

REBUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement

Mémoire en chimie

Option : Chimie Inorganique et Environnement

En vue de l'obtention du

**DIPLOME DE MAGISTER**

**Thème**

**Synthèses, caractérisations et étude structurale  
des complexes de nickel et de cuivre**

**Présenté par : Mlle DAR KEBIRA Fatma**

*Soutenue le 12/12/2013 devant le jury composé de :*

<b>Président</b>	Mr ABDERRAHIM Omar	Maître de Conférences A - Université de Tlemcen
<b>Examinatrices</b>	M <sup>me</sup> MOKHTARI Malika	Professeur -Université de Tlemcen
	M <sup>me</sup> KARA SLIMANE Sofia	Maître de Conférences A-Université de Tlemcen
<b>Rapporteur</b>	M <sup>me</sup> GUELLIL-CHIBOUB FELLAH Fatima Zohra	Maître de Conférences A-Université de Tlemcen

**Année universitaire : 2013-2014**

# REMERCIEMENTS

*Grâce à Dieu ce mémoire à été réalisé, Dieu merci pour le courage et la volonté sans les quelles mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.*

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) de l'Université Abou Bakr BELKAID, Tlemcen. Il a été dirigé par madame Guellil Chiboub-Fellah Fatima Zohra, Maître de Conférences à l'université de Tlemcen à qui, j'adresse ma profonde reconnaissance pour son aide et son soutien, en vue de concrétiser ce travail.*

*Mes vifs remerciements s'adressent à monsieur **Abderahim Omar**, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour m'avoir honoré de présider le jury de ce mémoire.*

*Ma gratitude va également à madame **Mokhtari Malika**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté de participer à ce jury.*

*De même je tiens à remercier madame **Kara Slimane Sofia**, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, pour avoir pris part à ce jury.*

*Je remercie également tous les collègues et les amis du Laboratoire de chimie inorganique et environnement pour leurs sympathies qui a permis la réalisation de ce travail dans une ambiance agréable.*

*Je tiens à remercier le laboratoire COSNA à l'université de Tlemcen et le laboratoire de chimie de coordination (LCC), Toulouse, France, pour m'avoir réalisé les différents types d'analyse chimique.*

*Que mes remerciements s'adressent aussi à Mademoiselle **Boulefrede Soumia**, doctorante à l'université de Tlemcen, et à tous ceux qui m'ont donné un coup de mains de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.*

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail spécialement à la femme qui m'aide dans tous mes pats de ma vie, son amour, sons encouragements pour compléter mes études, je tu dis c'est pour toi ma chère mère.*

*À tous mes frères et mes sœurs,*

*À mes neveux et mes nièces,*

*À mes amis de promotion de magister chimie inorganique et environnement 2011-2013*

*À tous mes amis (es)*

*À tous les personnes ayant connue fatma de loin au de près.*

FATMA

*À la mémoire de*

*Mon père Djillali*

*Mon frère Ahmed*

*Ma sœur Fatima*

## SOMMAIRE

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

### Chapitre I : étude bibliographique

I. Chimie de coordination .....	6
a. Historique : les postulats d'Alfred Werner .....	6
b. Définition d'un complexe métallique.....	7
c. Classifications des complexes .....	8
II. Généralités sur le nickel et le cuivre .....	8
III. Base de schiff .....	12
1. Définition .....	13
2. Les bases de schiff avec l'amine primaire et ses complexes.....	14
3. Les bases de schiff la diamine linéaire .....	17
4. Les bases de schiff Avec la diamine cyclique .....	18
5. Les bases de schiff avec les polyamines .....	20
IV. Exemples généraux sur les complexes de base de schiff .....	21
V. Méthodes de caractérisation .....	35
1. Spectroscopie d'absorption ultraviolette –visible (UV-vis) .....	35
2. Spectroscopie d'absorption infra rouge (IR) .....	36
3. Résonance magnétique nucléaire RMN .....	37
4. Analyse élémentaire .....	38
5. Diffraction des Rayons X .....	39

### Chapitre II : Synthèse et caractérisation spectroscopique des complexes de nickel

#### I. Partie expérimentale

● Produits utilisés .....	39
1. Synthèse de ligand (H <sub>2</sub> L) : N,N'-bis(2-hydroxy-3-méthoxybenzylidene)-1,3-diaminopropan-2-ol .....	39
2. synthèse du complexe F1 .....	40
3. synthèse de complexe F2 .....	40
4. Synthèse de complexe F3 .....	40
5. Synthèse de complexe F4 .....	40
6. Synthèse de complexe F5 .....	41
7. Synthèse de complexe F6 .....	41

8. Synthèse de complexe F7 .....	41
II. Résultats et discussion .....	42
Les structures des complexes de nickel et nickel-alcalinoterreux proposés .....	49

### **Chapitre III : Synthèse et caractérisation et étude cristallographique de complexe de cuivre**

I. Introduction .....	50
II. Rappel sur la diffraction des Rayons X .....	51
II.1. Diffraction des Rayons X par un cristal et équation de Bragg .....	51
Condition sur la monocristallinité .....	52
II.2. Diffraction des rayons X par la poudre .....	54
Application de la méthode des poudres .....	54
Quelques applications de diffraction des rayons X .....	54
III. Complexe de Cuivre .....	55
III.1. Synthèse du complexe de cuivre (II) .....	55
III.2. Etude cristallographique .....	57
2.1. Enregistrement des intensités .....	57
2.2 Résolution et affinement de la structure .....	57
Conclusion générale .....	65
Perspectives .....	67

## Liste des figures et des schémas

<b>Figure 1:</b> Formation de bases de Schiff .....	12
<b>Figure 2:</b> Nature de bases de Schiff suivant le nombre de liaisons qu'elles peuvent former..	13
<b>Figure 3:</b> Les structures de ligand à base de schiff et les complexes de Cu(II), Ni(II) et VO(II).....	13
<b>Figure 4:</b> le ligand base de schiff $L^3$ .....	17
<b>Figure 5:</b> Structure de ligans base de schiff $HL^1$ et $HL^2$ et les complexes $ML^3$ , $ML^4$ et $ML^5$ .....	18
<b>Figure 6 :</b> les 3 ligands base de schiff .....	19
<b>Figure 7 :</b> structure de complexe de Ni .....	21
<b>Figure 8 :</b> Structure complexe dont $M= Ni(II), Cu (II)$ .....	22
<b>Figure 9 :</b> Structure des complexes de $Co(II)$ et de $Cu(II)$ .....	23
<b>Figure 10 :</b> Structures des complexes de $Cr(III), Ti(II)$ et $Pb(IV)$ .....	24
<b>Figure 11 :</b> structure de complexe de l'Or .....	25
<b>Figure 12 :</b> Structure de ligand linéaire .....	26
<b>Figure 13 :</b> Structure de complexe dont $M : Cr, Mo$ ou $W$ et $R$ : substituant alkyl ou aryle...26	
<b>Figure 14 :</b> structures 1 et 2 des complexes Avec : $M= Cr^{3+}, Fe^{3+}, X= Cl$ ou $OH$ , $R=$ substituent aryle .....	27
<b>Figure 15 :</b> Les structures chimiques des bases de Schiff étudiés .....	27
<b>Figure 16 :</b> Formule structurale des complexes et des ligands de $Co(III)$ . $BPh_4^-$ omis pour la simplicité .....	28
<b>Figure 17 :</b> Structure de ligand $H_2L$ et ses différents complexes .....	31
<b>Figure 18 :</b> Structure de complexe avec le métal $M=Co, Ni, Cu$ et $Zn$ .....	32
<b>Figure 19 :</b> Structure des 3 ligands de base de schiff .....	33
<b>Figure 20 :</b> Structure de ligand ( $H_2L$ ) et ces complexes de $Fe, Ni$ et $Zn$ .....	33
<b>Figure 21 :</b> Exemples des ligans base de schiff utilisés .....	35
<b>Figure 22 :</b> le spectre IR de ligand $H_2L$ .....	42
<b>Figure 23 :</b> spectre IR de complexe de nickel avec le sel $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ .....	43
<b>Figure 24 :</b> spectre IR de complexe de nickel avec le sel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .....	43
<b>Figure 25 :</b> spectre IR de complexe de nickel avec le sel $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ .....	44
<b>Figure 26 :</b> spectre IR de complexe de nickel avec le sel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .....	44

<b>Figure 27</b> : spectre IR de complexe de nickel-calcium .....	46
<b>Figure 28</b> : spectre IR de complexe de nickel-magnésium .....	47
<b>Figure 29</b> : spectre IR de complexe de nickel-barium .....	47
<b>Figure 30</b> : Représentation ORTEP de la partie cationique du complexe du cuivre(I) de type [Cu(POP)(NN)][BF <sub>4</sub> ] .....	55
<b>Figure 31</b> : spectre IR du complexe de cuivre .....	56
<b>Figure 32</b> : à gauche : vue générale des cristaux du complexe LCu. A droite : le monocristal choisi pour la collecte du complexe LCu .....	57
<b>Figure 33</b> : Représentation Diamond de la maille élémentaire du complexe de cuivre .....	59
<b>Figure 34</b> : Vue générale d'une entité du complexe de cuivre. Les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté .....	59
<b>Figure 35</b> : Représentation Diamond de la coordination du centre métallique (Cu1) dans le complexe LCu .....	60
<b>Figure 36</b> : Représentation DIAMOND d'une double unité asymétrique du complexe de Cuivre .....	61
<b>Figure 37</b> : Représentation DIAMOND d'un fragment de la chaîne du complexe de Cuivre.	61
<b>Figure 38</b> : à gauche : Représentation Mercury de l'empilement cristallin au sein du complexe de cuivre suivant la direction de a. à droite : Représentation Mercury des liaisons hydrogène du complexe de cuivre .....	62

## Liste des schémas

<b>Schéma 1</b> : Réaction entre la salicylaldéhyde et une diamine .....	2
<b>Schéma 2</b> : Réaction générale de formation d'une base de Schiff (R1 ou R2 est un phénol)..	12
<b>Schéma 3</b> : synthèse des ligands base de schiff .....	16
<b>Schéma 4</b> : Synthèse de ligand base de Schiff <b>L</b> et ses complexes Ln(III) .....	18
<b>Schéma 5</b> : représente la réaction de ligand base de schiff .....	20
<b>Schéma 6</b> : Etapes de synthèse d'une base de Schiff ((E)-N-(1-(5-chloro-2-hydroxy-4-methylphenyl) ethylidene)-4-nitrobenzohydrazide) .....	24
<b>Schéma 7</b> : le principe d' UV-Visible .....	35
<b>Schéma 8</b> : Dispositif de l'infrarouge .....	36
<b>Schéma 9</b> : la réaction de la synthèse de ligand L .....	40

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1:</b> Propriétés physico-chimiques du Cuivre et du nickel .....	11
<b>Tableau 2 :</b> les bandes caractéristiques des complexes F1, F2, F3 et F7 .....	46
<b>Tableau 3:</b> les bandes caractéristiques de complexe CuL .....	56
<b>Tableau 4 :</b> analyse élémentaire théorique et expérimentale .....	57
<b>Tableau 5 :</b> Données cristallographiques du complexe de cuivre.....	58
<b>Tableau 6 :</b> Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène au sein du complexe de cuivre.....	62
<b>Tableau 7 :</b> Positions atomiques ( $10^4$ ) et facteurs d'agitation thermique ( $\text{Å}^2 10^3$ ) .....	62
<b>Tableau 8 :</b> Facteurs d'agitation thermique anisotrope ( $\text{Å}^2 10^3$ ) .....	63
<b>Tableau 9 :</b> Distances interatomiques du complexe de cuivre .....	64
<b>Tableau 10 :</b> Liste des angles de liaison du complexe de cuivre .....	64

# INTRODUCTION GENERALE

## **Introduction générale**

La chimie des complexes a fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi elles, celle concernant la complexation des ions métalliques par des molécules organiques, base de Schiff. Ces ligands, peuvent se présenter sous forme de différents types ayant des sites coordinats de nature variée et se définissent comme un ensemble de produits chimiques comportant un ou plusieurs groupements imines. Ils sont largement utilisés en médecine pour le traitement de plusieurs maladies [1,2] en biologie et en industrie dans la lutte contre la corrosion [3,4]. Ils peuvent aussi avoir une vaste application dans le domaine du traitement des eaux à cause de leur grande capacité de complexation des métaux de transition notamment dans la récupération des métaux lourds dans les effluents nocifs industriels ou des éléments radioactifs dans les déchets nucléaires.

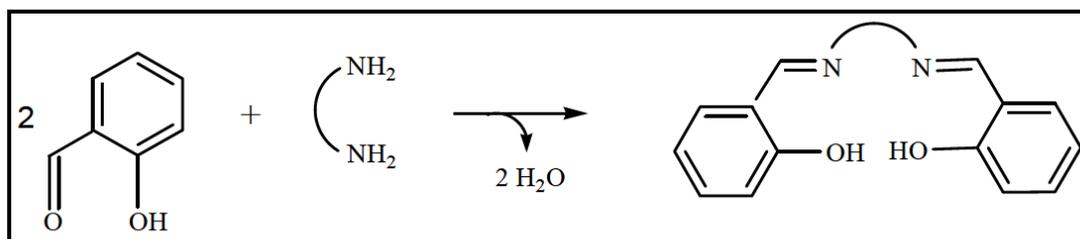
Les bases de Schiff sont des composés contenant le groupe azométhine ( $\text{-HC=N-}$ ). Elles ont été rapportées pour la première fois par Hugo Schiff en 1864 et sont produites de la condensation des cétones ou des aldéhydes avec des amines primaires. La formation de la base de Schiff a lieu généralement sous l'effet catalytique d'un acide, d'une base ou avec la chaleur. Les communes bases de Schiff sont des solides cristallins faiblement basiques. [5]

Aujourd'hui, les bases de Schiff sont utilisées comme intermédiaires pour la synthèse des acides aminés ou comme ligands pour la préparation des complexes métallique ayant une série de différentes structures. Une base de Schiff se comporte comme un ligand de flexidentate et se coordonne généralement avec l'ion métallique par l'atome d'oxygène provenant de la déprotonation du groupement phénolique et par l'atome d'azote du groupement d'azométhine. [5]

Les complexes symétriques sont essentiellement ceux qui sont obtenus par la condensation d'amines symétriques ou de diamines avec deux molécules identiques du composé carbonylé. A cet effet, on peut noter que les premières séries de complexes de base de Schiff, décrites par

Pffiefer et al [6-8], présentent une sphère chélatante composée de quatre dents notées «NNOO».

Les bases de Schiff les plus étudiées, sont obtenues par condensation de salicyaldéhyde ou de ses dérivés avec une diamine selon le schéma suivant.



**Schéma 1:** Réaction entre la salicyaldéhyde et une diamine

Ces ligands symétriques ont été décrits avec différents substituants en ortho et en para des fonctions phénol ainsi qu'avec des connecteurs variés [9]. Par extension les complexes correspondants sont appelés des complexes symétriques, ils sont connus pour être de bons chélateurs de métaux [10-12]. En effet, la déprotonation des deux fonctions phénol du ligand fournit deux charges négatives, ce qui permet d'obtenir des complexes neutres à partir de dications.

