ligand H_5L^5 .	52
Figure 44	Représentation schématique du spectre électronique de ligand H_5L^5 .	53
Figure 45	Représentation schématique du spectre infrarouge du ligand H_5L^6 .	56
Figure 46	Représentation schématique du spectre électronique de ligand H_5L^6 .	57

Figure 47		58
Figure 48		59
Figure 49		59
Figure 50	Représentation schématique du spectre infrarouge du complexe de calcium(II) dérivé du ligand HL ¹ .	79
Figure 51	Représentation schématique du spectre électronique du complexe de calcium(II) dérivé du ligand HL ¹ .	80
Figure 52	Représentation schématique du spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL ¹ .	83
Figure 53	Représentation schématique du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL ¹ .	84
Figure 54	Représentation schématique du spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL ¹ .	87
Figure 55	Représentation schématique du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL ¹ .	88
Figure 56	Représentation schématique du spectre infrarouge du complexe de zinc(II) dérivé du ligand HL ¹ .	90
Figure 57	Représentation schématique du spectre électronique du complexe de zinc(II) dérivé du ligand HL ¹ .	91
Figure 58	Représentation schématique du spectre infrarouge du complexe de fer(III) dérivé du ligand HL ¹ .	94
Figure 59	Représentation schématique du spectre électronique du complexe de fer(III) dérivé du ligand HL ¹ .	95
Figure 60	Représentation schématique du spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H ₂ L ² .	98
Figure 61	Représentation schématique du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H ₂ L ² .	99
Figure 62	Représentation schématique du spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H ₂ L ³ .	102

Figure 63	Représentation schématique du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^3 .	103
Figure 64	Représentation schématique du spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_5L^5 .	105
Figure 65	Représentation schématique du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_5L^5 .	106
Figure 66	Représentation schématique du spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_5L^6 .	108
Figure 67	Représentation schématique du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_5L^6 .	109

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	Propriétés physiques des ligands.	31
Tableau 2	Données analytiques des ligands.	33
Tableau 3	Données du spectre RMN ^1H pour le ligand HL^1 .	34
Tableau 4	Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du ligand HL^1 .	35
Tableau 5	Bandes principales du spectre électronique du ligand HL^1 .	37
Tableau 6	Données du spectre RMN ^1H pour le ligand H_2L^2 .	38
Tableau 7	Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du ligand H_2L^2 .	39
Tableau 8	Bandes principales du spectre électronique du ligand H_2L^2 .	41
Tableau 9	Données du spectre RMN ^1H pour le ligand H_2L^3 .	42
Tableau 10	Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du ligand H_2L^3 .	43
Tableau 11	Bandes principales du spectre électronique du ligand H_2L^3 .	45
Tableau 12	Données du spectre RMN ^1H pour le ligand H_4L^4 .	46
Tableau 13	Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du ligand H_4L^4 .	47
Tableau 14	Bandes principales du spectre électronique du ligand H_4L^4 .	49
Tableau 15	Données du spectre RMN ^1H pour le ligand H_5L^5 .	50
Tableau 16	Bandes principales du spectre infrarouge du ligand H_5L^5 .	51
Tableau 17	Bandes principales du spectre électronique du ligand H_5L^5 .	53
Tableau 18	Données du spectre RMN ^1H pour le ligand H_5L^6 .	54
Tableau 19	Bandes principales du spectre infrarouge du ligand H_5L^6 .	55
Tableau 20	Bandes principales du spectre électronique du ligand H_5L^6 .	57
Tableau 21	Données analytiques des complexes de calcium(II), cuivre(II), zinc(II) et Fer(III) dérivés du ligand HL^1 .	67
Tableau 22	Données analytiques des complexes de cuivre(II).	69
Tableau 23	Propriétés physiques des complexes de Calcium(II), Zinc(II), et Cuivre(II) dérivés du ligand HL^1 .	71
Tableau 24	Propriétés physiques des complexes de cuivre (II).	72
Tableau 25	Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du complexe de calcium(II) dérivé ligand HL^1 .	78