Ces bases de Schiff obtenues à partir de l'orthovanilline, peuvent être particulièrement utiles pour la synthèse de composés hétéro-bimétalliques associant un métal de transition 3d avec, soit un élément 4f, [13-15] soit un alcalino-terreux [16] soit un alcalin [17]. En effet, ces complexes possèdent deux sites de coordination distincts : un site interne formé de deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène ( $N_2O_2$ ) et un site externe, plus grand, formé de quatre atomes d'oxygène (4O). Le site externe est mieux adapté à la complexation des ions plus gros tels que les lanthanides et les alcalinoterreux. Outre leurs applications en biologie en tant que modèles de nucléases, les bases de Schiff de type "salen" (dans lesquelles le connecteur est un fragment à squelette  $-C-C-$ ) complexées par différents métaux, sont surtout utilisées en chimie comme catalyseurs de nombreuses réactions. [18-20]

Les complexes bases de Schiff non symétriques ont attiré l'attention de nombreux chercheurs dans le monde au cours de ces dernières années et ce, à cause de leurs multiples applications dans plusieurs domaines : biologie, analyse, catalyse et électro-catalyse. La non symétrie de ces composés peut être approchée de deux manières générant deux catégories de composés; celle des complexes bases de Schiff asymétriques (munis d'un ou de plusieurs carbones asymétriques) et celle des complexes bases de Schiff non symétriques (présentant une dissymétrie structurale). [21]

Les complexes non symétriques comportent soit une seule liaison imine, soit deux liaisons imine différentes ou deux liaisons imine identiques provenant de deux synthons carbonyles différents. L'obtention de ces complexes non symétriques nécessite la synthèse de demi-unités ligands ou demi-unités complexes. A ce niveau, on note fondamentalement l'existence de différentes voies de synthèse permettant l'accès à ces complexes bases de Schiff non symétriques. [21]

La chimie de coordination des complexes de cuivre(II) avec des ligands multidenté, en particulier avec les ligands bases de Schiff, a toujours été un sujet d'une attention considérable dû à ses applications diverse. Des complexes innombrables du cuivre(II) avec de tels ligands ont été préparés et caractérisés ces derniers temps en raison de l'importance de leurs propriétés catalytiques, [22,23] magnétiques, [24-26] et biologiques. [27]

Des études similaires avec des complexes des premiers métaux de transition de la série comprenant le nickel et le cobalt [28], ont suscité une attention accablante. En effet les divers complexes avec les ligands base de Schiff bi- et tridenté contenant des sites N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jouent un rôle important dans le système biologique et représentent des modèles intéressants pour les métalloenzymes. [29-31]

Notre travail sera consacré à la synthèse des complexes en utilisant deux métaux : nickel (II) et cuivre (II) avec un ligand base de Schiff ; et de déterminer leurs structures à l'aide des méthodes spectroscopiques et la Diffraction des rayons X.

**Le chapitre I** comporte une étude bibliographique qui traite :

La notion de la chimie de coordination ; généralités sur les deux métaux utilisés ; leurs abondances et leurs domaines d'utilisations.

Les ligands base de schiff avec différents types d'amines primaires, diamines et polyamines. Les complexes base de schiff avec des exemples généraux sur leurs domaines d'application.

Ce chapitre aborde aussi les différentes méthodes de caractérisation comme l'infrarouge, RMN  $^1\text{H}$ , l'UV-Visible et la diffraction des rayons X.

**Le chapitre II** inclut tous ce qui concerne les complexes de nickel et du nickel-alcalinoterreux ; la synthèse et l'analyse spectroscopique infrarouge pour repérer les bandes caractéristiques comme celle de C=N, de OH et de N-Métal.

**Le chapitre III** englobe la synthèse et l'étude cristallographique par diffraction des rayons X de complexe de cuivre qui nous donne la structure détaillée de ce complexe, les distances inter-atomiques ainsi que les angles de valence.

**CHAPITRE I :**

**ETUDE  
BIBLIOGRAPHIQUE**

## I. Chimie de coordination

### a. Historique : les postulats d'Alfred Werner

Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913), un chimiste alsacien qui a passé une grande partie de sa vie à Zürich, est considéré comme le fondateur de la chimie de coordination. A la fin du 19e siècle, on se posait beaucoup de questions sur les composés des métaux de transition, que l'on savait analyser. Par exemple, les solutions de chlorure de cobalt dans l'ammoniaque, à partir desquelles on isolait des produits correspondant à une analyse élémentaire  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ . Des formules telles que celle-ci furent proposées, par analogie avec la chimie organique :  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$

C'est en 1893 que Werner eut l'inspiration que le nombre de groupement fixés sur l'ion métallique n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation. D'où les trois postulats qu'il proposa :

1)- Les métaux possèdent deux types de valence, la valence primaire qui correspond à la formation de l'ion et une valence secondaire, qui correspond au nombre de groupements fixés sur l'ion métallique.

La valence primaire correspond au *nombre d'oxydation*

La valeur secondaire correspond au *nombre de coordination*.

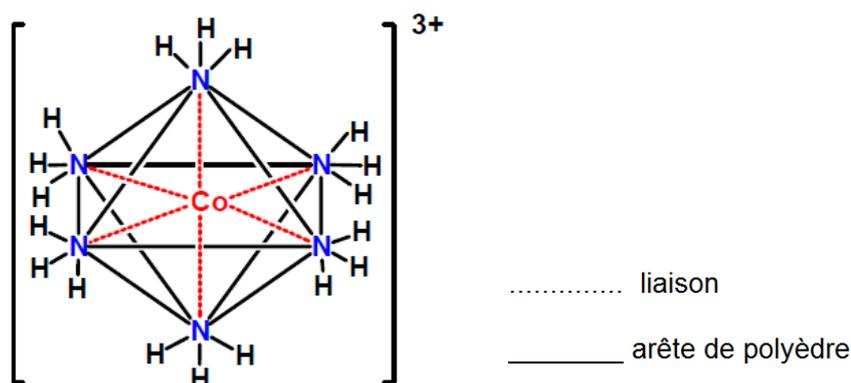
2)- La valence primaire est satisfaite par des ions. Dans l'exemple ci-dessus, trois ions chlorures  $\text{Cl}^-$ .

3)- La valence secondaire est satisfaite par des ions (positifs ou, le plus souvent, négatifs) ou par des molécules.

Dans l'exemple ci-dessus : les 6 molécules d'ammoniac.

On écrira donc la formule du complexe :  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ . Le cation  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  est l'entité complexe, raison pour laquelle on l'écrit entre deux crochets.

4)- Les valences secondaires sont dirigées vers des positions fixes de l'espace autour de l'atome central. [32]

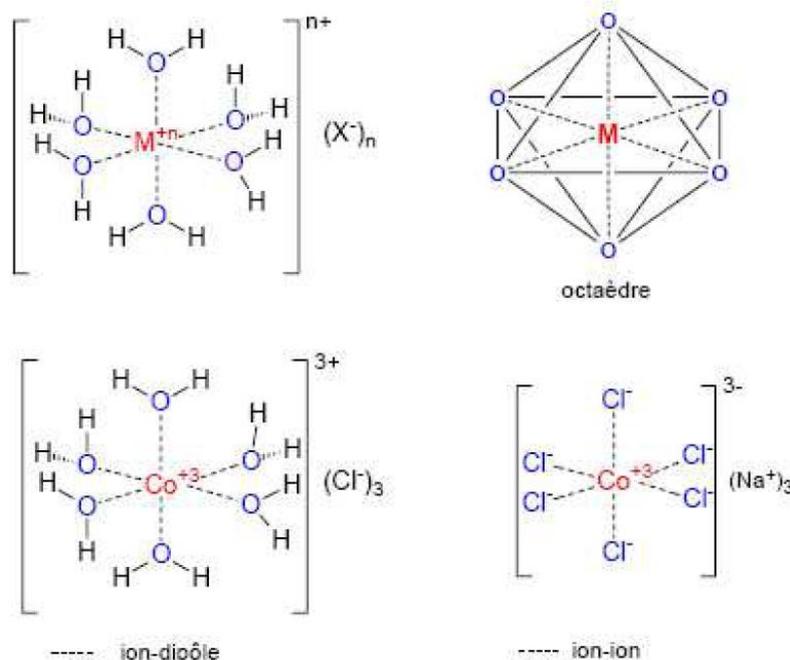


Le polyèdre dont les sommets sont constitués par les atomes directement liés à l'ion métallique s'appelle le *polyèdre de coordination*.

### b. Définition d'un complexe métallique

Un complexe est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions, appelés *ligands*. Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ionique) et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands.

Deux exemples d'arrangements octaédriques sont présentés ci-dessous, dans lesquels l'assemblage se fait soit par liaisons ion-dipôle (ici entre le cation et le dipôle de l'eau) ou ion-ion (entre le cation et le chlorure). L'arrangement choisi est octaédrique, une géométrie que l'on retrouve souvent dans les complexes des cations métalliques 3d, (c'est-à-dire de la première série de transition). [33-35].



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

### c. Classifications des complexes :

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont organisées autour d'un seul ion central sont des complexes monométalliques (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétallique (binucléaire), trimétallique (trinucléaire), polymétallique (polynucléaire).

## II. Généralités sur le nickel et le cuivre

➤ Le Nickel a été utilisé pendant des siècles avant sa découverte réelle et son isolement. Au 17<sup>ème</sup> siècle, les mineurs allemands ont découvert un minerai de couleur rouge qu'ils croyaient contenir du cuivre. Ils ont découvert par analyse qu'il n'y avait pas de cuivre, mais qu'une matière inutile et odorante était réellement présente. Cette matière odorante qu'on pensait inutile et surnommée « Kupfernichel », qui signifie mauvais ou faux cuivre. En 1751, le scientifique suédois Axel Baron Frederich Cronstedt a réussi finalement à isoler le nickel du minerai de cuivre-nickel. [36]

Le nickel pur est un métal dur, gris-blanc, qui a des propriétés qui font qu'il est très souhaitable de combiner avec d'autres métaux pour former des mélanges appelés alliages.

Certains de ces métaux avec qui le nickel peut être allié sont: le fer, le cuivre, le chrome et le zinc. Ces alliages sont utilisés dans la fabrication des pièces de métal et de bijoux et dans l'industrie pour fabriquer des articles comme les vannes et les échangeurs de chaleur. La plupart du nickel est utilisé pour fabriquer de l'acier inoxydable. Il y a également des composés comprenant du nickel associé à de nombreux autres éléments, notamment le chlore, l'oxygène et le soufre. Beaucoup de ces composés sont solubles dans l'eau et ont une couleur verte caractéristique.

Le Nickel et ses composés n'ont pas d'odeur ou de saveur caractéristique. Les composés du nickel sont utilisés pour le placage au nickel, pour les couleurs des céramiques, pour faire des batteries et de substances connues comme les catalyseurs.

Le nickel est classé en 24<sup>ème</sup> place selon le degré d'abondance dans la nature, [37] et il est le septième élément de transition le plus abondant. [38]

Dans la nature, il se trouve combiné avec l'oxygène ou le soufre comme principalement des oxydes ou des sulfures.

Le nickel est un métal de transition dans le groupe VIII du tableau périodique qui suit le fer et le cobalt. Sa configuration électronique est:  $4s^2 3d^8$ . Bien que le nickel puisse exister dans plusieurs états d'oxydation -1, 0, +2, +3, +4, son état d'oxydation le plus fréquent est le nickel (+2) dans les conditions environnementales normales. [39]

Le nickel a une masse molaire de 58.69 g/mole et une masse volumique de 8.9g/cm<sup>3</sup> avec un point de fusion de 1455 °C. [40] Le nickel possède 5 isotopes stables <sup>58</sup>Ni (68,08 %), <sup>60</sup>Ni (26,22 %), <sup>61</sup>Ni, <sup>62</sup>Ni et <sup>64</sup>Ni. [41]

Le nickel est un élément dont l'intérêt biologique ne cesse d'accroître. Divers complexes à base de nickel ont été utilisés avec succès comme agent anti-épileptiques, anticonvulsifs.

D'autres complexes de Ni (II) présentent une activité anti-bactérienne, antimicrobienne et anti-cancéreuse. [42]

Le 21 août 2009, le Journal of Organometallic Chemistry, a publié une étude réalisée par Bao-dui Wang et al... ayant pour objet: synthèse, caractérisation et activité cytotoxique du complexe Ni(II)- [6-hydroxy chromone-3-carbaldehyde thiosemicarbazone] et son mode de liaison avec l'ADN. Un nouveau chromone thiosemicarbazone et son complexe Ni (II) ont été synthétisés et caractérisés. Les modes de liaison du complexe et du ligand avec CT-ADN

ont été étudiés par des techniques spectrales et mesure de viscosité. Les résultats obtenus suggèrent que le mode de liaison du ligand et son complexe avec l'ADN et du type intercalaire. Cette expérience a révélé que le complexe présente une meilleure affinité à l'ADN que le ligand seul.

Les expériences menées sur le pouvoir inhibiteur du complexe et du ligand sur les trois types de cellules cancéreuses (Hela, Raji et Thp-1) suggèrent que le complexe a une grande activité anti-cancéreuse. [43]

Le 11 Décembre 2009, la revue scientifique « Polyhedron » a publié une étude ayant pour objet « synthèse, caractérisation structurale et comportement électrochimique du complexe Ni(II)- base de Schiff macrocyclique », réalisée par Ali Akbar Khandar et al. [44] L'étude et les résultats ont consisté en ce qui suit: deux complexes de Ni(II) –base de Schiff macrocyclique ont été préparés par une réaction de cyclocondensation de 1,3-diamino-2-propanol et 2-[3-(2-formylphenoxy)-2-hydroxypropoxy] benzaldehyde, en utilisant les sels NiX<sub>2</sub> (X = Br ou X= I) comme catalyseur.

Les deux complexes obtenus ont été caractérisés à la fois à leur état solide et en solution (solvant DMF), par les différentes techniques d'analyses (analyse élémentaire, infrarouge IR, conductivité moléculaire, spectre électronique, rayon X). Les techniques utilisées ont révélé que les deux complexes présentent une géométrie octaédrique déformée dont les groupements de coordination sont N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>X. Dans chacun des deux complexes le ligand est de forme pentadenté. L'étude voltamétrique cyclique des deux complexes montre que la réaction de réduction est quasi-réversible dans la gamme des potentiels négatifs. [44]

➤ Le **cuivre** est un métal de couleur rougeâtre ou rouge lorsqu'une plaque de ce métal est bien décapée. Le cuivre possède une excellente conductivité thermique et électrique. A titre de comparaison, seul l'argent comme métal pur qui présente une meilleure conductivité électrique a température ambiante. Le cuivre est situé au-dessus de l'hydrogène dans la série électromotrice. Il cède ses électrons plus difficilement que le fer, le zinc, l'étain et l'hydrogène, mais il est plus actif que l'argent, le mercure, ou l'or. Il est naturellement présent dans la croûte terrestre, en quantité variable sous forme de traces mélangées à d'autres minerais en majeure partie sous forme de pyrite de cuivre ou chalcopryrite (S<sub>2</sub>FeCu), de cuprite (Cu<sub>2</sub>O), et de malachite (Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Il constitue environ 7,10<sup>-3</sup> % de la lithosphère, dont le plus abondant est la pyrite cuivreuse (S<sub>2</sub>FeCu). Il est le deuxième en importance parmi les métaux non ferreux à être consommé. C'est un métal rouge orange, brillant, noble, peu

oxydable et susceptible d'un très beau poli. Le cuivre est un élément métallique de symbole **Cu**; il appartient au groupe (**IB**) de la classification périodique des éléments.

Le cuivre est, comme le fer, un élément indispensable a de nombreux processus vitaux. Il est le coenzyme de nombreuses métalloprotéines comme l'acide ascorbique oxydase et la tyrosinase, mais son rôle principal est la stimulation de la synthèse de l'hémoglobine.

L'organisme d'un nourrisson possède trois fois plus de cuivre qu'un adulte, d'ou son importance pour le métabolisme. [45]

Le cuivre sous ses formes métalliques, cuivreux et cuivrique trouve plusieurs applications dans différents domaines tels que: Le transport de l'électricité sous toutes ses formes, les canalisations d'eau et de gaz ainsi que pour un grand nombre de pièces industrielles devant résister à la corrosion. Le chlorure cuivreux (CuCl) est utilisé dans la fabrication des lasers par une décharge de 20000 V dans un tube sous vide ou il est introduit préalablement à la température de 200°C.

Le cuivre est un élément de transition appartenant au même groupe du tableau périodique que l'or et l'argent. En solution, le cuivre se retrouve généralement à deux degrés d'oxydation: **+I** et **+II**. [46]

La chimie de coordination du cuivre(I) est directement liée à sa configuration électronique  $d^{10}$  produisant une répartition symétrique de la charge électronique. Cette situation favorise une disposition tétraédrique autour du centre métallique de sorte a localisé les ligands le plus loin les uns des autres et ainsi minimiser la répulsion électrostatique. Des dérivés cuivreux di-et trivalents possédant une géométrie de coordination linéaire et plan trigonal, respectivement, sont aussi connus.

Si le cuivre(I) préfère très largement être entouré par quatre ligands adoptant une géométrie tétraédrique, le cuivre(II) adopte typiquement une géométrie de coordination plan-carre, parfois trigonal avec deux ligands axiaux faiblement liés (octaédrique).

La Stabilité relative des complexes de cuivre(I) et de cuivre(II) en solution dépend très fortement des ligands présents et peut varier considérablement suivant le solvant.

L'ion cuivre(II) est un ion biologiquement actif et essentiel, possédant un potentiel rédox positif lui permettent la participation aux transports de réactions biologiques [47].

Les complexes de Cu(II) possèdent une large gamme d'activité biologique et sont parmi les agents antiviraux les plus efficaces, anti tumoraux et agents anti-inflammatoires. [48]

**Tableau 1:** Propriétés physico-chimiques du Cuivre et du nickel

Propriété	Cuivre	Nickel
Classification périodique	IB	VIIIB
Numéro atomique	29	28
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> ) à 20°C	8.96	8,90
Masse atomique (g/mol)	63.54	58,69
Couche externe électronique	4s <sup>2</sup> 3d <sup>9</sup>	4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>
Rayon ionique (nm)	0,075	0,069
Volume molaire (cm <sup>3</sup> /mol) à 20°C	7,11	6,59
Electronégativité de Pauling	1,9	1,8
Energie de première ionisation (kJ/mol)	178	735
Energie de fusion (kJ /mol)	13,05	17,47
Energie de vaporisation (kJ/mol)	300,3	370,4
Pression de vapeur (Pa)	0,0505 (1084,4 °C)	237 (1 452,85 °C)

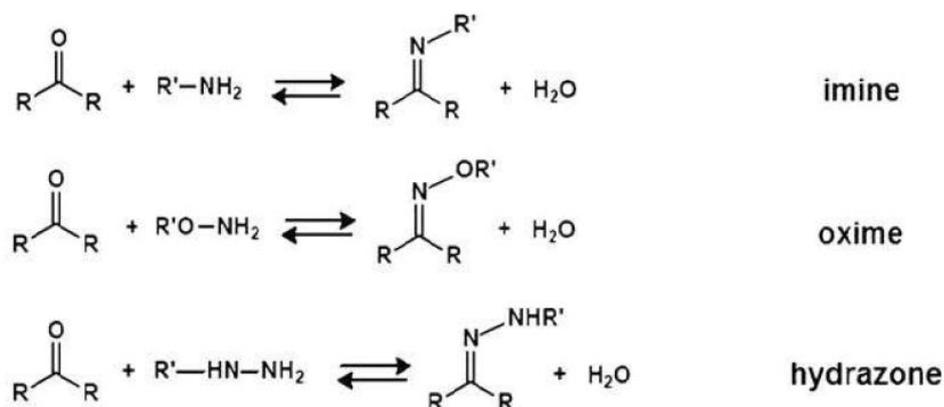
### III. bases de Schiff

Les ligands bases de Schiff et leurs complexes métalliques de transition représentent une classe importante de chélates dans la chimie de coordination. Ces composés ont toujours joué un rôle important dans différents domaines de la chimie. En effet, des efforts considérables ont été déployés pour développer les méthodes de synthèse de ces composés.

Cette catégorie de composés a été une sorte de modèles pour les ligands porphyrines et leurs complexes de métaux de transition qui ont suscité, pendant très longtemps une attention très particulière chez beaucoup de chercheurs en se basant sur leur importance dans le domaine biologique, médicale, pharmaceutique, catalytique, magnétisme ainsi que dans le domaine industriel.

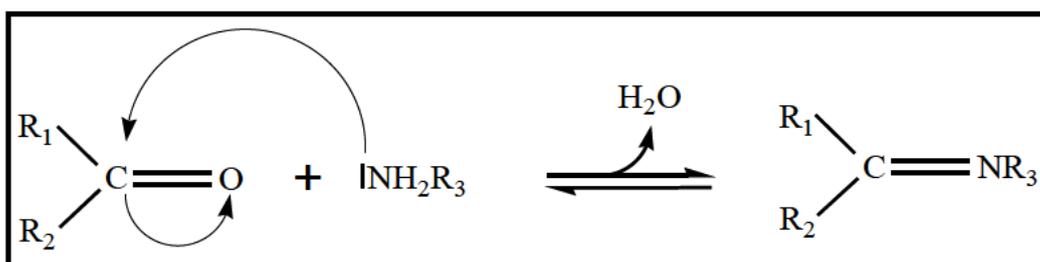
## 1. Définition

✓ Une base de Schiff est à l'origine le produit de la réaction entre un composé carbonylé et une amine primaire. Par extension, on appelle base de Schiff tout produit comportant une double liaison C=N issue de la réaction entre un azote nucléophile et un composé carbonylé. [49]



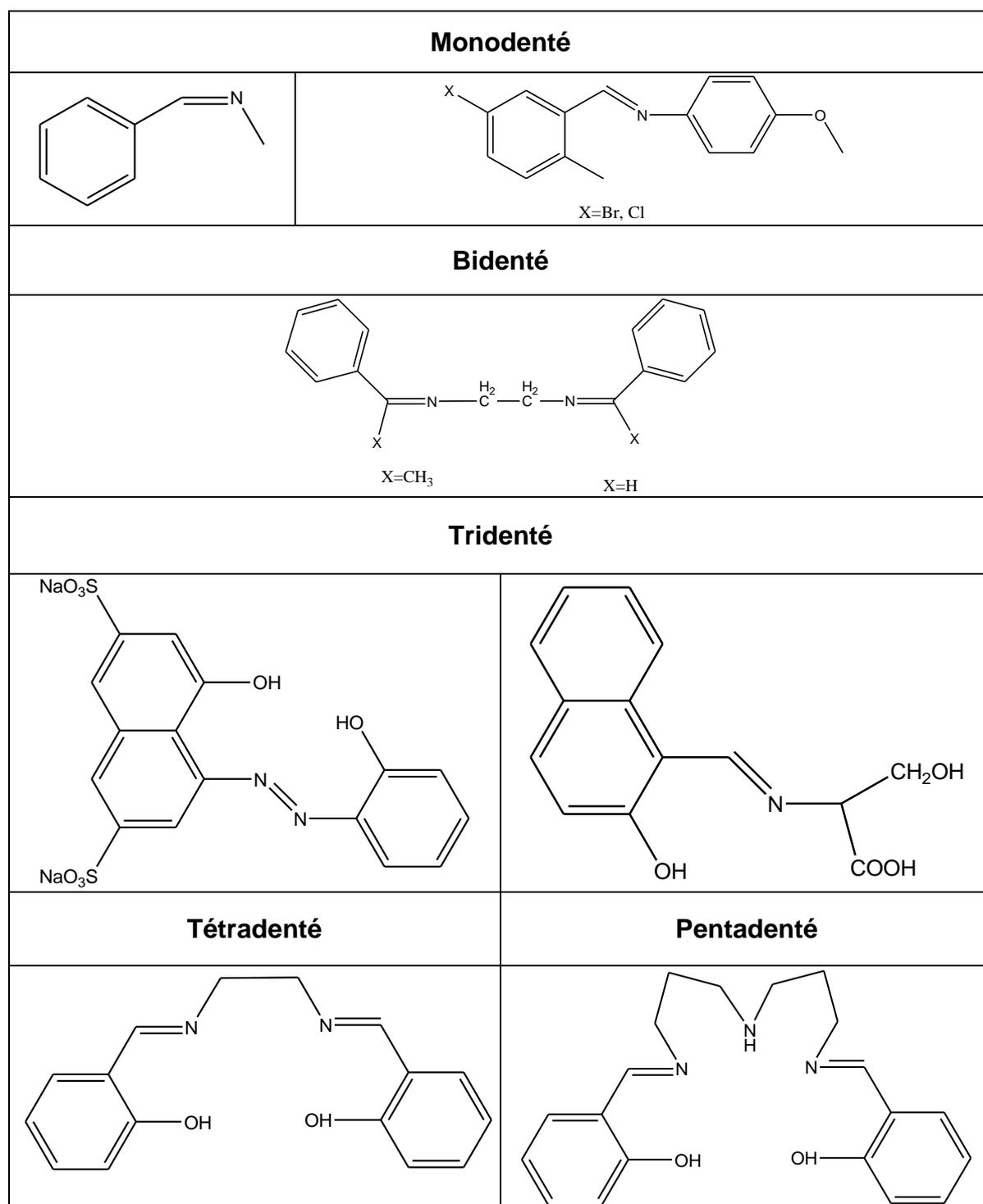
**Figure 1 :** Formation de bases de Schiff.

✓ Une base de Schiff est définie comme tout produit comportant une fonction imine dont l'un des constituants sur le carbone ou sur l'azote, est un groupement aromatique. Ce produit résulte de la réaction entre un azote nucléophile provenant d'une amine primaire et un composé carbonylé, suivie de l'élimination d'une molécule d'eau (Schéma 2). [46]



**Schéma 2 :** Réaction générale de formation d'une base de Schiff (R1 ou R2 est un phénol).

Les bases de Schiff sont classées suivant le nombre des dents qui les portent, pour cela on a les mono, bi, tri, tétra, pentadentés et polydentés (**figure 2**). [50]



**Figure 2:** Nature de bases de Schiff suivant le nombre de liaisons qu'elles peuvent former.

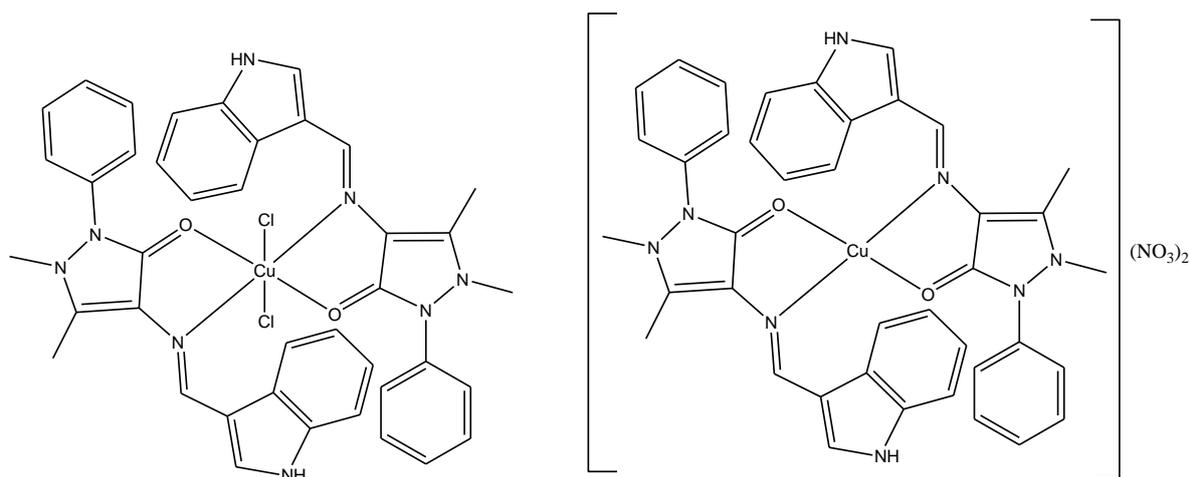
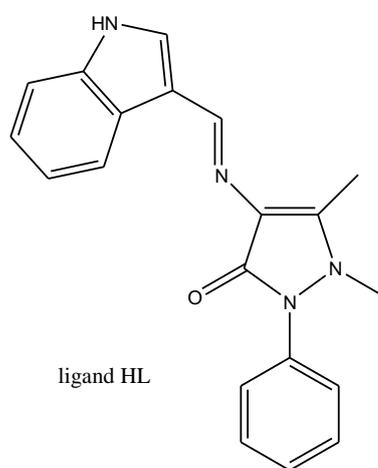
## 2. Les bases de schiff avec l'amine primaire et ses complexes

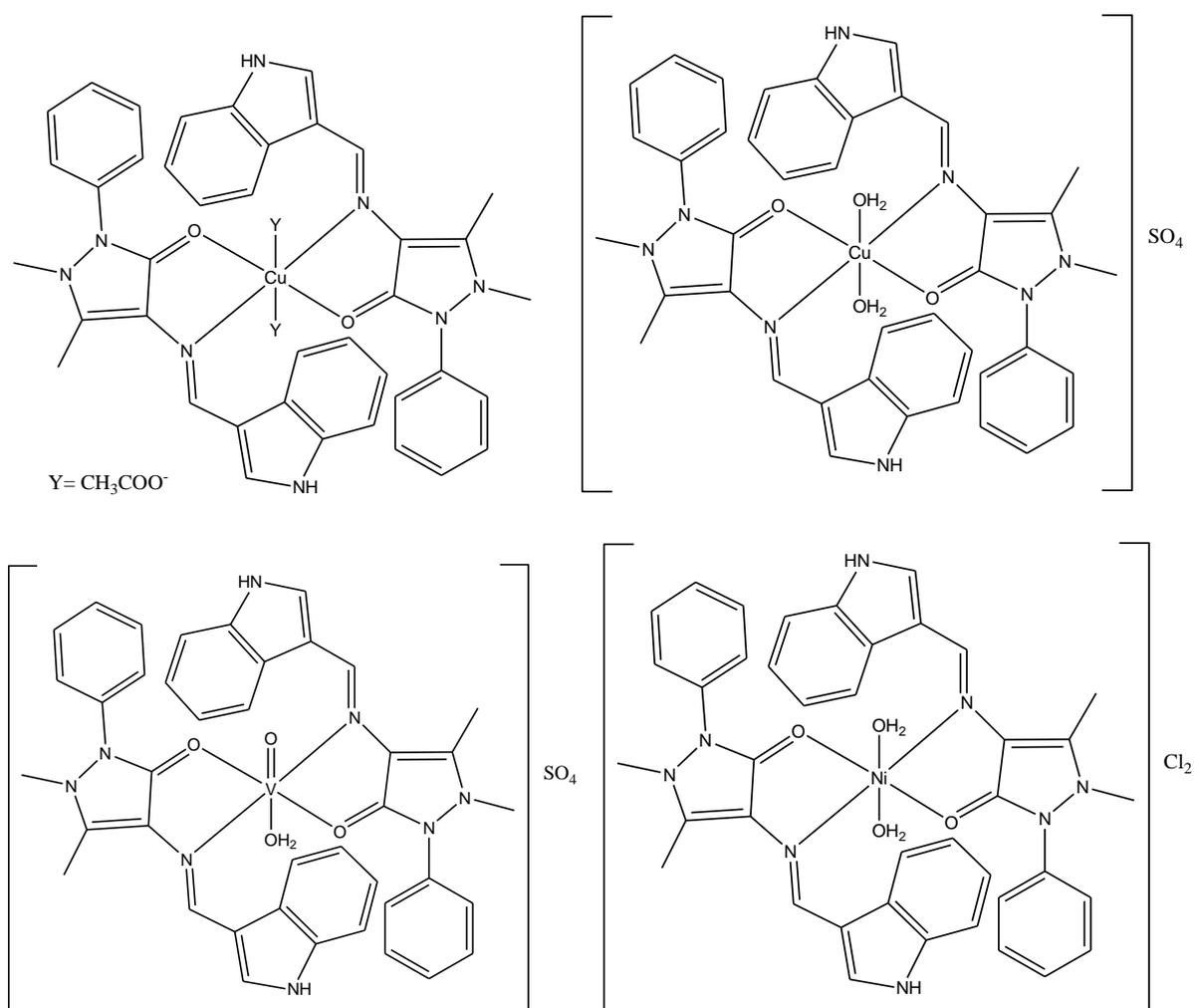
❖ Le ligand base de schiff HL a été préparé par un mélange équimolaire de 1-phényl-2,3-diméthyl-4-amino-3-pyrazolin-5-one et 1H-indole-3-carboxaldehyde dans 20 à 30 ml

d'éthanol, le mélange a été mis sous reflux pendant 2 h. La structure du ligand a été établie par IR, UV, RMN  $^1\text{H}$  et spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$ .