Tableau 26	Bandes principales du spectre électronique du complexe de calcium(II) dérivé du ligand HL ¹ .	80
Tableau 27	Bandes principales d'absorption IR (cm ⁻¹) du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL ¹ .	82
Tableau 28	Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL ¹ .	84
Tableau 29	Bandes principales d'absorption IR (cm ⁻¹) du complexe de cuivre(II) dérivé ligand HL ¹ .	87
Tableau 30	Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL ¹ .	88
Tableau 31	Bandes principales d'absorption IR (cm ⁻¹) du complexe de zinc(II) dérivé du ligand HL ¹ .	89
Tableau 32	Bandes principales du spectre électronique du complexe de zinc(II) dérivé du ligand HL ¹ .	91
Tableau 33	Bandes principales d'absorption IR (cm ⁻¹) du complexe de fer(III) dérivé ligand HL ¹ .	93
Tableau 34	Bandes principales du spectre électronique du complexe de fer(III) dérivé du ligand HL ¹ .	95
Tableau 35	Bandes principales d'absorption IR (cm ⁻¹) du complexe de cuivre(II) dérivé ligand H ₂ L ² .	97
Tableau 36	Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H ₂ L ² .	98
Tableau 37	Bandes principales d'absorption IR (cm ⁻¹) du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H ₂ L ³ .	101
Tableau 38	Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H ₂ L ³ .	103
Tableau 39	Bandes principales d'absorption IR (cm ⁻¹) du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H ₅ L ⁵ .	104
Tableau 40	Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H ₅ L ⁵ .	106

Tableau 41	Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_5L^6 .	107
Tableau 42	Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_5L^6 .	109
Tableau 43	Propositions structurales des complexes de Ca(II) et Zn(II) dérivés de HL^1	114
Tableau 44	Propositions structurales des complexes de Cu(II) et Fe(III) dérivés de HL^1	115
Tableau 45	Propositions structurales des complexes de Cu(II) dérivés de HL^1 et H_2L^2	116
Tableau 46	Propositions structurales des complexes de Cu(II) dérivés de H_2L^3 et H_5L^5	117
Tableau 47	Propositions structurales des complexes de Cu(II) dérivés de H_5L^6	118

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	01
BIBLIOGRAPHIE.....	18
SYNTHESE ET CARACTERISATION DES LIGANDS	
DERIVES DES IMODAZOLES.....	23
I. INTRODUCTION.....	24
II. APPAREILS ET METHODES D'ANALYSE.....	24
III. SYNTHESE DES LIGANDS.....	26
III.1. Synthèse du ligand HL ¹	28
III.2. SYNTHESE DU LIGAND H ₂ L ²	28
III.3. Synthèse du ligand H ₂ L ³	29
III.4. Synthèse du ligand H ₄ L ⁴	29
III.5. Synthèse du ligand H ₅ L ⁵	30
III.6. Synthèses du ligand H ₆ L ⁶	30
IV. CARACTERISATION DES LIGANDS.....	32
IV.1. Résultats analytique des ligands.....	32
IV.2. Résultats spectrales des ligands.....	34
V. Discussion et conclusion.....	58
BIBLIOGRAPHIE.....	60
SYNTHESE ET PROPRIETES DES COMPLEXES DERIVES	
DES LIGANDS IMIDAZOLIQUES.....	63
I. INTRODUCTION.....	64

II. SynthEse des complexes.....	63
III. Propriétés des complexes.....	70
<i>III.1. Stabilité</i>	70
<i>III.2. Solubilité</i>	70
<i>III.3. Conductivité</i>	70
IV. Conclusion.....	73
Bibliographie.....	73
.....	
ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES COMPLEXE DERIVES	
DES LIGANDS IMIDAZOLIQUES	74
I. INTRODUCTION.....	75
ii. CARACTERISATION DES COMPLEXES.....	75
<i>II.1. Généralités</i>	75
II.2. Caractérisation des complexes de calcium(II), de cuivre(II), de zinc(II) et de Fer(III) dérivés du ligand HL ¹	77
II.3. Caractérisation des complexes de cuivre(II) dérivés des ligands H ₂ L ² , H ₂ L ³ , H ₅ L ⁵ et H ₅ L ⁶	96
III. DISCUSSION.....	110
IV. CONCLUSION	119
Bibliographie.....	120
CONCLUSION GENERALE	123
ANNEXE	127
ABREVIATIONS.....	128
LISTE DES FIGURES.....	129
LISTE DES TABLEAUX.....	134