Les complexes ont été préparés par la réaction directe entre le ligand et les sels correspondants en métal :  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (pour complexe **1**),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (pour **2**),  $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (pour **3**),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (pour **4**),  $\text{VOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (pour **5**) et  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (pour **6**).

Au sel de métal, (1 mmol) dissous dans 15ml de la solution eau/éthanol (1:2 v/v), ils ont ajouté 2 mmol de ligand dissous en 15 ml de méthanol chaud et ont remué à la température de reflux pendant 2 h. Le précipité a été filtré, lavé avec de l'eau chaude, éthanol suivi de l'éther et a séché sous vide. [51]





**Figure 3 :** Les structures de ligand à base de schiff et les complexes de Cu(II), Ni(II) et VO(II).

❖ Douze nouvelles bases de Schiff ont été synthétisées de la condensation de 2-amino-Benzthiazole, acide 4-amino-Salicylique et de 4-aminophénol avec 4-chloro-benzaldehyde, 2-chloro-benzaldehyde, salicylaldehyde, vanilline et aldéhyde benzoïque. Cette méthode est réalisée selon la stoechiométrie 1 :1 amine primaire, aldéhyde aromatique. [52]

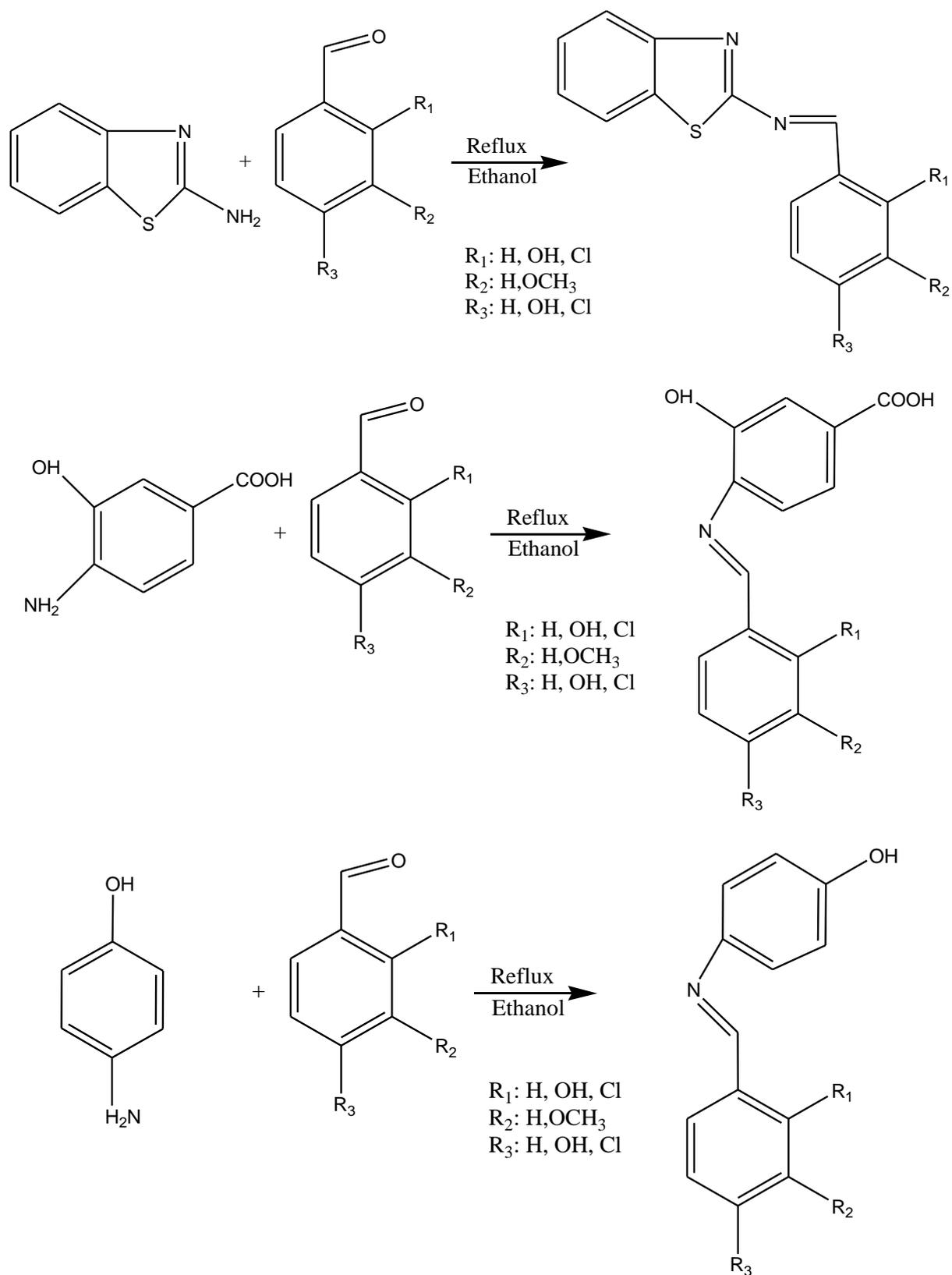


Schéma 3 : synthèse des ligands base de schiff

### 3. Les bases de schiff Avec la diamine linéaire

❖  $L^3$  est le ligand base de Schiff symétrique résultant de la réaction entre 1,3-propanediamine et pyridine-2-carboxaldehyde qui donne un complexe symétrique avec le cuivre(II)  $[CuL^3](ClO_4)_2$ . [53]

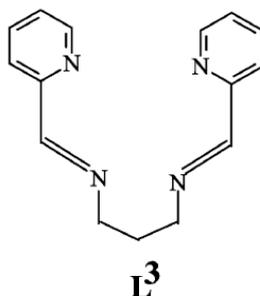
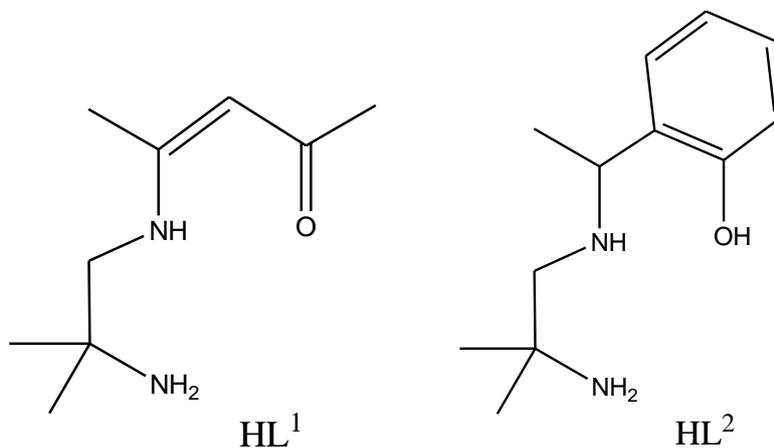
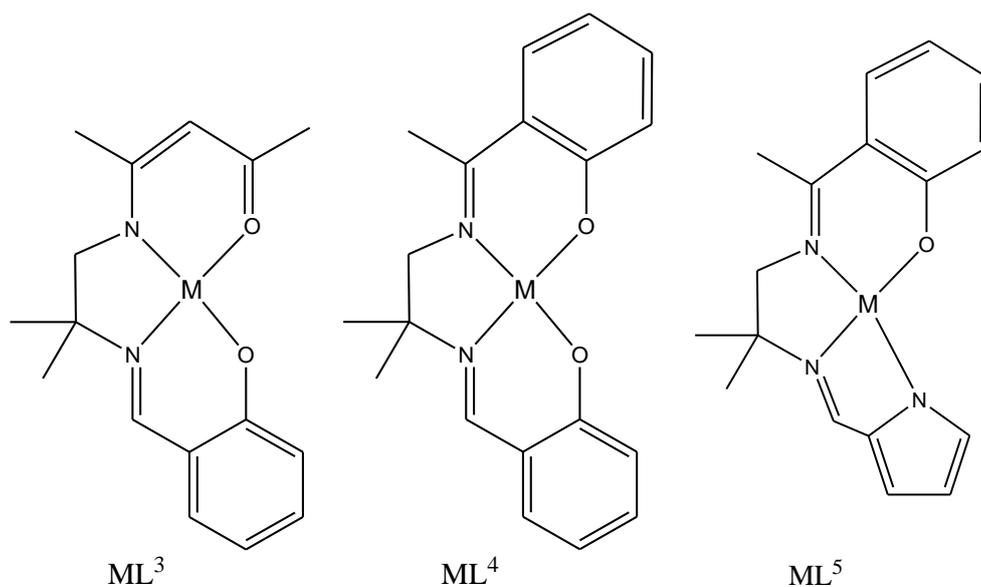


Figure 4 : le ligand base de schiff  $L^3$

❖ Les réactions de 2,4-pentanedione et de 2-hydroxyacetophenone avec 1,2-diamino-2-methylpropane, donnent les deux demi-unités  $HL^1$  et de  $HL^2$  ( $HL^1 = 7$ -amino-4,7-dimethyl-5-aza-3-octen-2-one) ;  $HL^2 = 5$ -(hydroxy-2- phenyl)-2-methyl-4-aza-4-hexen-2-amine). Ces demi-unités peuvent être mises à réagir avec le salicylaldehyde, pyrrole-2-carboxaldehyde ou 2-imidazolecarboxaldehyde pour donner base de Schiff dissymétrique  $H_2L^3$  ( $ML^3$ ),  $H_2L^4$  ( $ML^4$ ),  $H_2L^5$  ( $ML^5$ ). [54]



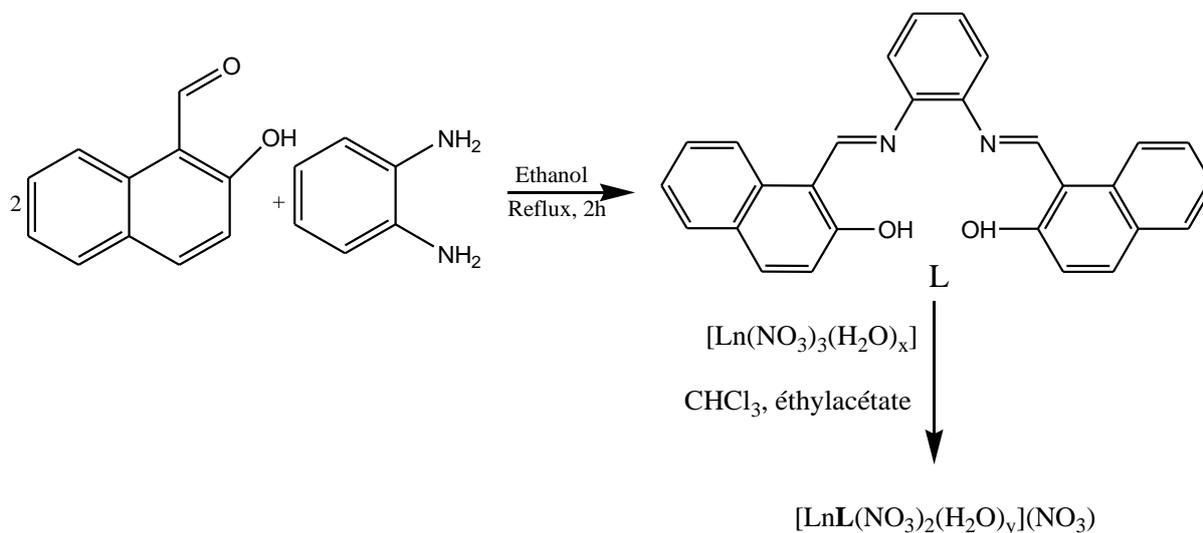


**Figure 5:** Structure de ligands base de schiff  $HL^1$  et  $HL^2$  et les complexes  $ML^3$ ,  $ML^4$  et  $ML^5$ .

#### 4. Les bases de schiff Avec la diamine cyclique

❖ Un ligand base de Schiff tétradenté **L** (N, N'-bis(1-naphthaldimine)-o-phénylènediamine) a été préparé à partir de la condensation de 2-hydroxy-1-naphthaldehyde avec de l'o-phénylène-diamine dans un rapport molaire de 2:1.

Les données analytiques et spectrales ont indiqué que le ligand **L** coordonne aux ions centraux de Ln(III) par ses atomes d'azote de deux imines et deux atomes d'oxygène phénoliques avec la stoechiométrie de 1:1. [55]



Où : Ln est La, Sm, Gd, Pr, Nd, Er, Tb et Dy

L : ligand base de Schiff (N,N-bis(1-naphthaldimine)-o-phénylènediamine)

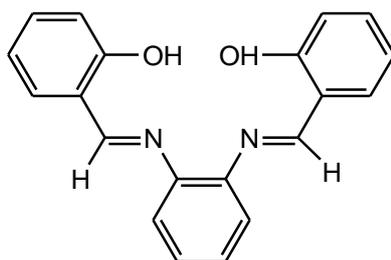
x = 5 pour Er, Tb et, 6 pour La, Sm, Gd, Pr, Nd, Dy

y = 0 pour Nd, Sm, 1 pour La, Gd, Pr, Nd, Dy, et 2 pour Tb

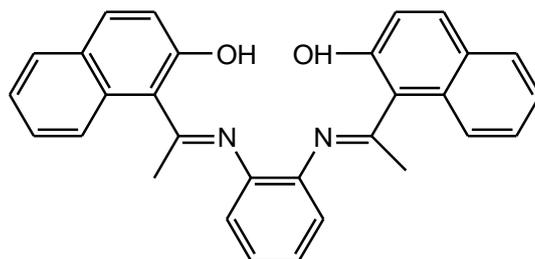
**Schéma 4 :** Synthèse de ligand base de Schiff **L** et ses complexes Ln(III).

- ❖ Trois ligands ont été constitués par la condensation molaire de 1:2 d'o-phénylène-diamine avec le salicylaldéhyde, 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde ou o-hydroxyacetophenone.

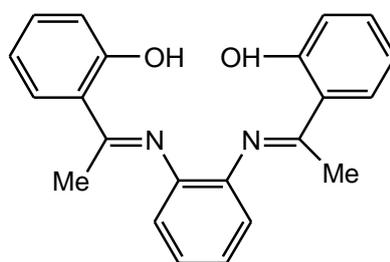
Potentiellement les ligands tétradentés sont N, N'-bis(salicylaldéhyde)-o-phénylènediamine (SalophH<sub>2</sub>), N, N'-bis(2-hydroxy-1-naphthaldéhyde)-o-phénylènediamine (NophH<sub>2</sub>) et N,N'-bis(o-hydroxyacetophenone)-o-phénylènediamine (AophH<sub>2</sub>), respectivement. Ces ligands forment des complexes (rapport molaire de 1:1) avec du nickel, des ions de cuivre et de zinc. [56]



N,N'-bis(salicylaldehyde)-o-phénylènediamine SalophH<sub>2</sub>



N,N'-bis(2-hydroxy-1-naphthaldehyde)-o-phénylènediamine NophH<sub>2</sub>

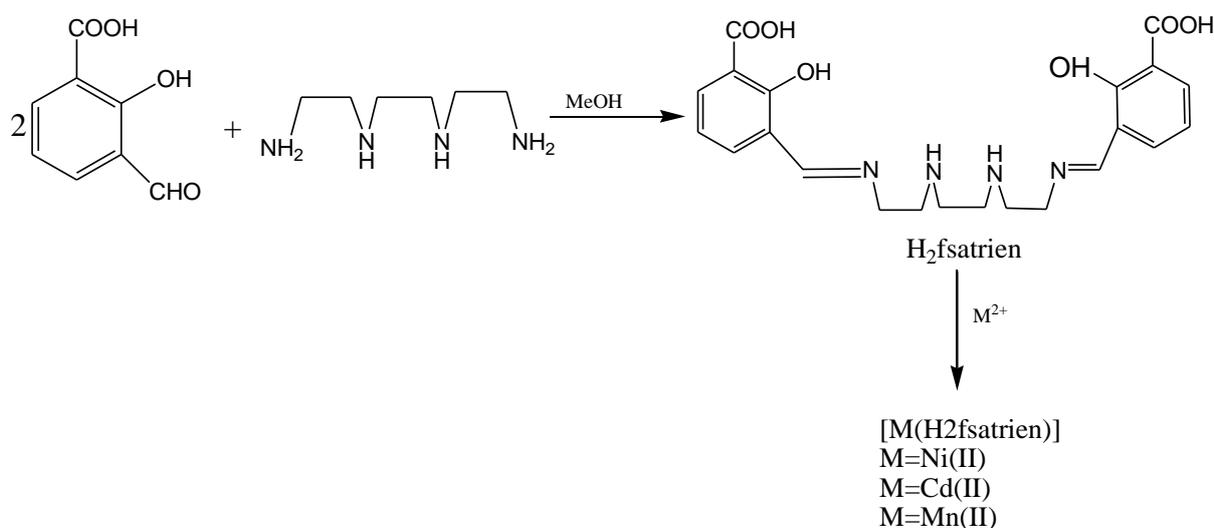


N,N'-bis(o-hydroxyacétophénone)-o-phénylènediamine AophH<sub>2</sub>

**Figure 6** : les trois ligands base de schiff

## 5. Les bases de schiff avec les polyamines :

❖ Un nouveau ligand base de Schiff hexadenté [ N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> ] symétrique, 1,8-N-bis(3-carboxy)disalicylidene-3,6-diazaoctane-1,8-diamine, abrégé à H<sub>2</sub>fsatrien, a été synthétisé par la condensation de l'acide 3-Formylsalicylic (3-fsa) avec triéthylentetramine (trien) dans le rapport stœchiométrique 2 : 1, puis la complexation de ce ligand avec les ions métalliques de Ni(II), de Cd(II) et de Mn(II) qui donne aussi des complexes symétriques avec le rapport 1 : 1 (ligand : ion métallique). [57]



**Schéma 5 :** Représentation de la réaction permettant d'obtenir le ligand base de schiff

## IV. Exemples généraux sur les complexes de base de schiff

Grace à leurs importances dans la vie humaine, les complexes de bases de Schiff sont employés dans divers domaines, parmi lesquels on cite leurs utilisations dans: la catalyse, biologie, polymères et peintures. Ils sont également utilisées comme antifertilisants et agents enzymatiques. [58]

➤ **En catalyse**, les bases de Schiff ou leurs complexes avec des métaux sont employées dans plusieurs types de réactions, on cite par exemple: des réactions d'époxydation, d'hydrolyse et des réactions de décomposition. Des complexes de Co(II) avec la base de Schiff sont utilisés dans l'époxydation d'oléfines. Certains complexes de cuivre, attachés à des acides amines, augmentent le taux d'hydrolyse (de 10 à 50 fois) plus que l'ion de cuivre (II) seul. [59,60]

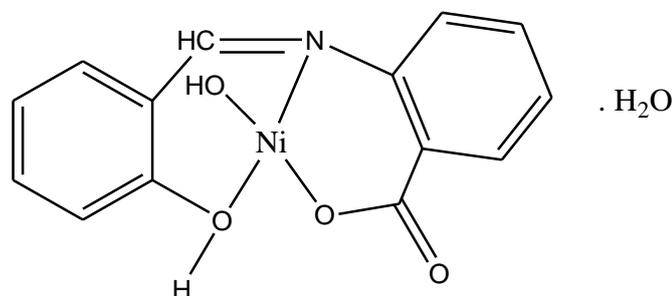
➤ **En biologie**, ils possèdent plusieurs applications, parmi lesquelles, leur application comme antimicrobien; les bases de Schiff d'acide aminé et leurs complexes avec Le Co et Fe montrent une activité bactériostatique vers *B. Sublitis*, *E. Coli* et *S. Aureus*. Cependant, les complexes de Zn(II), Cd(II), Ni(II) et Cu(II) avec les bases de Schiff composés du furfural, semicarbazide et avec la diamine furfuralidene montrent une activité antibactérienne. D'autres applications biologiques peuvent être citées: antifongique, antiviral, insecticide, antiinflammatoire, antitumeur et cytotoxique. [61]

➤ **En polymère**, ils sont utilisés notamment dans la dégradation de résines (gomme) naturelle, comme initiateur d'émulsion polymérique et la copolymérisation des monomères de diényle et vinyle.

➤ **En magnétisme**, ils sont utilisés comme aimants moléculaires (de tailles étendues) ou molécules à haut spin (de tailles nanométriques). [46]

G. Leniec et al ont déterminé des interactions antiferromagnétiques fortes entre les complexes de Gd(III) et la diminution de moment magnétique avec la diminution de la température. [62]

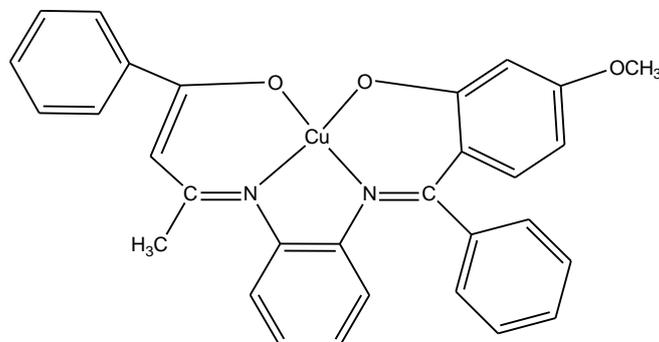
❖ F. M. Morad et coll ont préparé un complexe de nickel à base de Schiff dérivée d'un salicylaldehyde avec l'acide o-aminobenzoïque. Différentes techniques d'analyses ont été employées afin de déterminer la structure du complexe résultant. L'analyse élémentaire a montré la formation du complexe (M : L, 1 : 1) de formule  $[NiLOH] \cdot H_2O$ . Les spectres IR et UV-visible, ont suggéré une géométrie plane carrée ou le ligand se coordonne à l'ion Ni (II) de manière tridentée. La valeur du moment magnétique a montré un caractère diamagnétique du complexe et les mesures de la conductance molaire ont révélé la nature non électrolytique du complexe formé. [63]



**Figure 7** : structure de complexe de Ni

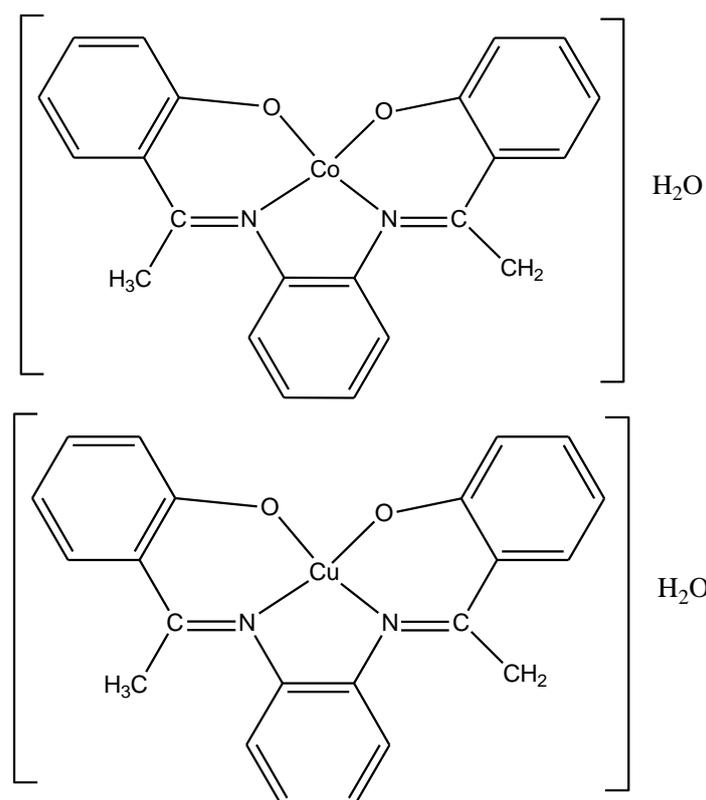
❖ Osowole et coll ont préparé et caractérisé par analyse élémentaire, conductance molaire, IR et RMN des complexes asymétriques de base de Schiff  $[(HOC_6H_3(OCH_3))$

$C(C_6H_5):N(CH_2CH_2)N:C(CH_3)CH:C(C_6H_5)OH$ ]. Il a été montré que ce ligand réagit d'une manière tétradentée et se coordonne à travers l'N- iminique et l'O-enolique. Les complexes obtenus ont la géométrie plan-carrée. [64]



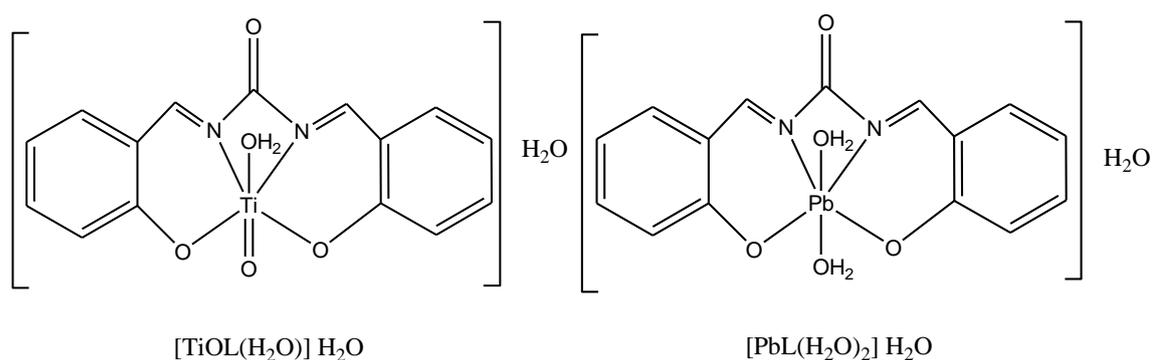
**Figure 8 :** Structure complexe dont M= Ni(II), Cu (II)

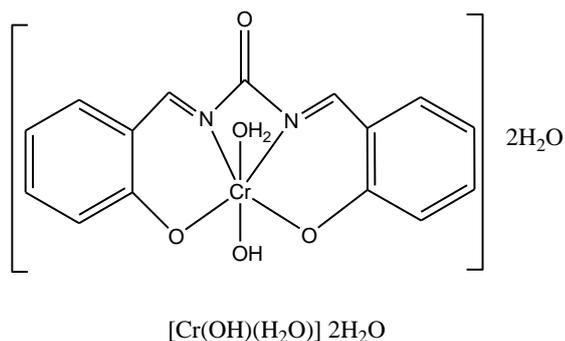
❖ A.M. Hamil et coll ont synthétisé des complexes de Co(II) et de Cu(II) avec des bases de Schiff dérivées de l'o-phénylènediamine et 2-hydroxycétophénone. Ces complexes ont été caractérisés par les techniques spectroscopiques (RMN et IR) et par l'analyse élémentaire (C, H et N). Il a été trouvé que les deux ligands se lient aux centres métalliques de manière tétradentée à travers les deux atomes d'azote et les deux atomes d'oxygène. Ces complexes ont montré une meilleure activité antibactérienne par rapport aux bases de Schiff non complexées. [65]



**Figure 9** : Structure des complexes de Co(II) et de Cu(II)

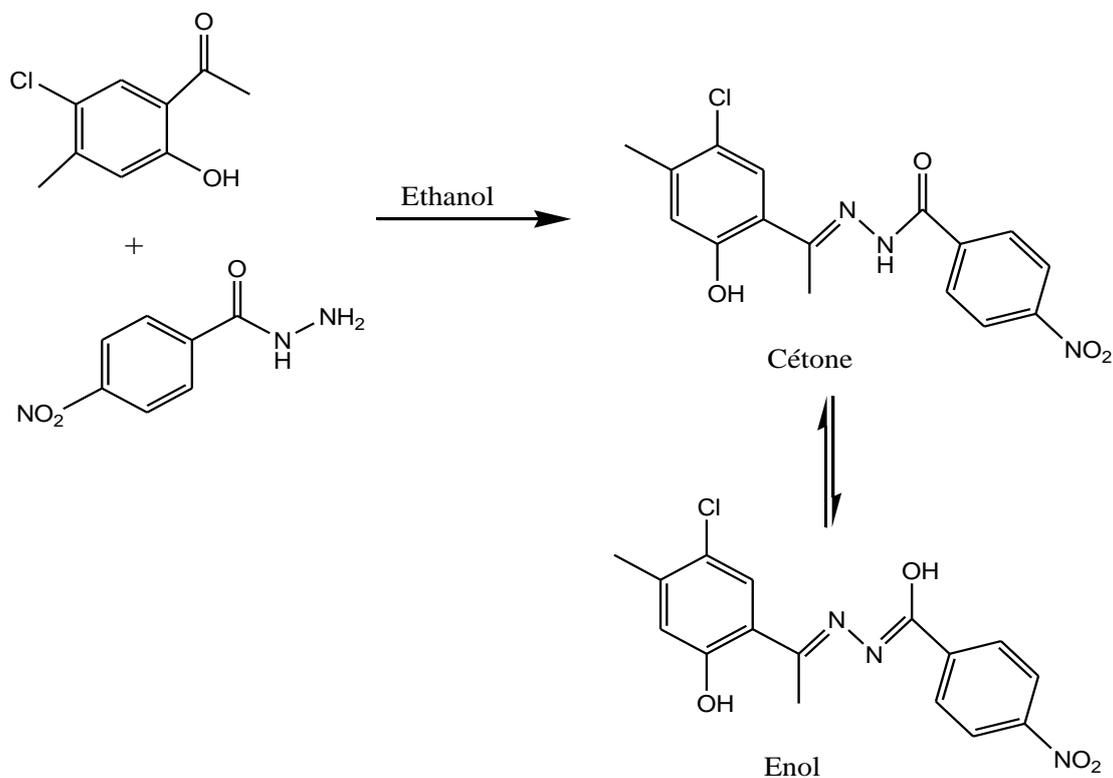
❖ Des complexes de Cr(III), Ti(II) et Pb(IV) avec des ligands dérivés de salicylaldehyde et l'urée ont été préparés, caractérisés et étudiés par les différentes méthodes analytiques et spectroscopiques. L'étude a montré la nature non électrolytique des complexes préparés, la nature paramagnétique du complexe de Cr(III) et diamagnétique des deux complexes de Ti(II) et Pb(IV). Une géométrie octaédrique autour des ions métalliques a été proposée ou le ligand se coordonne à travers les groupes  $-C=N$  et  $-OH$ . [66]





**Figure 10 :** Structures des complexes de Cr(III), Ti(II) et Pb(IV)

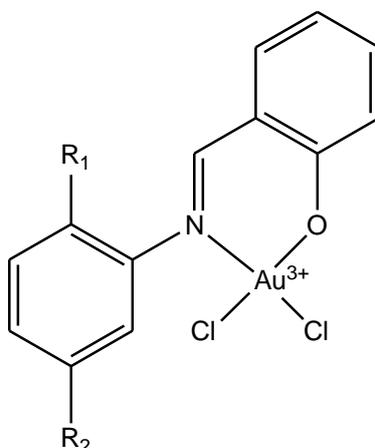
❖ S. R. Yaul et coll ont pu synthétiser un ligand base de Schiff ((E)-N-(1-(5-chloro-2-hydroxy-4-méthylphényl) éthylidène)-4-nitrobenzohydrazide), par la condensation de l'hydrazide 4-nitrobenzoyl et 2-hydroxy-5-chloro-4-méthylacetophénone, suivant la réaction suivante:



**Schéma 6:** Etapes de synthèse d'une base de Schiff ((E)-N-(1-(5-chloro-2-hydroxy-4-méthylphényl) éthylidène)-4-nitrobenzohydrazide).

Ce ligand a été utilisé pour préparer des complexes avec les ions métalliques Ti(III), VO(IV), Cr(III), Zr(IV), Mn(III) et Fe(III). L'analyse élémentaire de ces complexes montre une stoechiométrie M : L de 1:1. [67]

❖ Un autre exemple de complexes à base de Schiff, dans cet exemple on utilise l'or comme métal central [68]



**Figure 11** : structure de complexe de l'Or.

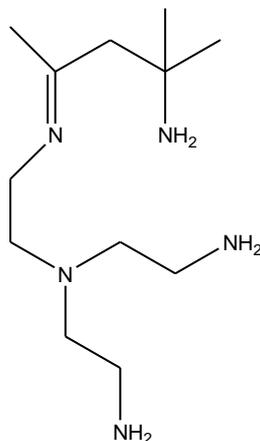
❖ Une autre étude qui avait pour but la préparation de complexes à la base de Schiff (dérivée d'une 2-amino-4-éthyl-5-hydroxybenzaldéhyde et d'un thiocarbohydrazide) par trois métaux : Co (II), Ni (II), Cu (II); et la détermination de leur activité anti bactériale.

Plusieurs méthodes de caractérisations ont été employées lors de cette étude, l'analyse élémentaire (C, H, N), la conductance molaire et l'infrarouge (IR). Les résultats issus de la conductance molaire dans le DMSO (solvant) ont montré que ces chélates appartiennent au type 1:2 d'électrolyte (les valeurs de conductance étaient de l'ordre de  $30\text{-}60 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , dans la littérature elle est de l'ordre de  $30\text{-}180 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ). [69]

❖ G. Kumar et all. Ont trouvés que les trois complexes obtenus adaptent une géométrie pyramidale et leurs couleurs sont différentes selon leur métal, par exemple la couleur du ligand est jaune et lorsqu'il se complexe avec le Cr il vire vers le vert, vers le marron avec l'ion Mn et il est orange à rouge avec le fer.

Les complexes montrent une faible activité vers les antibactériennes vers E. Coli, S. Auvus et P. Aeruginos, par contre le complexe de Cr (III) montre la meilleure activité parmi les trois complexes vers les bactéries: B. Megaterium, la fungi K. Fragilis et la R. Rubra. Le ligand seul ( $\text{C}_{19} \text{H}_{24} \text{N}_6 \text{O}_2\text{S}$ ) montre une activité vers le fongique T. Reesei. [70]

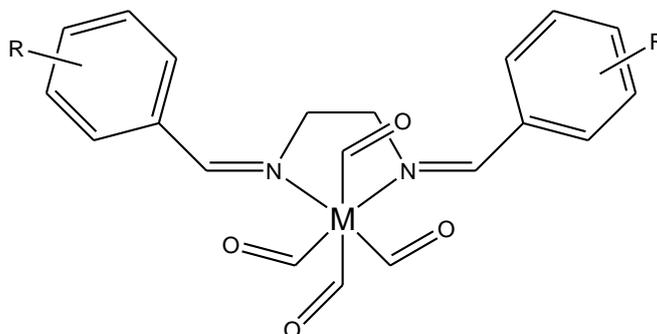
❖ Il existe un nouveau type de base de Schiff à chaîne linéaire (ouverte), appelée trenac ou N-(2-[[[(1E)-3-amino-1,3-diméthylbutylidène] amino]éthyl]-N-(2-aminoéthyl) éthane-1,2-diamine et qui est utilisé comme ligand pour l'ion Cu (II). [71]



**Figure 12** : Structure de ligand linéaire

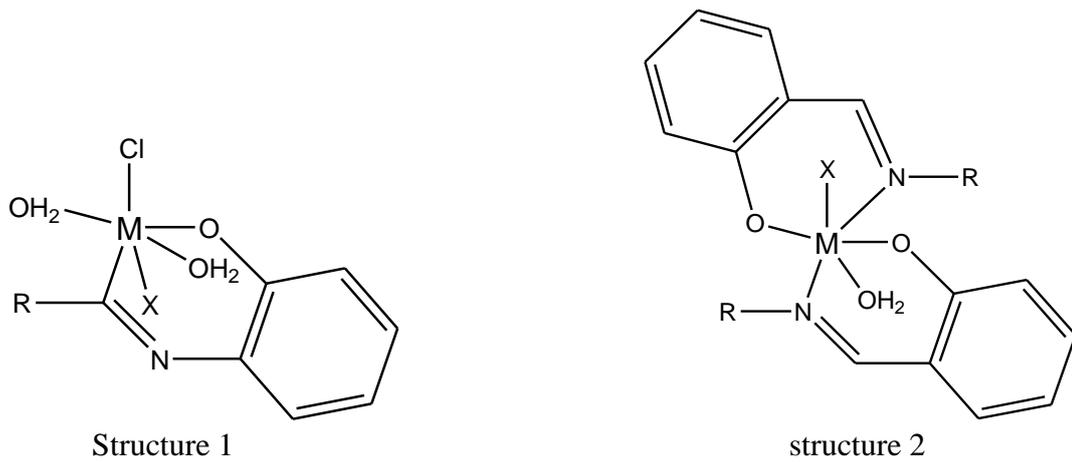
L'ion Cu(II) va s'accrocher à cette base par les quatre atomes d'azote du « trenac » pour générer le cation:  $[\text{Cu}(\text{trenac})]^{2+}$ .

❖ Les complexes à base de Schiff adaptent généralement une structure octaédrique avec le Chrome, comme cela a été montré par M. Bayat et al. [72]



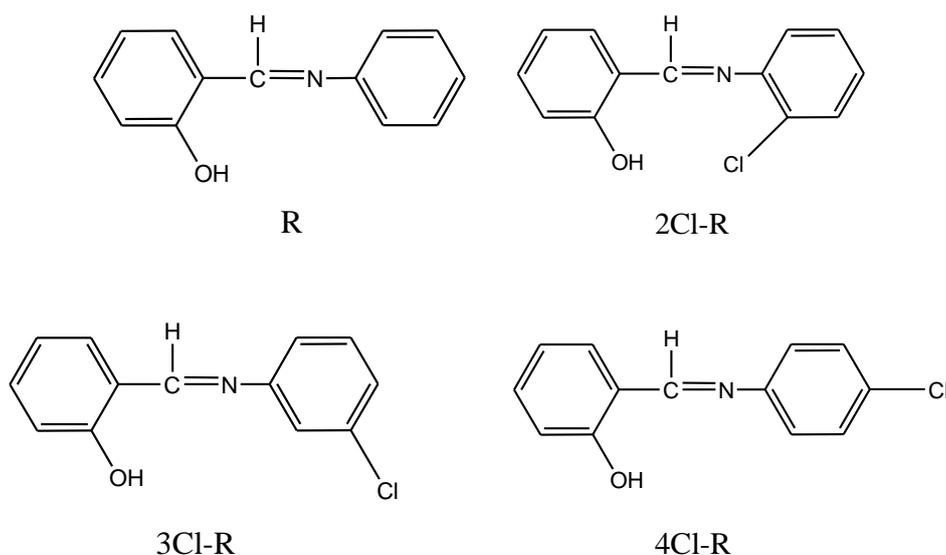
**Figure 13** : Structure de complexe dont **M** : Cr, Mo ou W et **R** : substituant alkyl ou aryle.

❖ S.A. Abdel-Latif et al trouvent que la structure du complexe résultant dépend de la stoechiométrie que possède ce dernier. Ils proposent, par exemple, pour une stoechiométrie 1 :1 [métal : ligand] la structure 1, et pour une stoechiométrie 1 : 2 [métal : ligand] ils aboutissent à la structure 2: [73]



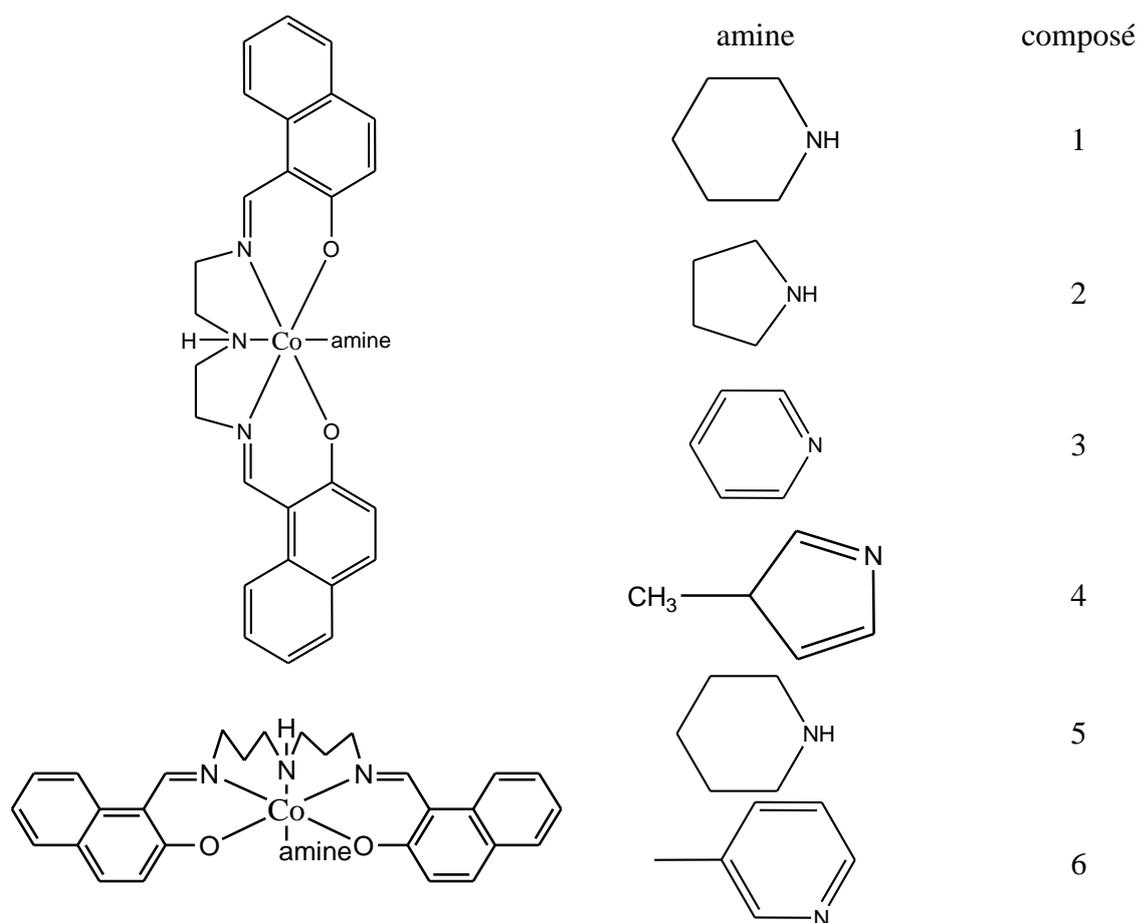
**Figure 14 :** structures 1 et 2 des complexes Avec :  $M = Cr^{3+}, Fe^{3+}$ ,  $X = Cl$  ou  $OH$ ,  $R =$  substituent aryle

❖ Des mesures de polarisation et d'impédance ont été effectuées sur l'acier dans une solution de HCl 5% désaérée avec et sans additifs de base de Schiff dans la marge de concentration entre  $1.10^{-4}$  et  $5.10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>. Les composés de base de Schiff utilisés sont : salicyaldimine, R, N-(2-chlorophenyl)salicyaldimine, 2Cl-R, N-(3-chlorophenyl)salicyaldimine, 3Cl-R, et N-(4-chlorophenyl)salicyaldimine, 4Cl-R. Ils ont constaté que quand la concentration des inhibiteurs augmente, les efficacités d'inhibiteur  $\eta$  augmentent également avec l'augmentation de la couverture de la surface. Les résultats ont indiqué que le composé (2Cl-R) substitué en position ortho a l'efficacité d'inhibition la plus élevée. Tous les additifs de base de Schiff étudiés obéissent à l'isotherme de Langmuir. [74]



**Figure 15 :** Les structures chimiques des bases de Schiff étudiées

❖ M. Amirnasr et al ont synthétisé deux séries de complexes du type  $[\text{Co}^{\text{III}}\{(\text{naph})_2\text{dien}\}(\text{amine})]\text{BPh}_4$   $\{(\text{naph})_2\text{dien} = \text{bis-(2-hydroxy-1-naphthaldimine)-N-diethylenetriamine dianion et amine} = \text{pipéridine (pprdn) (1), pyrrolidine (prldn) (2), pyridine (3) (py), N-méthylimidazole (N MeIm) (4)}\}$ , et  $[\text{Co}^{\text{III}}\{(\text{naph})_2\text{dpt}\}(\text{amine})]\text{BPh}_4$   $\{(\text{naph})_2\text{dpt}=\text{bis-(2-hydroxy-1-naphthaldimine)-N-dipropylenetriamine dianion, et amine} = \text{pipéridine (pprdn) (5), 3-méthylpyridine (3-Mepy) (6)}\}$  et ont effectué la caractérisation par des analyses élémentaires, IR, UV-Visibe, et spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ . Les structures en cristallines de (2) et (6) ont été déterminées par diffraction des rayons X. Les potentiels rédox de l'ion central de cobalt montrent une corrélation relativement bonne avec la capacité donatrice  $\sigma$  des ligands axiaux. Les propriétés spectroscopiques et électrochimiques de ces complexes sont également influencées par la gêne stérique mutuelle entre la base de Schiff pentadentée et les ligands auxiliaires. [75]



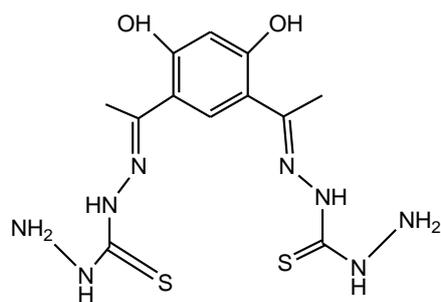
**Figure 16 :** Formules des complexes et des ligands de Co(III).  $\text{BPh}_4^-$  omis pour la simplicité.

❖ Des complexes acycliques et macrocyclic mono- et Bi-nucléaires avec la base de Schiff dure-douce  $H_2L$ , dérivé de la réaction de 4,6-diacetylresorcinol et le thiocabohydrazide, avec un rapport molaire 1:2 ont été préparés par A.A.A. Abou-Hussein et W. Linert.

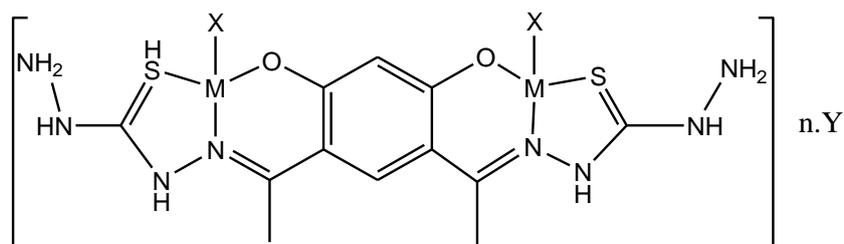
Le ligand  $H_2L$  réagit avec  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Mn(II)$  et nitrates  $UO_2(VI)$ , sulfate de  $VO(IV)$  et chlorure de  $Ru(III)$  pour obtenir des complexes binucléaires acycliques sauf pour  $VO(IV)$  et  $Ru(III)$  qui ont donné les complexes mononucléaires acycliques. La réaction des complexes mononucléaires acycliques du  $VO(IV)$  et de  $Ru(III)$  avec 4,6-diacetylresorcinol a donné les complexes mononucléaires macrocycliques correspondants de  $VO(IV)$  et de  $Ru(III)$ .

Les réactions modèles du 4,6-diacetylresorcinol et du thiocarbohydrazide soit avec les sels de  $VO(IV)$  ou  $Ru(III)$  ont donné lieu aux complexes binucléaires macrocycliques de  $VO(IV)$  et  $Ru(III)$ . Le ligand à base de Schiff  $H_2L$  agit en tant que dibase avec deux sites NSO-tridenté et peut se coordonner avec deux ions métalliques pour former les complexes binucléaires après la déprotonation des atomes d'hydrogène à partir des groupes phénoliques pour tous les complexes, sauf pour le cas des complexes mononucléaires acycliques de  $Ru(III)$  et  $VO(IV)$ , où la base de Schiff se comporte en tant que ligand chélatant tétradenté neutre avec des atomes donneurs  $N_2S_2$ . Les ligands et les complexes métalliques ont été caractérisés par analyse élémentaire, IR, UV-Vis, RMN  $^1H$ , l'analyse thermique (TGA) gravimétrique et SER, aussi bien que les mesures de la conductivité et des moments magnétiques à température ambiante. Les spectres électroniques et les moments magnétiques des complexes indiquent que les géométries des centres métalliques sont soit tétraédrique, plan carré ou octaédrique. Des paramètres cinétiques et thermodynamiques ont été calculés en utilisant l'équation de Coats-Redfern, pour les différentes étapes thermiques de décomposition des complexes.

Les ligands et les complexes métalliques ont été examinés pour leur activité antimicrobienne contre les *Staphylococcus aureus* comme bactéries gramme positives, et *Pseudomonas fluorescens* en tant que des bactéries gramme négatives en plus des champignons de *Fusarium oxysporum*. La plupart des complexes montrent des activités antibactériennes et antifongiques contre ces organismes. [76]



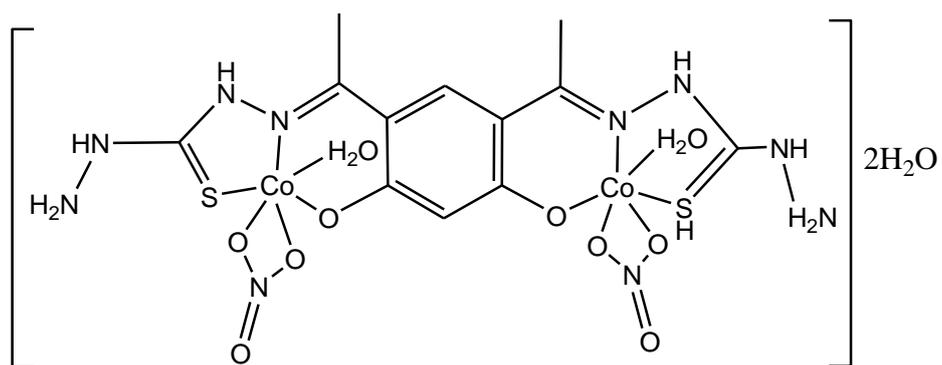
$H_2L$



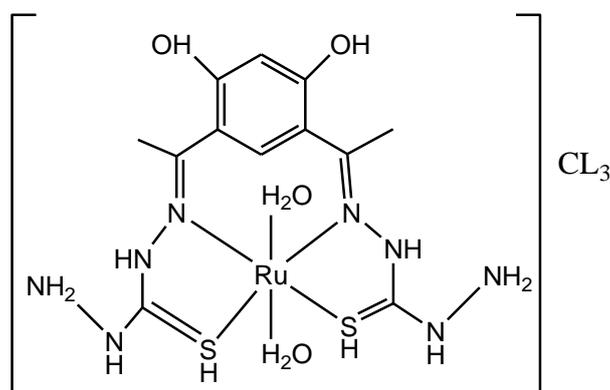
Pour  $M=Ni(II)$ ,  $X=NO_3$ ,  $Y=H_2O$  et  $n=3$

Pour  $M=Cu(II)$ ,  $X=H_2O$ ,  $Y=NO_3$  et  $n=2$

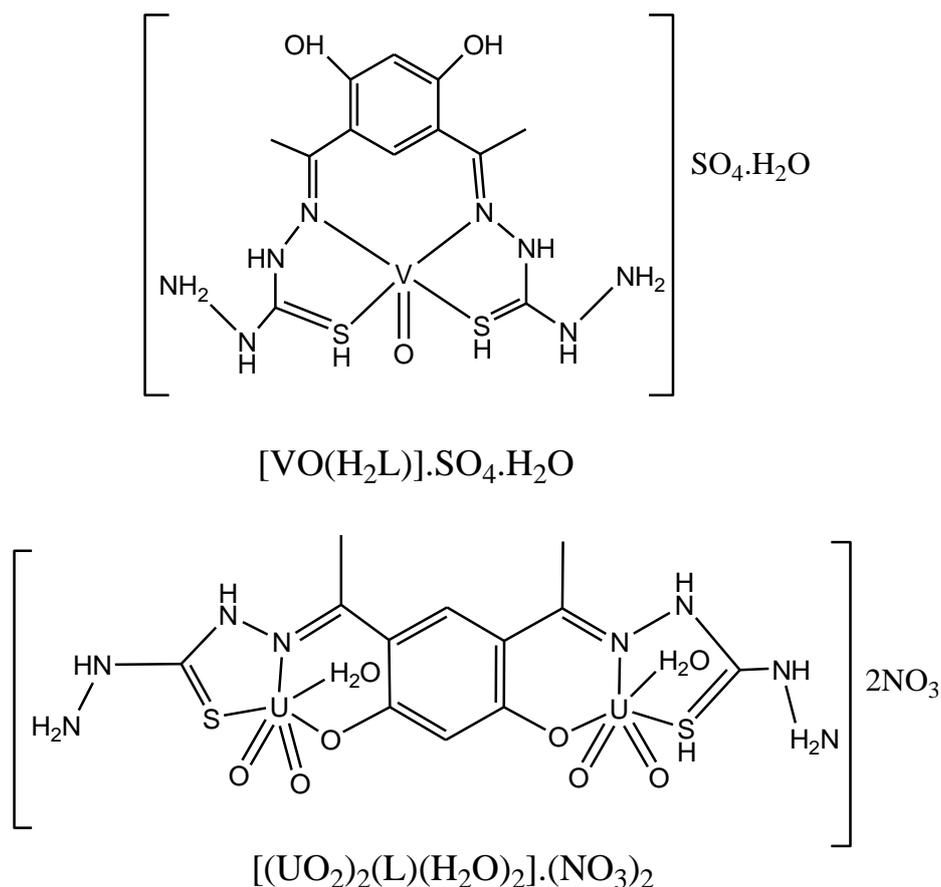
Pour  $M=Zn(II)$ ,  $X=NO_3$ ,  $Y=H_2O$  et  $n=2$



$[Co_2(L)(NO_3)_2(H_2O)_2].2H_2O$

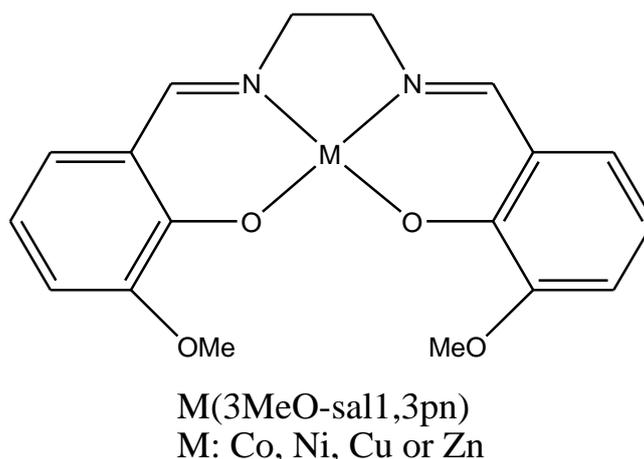


$[Ru(H_2L)(H_2O)_2].Cl_3$



**Figure 17 :** Structure de ligand  $\text{H}_2\text{L}$  et ses différents complexes.

❖ Les réactions des dinitrates de diorgano étain(IV) avec  $\text{M}(\text{3MeO-sal1}, \text{3pn}).\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$  ou  $\text{Zn}$  ;  $\text{H}_2\text{3MeO-sal1}, \text{3pn}=\text{N}, \text{N}'\text{-bis}(3\text{-methoxysalicylidene})\text{propane-1,3-diamine}$ ) permettent la migration des nitrates de l'étain vers le métal de transition (zinc), et la formation des complexes bimétalliques d'addition 1/1 par ion appariés. Dans chacun de ces complexes l'atome d'étain (Sn) est situé dans le plan des oxygènes de base de Schiff et il est coordonné par chacun des quatre (oxygènes). Les complexes  $[\text{SnBz}_2(\text{NO}_3)]. [\text{M}(\text{3MeO-sal1}, \text{3pnXNO}_3)] (\text{M} = \text{Co}$  ou  $\text{Zn})$  sont isomorphes et chacun contient l'étain dans un environnement pentagonal bipyramidal avec les quatre oxygènes base de Schiff et un oxygène de nitrate définissant le plan équatorial. Dans le cas de  $\{[\text{SnMe}_2].[\text{Ni}(\text{3MeO-sal1}, \text{3pn})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\}\text{NO}_3$ , l'étain est hexa-coordonné, mais il y a une interaction intermoléculaire supplémentaire et faible de Sn-O impliquant un oxygène d'un nitrate lié au nickel. Le complexe  $\{[\text{SnMe}_2(\text{H}_2\text{O})].[\text{Co}(\text{3MeOsall}, \text{3pn})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\}\text{NO}_3$  contient l'étain dans un environnement pentagonal bipyramidal avec les oxygènes de base de Schiff et un oxygène de l'eau définissant le plan équatorial. Les structures cristallines des deux complexes du diméthyle d'étain montrent la liaison hydrogène étendue. [77]

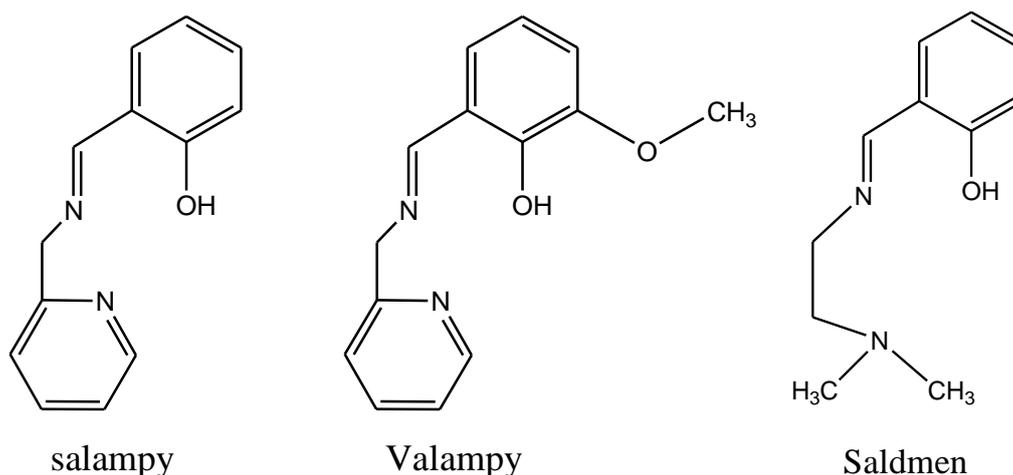


**Figure 18** : Structure de complexe avec le métal  $M=Co, Ni, Cu$  et  $Zn$ .

❖ Les bases de Schiff suivantes ont été utilisées comme ligands pour la synthèse des complexes de cuivre (II) et de zinc (II) : N-[(2-pyridyl)-methyl]-salicylimine (*Hsalampy*), N-[2-(N, N-diméthylque-amino)-ethyl]-salicylimine (*Hsaldmen*), et N-[(2-pyridyl)-methyl]-3-methoxy-salicylimine (*Hvalampy*). Les deux premiers ligands ont été obtenus par la réaction de salicylaldehyde avec 2-aminomethyl-pyridyne et N,N-dimethylethylene diamine , respectivement, alors que le troisième résulte de la condensation de 3-methoxysalicylaldehyde avec 2-aminomethyl-pyridine. Quatre nouveaux composés de coordination ont été synthétisés et ont structurellement caractérisé :  $[Cu(salampy)(H_2O)(ClO_4)]$  **1**,  $[Cu_2(salampy)_2(H_2trim)_2]$  **2** ( $H_2trim^-$  = le monoanion de l'acide trimesic),  $[Cu_4(valampy)_4](ClO_4)_4 \cdot 2CH_3CN$  **3**, et  $[Zn_3(saldmen)_3(OH)](ClO_4)_2 \cdot 0.25H_2O$  **4**.

La structure cristalline de **1** se compose des dimères supramoléculaire résultant des interactions de liaisons d'hydrogène établies entre les complexes  $[Cu(salampy)(H_2O)(ClO_4)]$  mononucléaires. Le composé **2** est un complexe binucléaire avec les ions de cuivre reliés par deux ponts de carboxylate monoatomique provenant de deux molécules de l'acide trimesique monodéprotoné. La structure cristalline de **3** consiste en cations tetranucléaire avec un noyau du hétérocubane  $\{Cu_4O_4\}$ , et des ions de perchlorate. Le composé **4** est un complexe trinuéaire avec une structure hétérocubane défectueuse.

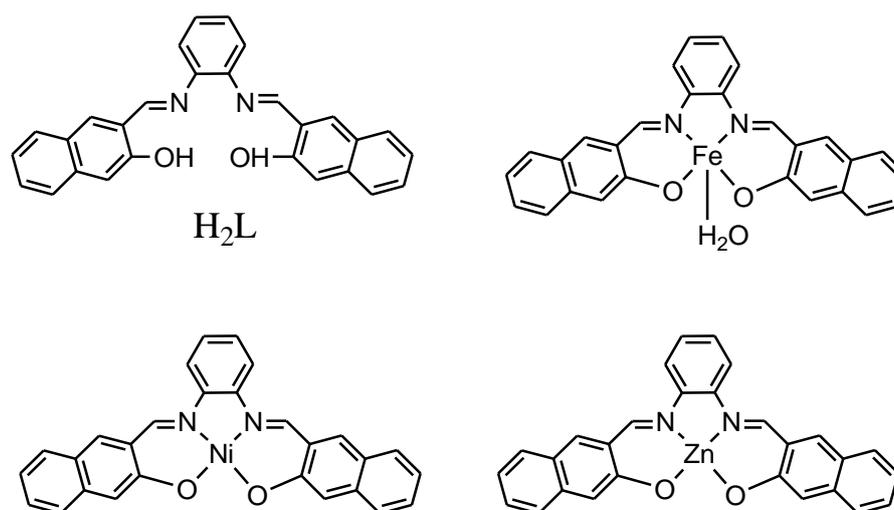
Les propriétés magnétiques des complexes **1-3** ont été étudiées. Le composé **4** présente la photoluminescence à l'état solide à la température ambiante. [78]



**Figure 19** : Structure des trois ligands de base de schiff.

❖ Des complexes du ligand base de schiff N, N'-bis(2-hydroxynaphthalidene)phenylene-1,2-diamine avec le métal M (M = Ni(II), Zn(II) et Fe(II)) ont été synthétisés et caractérisés par UV, IR, RMN, analyse élémentaire et mesures magnétiques de susceptibilité. Les complexes de Ni(II) et de Zn(II) sont diamagnétiques tandis que le complexe de Fe(II) s'avère de nature paramagnétique. En se basant sur des études effectuées et tenant compte des géométries favorables, la structure plane carrée pour les complexes de Ni(II) et de Zn(II) et la géométrie pyramidale à base carrée pour les complexe de Fe(II), ont été proposé.

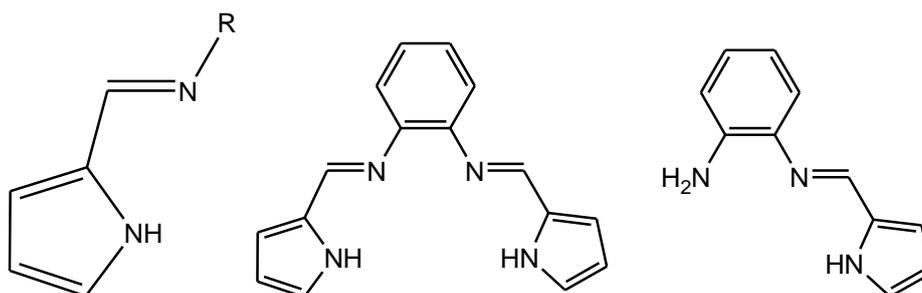
Les mesures optiques non linéaires effectuées à l'aide d'utilisation des impulsions laser nanoseconde à 532 nm montrent que ces complexes peuvent être employés pour des applications limitation optique. [79]

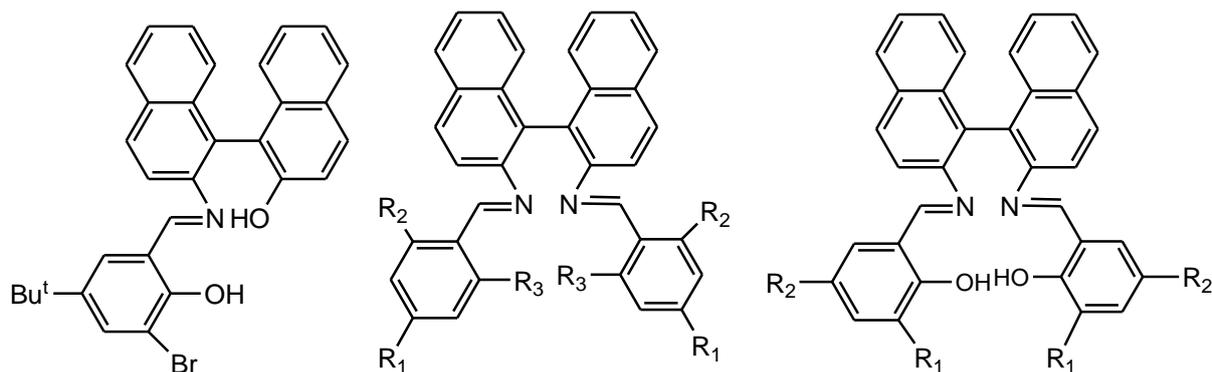


**Figure 20** : Structure de ligand (H<sub>2</sub>L) et ces complexes de Fe, Ni et Zn.

❖ plusieurs complexes à base de Schiff des ions métalliques montrent une activité catalytique élevée. Les complexes de base de Schiff chiraux sont plus sélectifs dans diverses réactions telles que l'oxydation, l'hydroxylation, la condensation d'aldol et l'époxydation. L'activité catalytique des complexes métalliques de binaphthyl, le binaphthol et de leurs combinaisons avec la base de Schiff SALEN est présentée dans cette revue. Les complexes de bis(imide) pyridyl et de bis(imine) pyridine des ions du cobalt(II) et de fer(II) ont été employés comme catalyseurs dans la polymérisation de l'éthylène et du propylène. Les complexes de phénoxy-imine du zirconium, du titane et du vanadium et des complexes de base de Schiff du nickel(II) et du palladium(II) ont été également utilisés comme catalyseurs dans la polymérisation de l'éthylène. Les complexes métalliques de base de Schiff étaient catalytiques dans les procédés de polymérisation d'ouverture du cycle à basse température. Les complexes de base de Schiff ont également été des catalyseurs pour l'oxydation des sulfures, des thioanisoles, des aldéhydes, du phénol et du styrène. Les complexes de base de Schiff en dioxyde de carbone super-critique ( $\text{ScCO}_2$ ) et en présence des solvants polaires étaient des catalyseurs actifs. Les complexes de base de Schiff ont montré une activité catalytique significative pour des alkylations allylique, la hydrolisation, la décomposition du peroxyde d'hydrogène, l'isomérisation, et les réactions d'annulation et de carbonylation.

Les stabilités thermiques et d'humidité élevées de nombreux complexes de base de Schiff, étaient des caractéristiques utiles pour leurs applications comme catalyseurs dans les réactions impliquant une température élevée. [80]





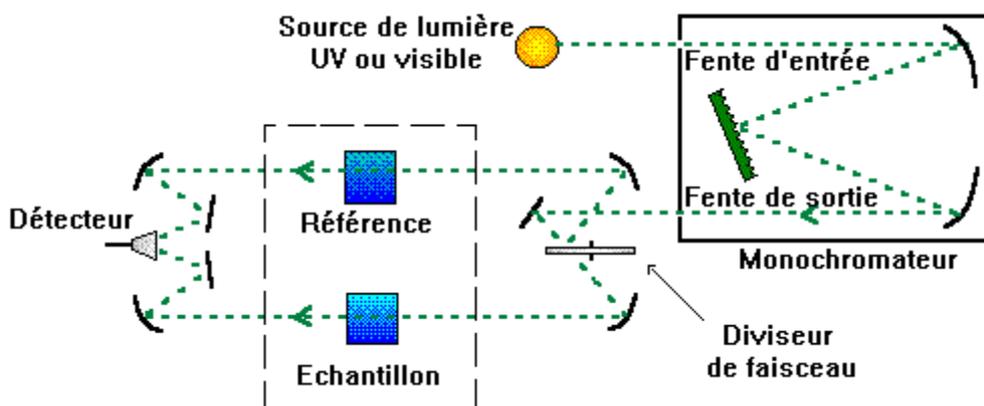
**Figure 21** : Exemples des ligands base de schiff utilisés par K.C. Gupta et all.

## V. Méthodes de caractérisation

### 1. Spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible (UV-vis)

La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Les radiations électromagnétiques peuvent être variées, dans notre cas, nous nous intéresserons ici qu'à celles qui font intervenir le phénomène d'absorption. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. Ces changements dans la structure électronique se produisant à l'échelle moléculaire de la matière sont fidèlement décrits par la relation suivante :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (1)$$



**Schéma 7** : le principe de UV-Visible

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu (une solution), une partie de son énergie peut être absorbée par ce milieu. A cet effet on trouve la loi de BEER-LAMBERT qui s'exprime par la relation suivante :

$$I = I_0 e^{-2.3\epsilon lc} \quad (2)$$

L'absorbance:  $A = \log(I/I_0) = \epsilon lc$

Où :

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire.

l: Longueur de la cuve en cm.

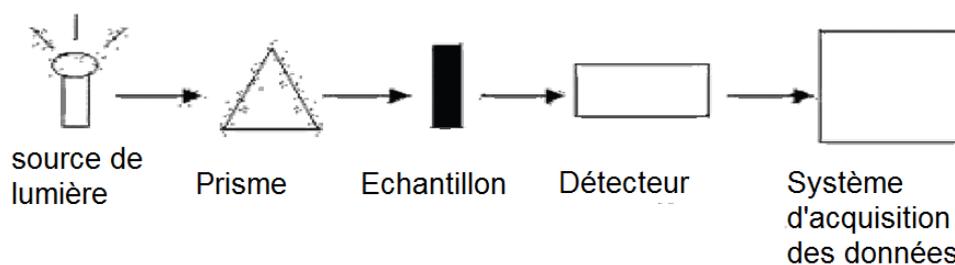
c : Concentration du milieu mol/l.

I et  $I_0$  : Intensité du rayonnement respectivement avant et après le passage dans le milieu absorbant.

## 2. Spectroscopie d'absorption infra rouge (IR)

Le phénomène d'absorption dans l'infra rouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire. Cette vibration implique une variation du moment dipolaire. Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'ondes sont supérieures à celles du visible et inférieures à celles des ondes radio-ultracourtes. En fait, le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est très limité et s'étend de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Les radiations infrarouge dont les longueurs d'onde dépassent  $100 \mu\text{m}$ , sont absorbées par les molécules en modifiant leur énergie de rotation. Cette absorption est quantifiée. En revanche, les longueurs d'ondes comprises entre 1 et  $100 \mu\text{m}$  correspondent à des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires. Ces transitions sont aussi quantifiées mais le spectre de vibration présentera des bandes plus larges du fait qu'à chaque transition d'énergie de vibration peuvent s'associer divers transits d'énergie de rotation. [81]

Ce spectrophotomètre comporte cinq parties principales, comme est montré au niveau de ce Schéma.



**Schéma 8** : Dispositif de l'infrarouge.

### 3. Résonance magnétique nucléaire RMN

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est fondée sur la mesure de l'absorption de la radiation de radiofréquence (RF) par un noyau atomique dans un champ magnétique fort.

L'absorption de la radiation pousse le spin nucléaire à se réaligner ou à retourner dans la direction de la plus haute énergie. Après avoir absorbé l'énergie, les noyaux atomiques réémettent une radiation RF et retourneront à leur état initial de moindre niveau d'énergie.

Le principe de la RMN est le suivant : les noyaux atomiques dotés d'un nombre impair de protons, de neutrons ou des deux, auront un spin nucléaire intrinsèque. Lorsqu'un noyau atomique avec un spin non nul est placé dans un champ magnétique, le spin nucléaire peut s'aligner soit dans la même direction soit dans la direction opposée au champ. Ces deux types d'alignement de spin nucléaire sont caractérisés par des énergies différentes, et l'application d'un champ magnétique facilite la levée de dégénérescence des spins nucléaires. Un noyau atomique dont le spin est aligné avec le champ aura une moindre énergie que lorsque son spin est aligné dans la direction opposée du champ.

L'énergie d'une transition de RMN dépend de la force de champ magnétique ainsi que d'un facteur de proportionnalité s'appliquant à chaque noyau appelé rapport gyromagnétique.

L'environnement local autour d'un noyau donné dans une molécule a tendance à légèrement perturber le champ magnétique local exercé sur ce noyau et à affecter son énergie de transition exacte. Cette dépendance de l'énergie de transition vis-à-vis de la position d'un atome particulier dans une molécule rend la RMN extrêmement utile pour la détermination de la structure des molécules. La spectroscopie par RMN constitue l'un des plus puissants instruments de détermination de la structure des espèces organiques aussi bien qu'inorganiques. Cette technique s'est également montrée utile dans la détermination quantitative des espèces absorbantes.

### 4. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est la branche la plus ancienne de la chimie analytique organique. Si le principe de certaines méthodes n'a pas varié depuis plus d'un siècle, deux facteurs ont gouverné l'évolution des techniques:

- l'emploi des techniques micro-analytiques;
- l'automatisation des méthodes.

Les prises d'essai sont à l'échelle micro-analytique (1 à 3 µg). La minéralisation du composé organique est plus rapide et les conditions opératoires (telles que chauffage à température élevée, emploi des réactifs agressifs, explosion etc...) sont moins dangereuses. Actuellement, divers types d'appareils peuvent effectuer, sur une même prise d'essai de composé organique, le dosage du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et du soufre. Ceci permet un dosage en série dont la durée est souvent inférieure à 15 minutes.

Les principes généraux de minéralisation et de détection pour le dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote peuvent être décrits comme suit:

➤ dosage du carbone et de l'hydrogène

La substance est brûlée en présence d'oxyde de cuivre dans un courant d'oxygène. Le carbone est transformé en CO<sub>2</sub> et l'hydrogène en eau. Les adjuvants sont MnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>. Les catalyseurs utilisés sont (AgMnO<sub>4</sub>, CrO<sub>3</sub>) Les catalyseurs de contact sont en platine ou en palladium. Les produits formés sont dosés par CPG (chromatographie en phase gazeuse)

➤ Le dosage de l'azote peut être effectué par la méthode de Dumas.

C'est la méthode de référence applicable à toutes les molécules organiques azotées.

Elle repose sur le principe suivant dans lequel il y a destruction du composé à 800°C en présence de l'oxyde de cuivre avec formation de N<sub>2</sub> (gaz) et quelques molécules de N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Les gaz sont entraînés par un courant de CO<sub>2</sub>. Leur passage sur du cuivre chauffé permet de réduire les N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> en N<sub>2</sub> (gaz). La mesure du volume de N<sub>2</sub> après fixation de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O sur absorbants appropriés permet de déterminer le pourcentage massique de l'azote. [82]

## 5. Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses, ils sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres ...) des produits cristallisés.

# CHAPITRE II :

## **Synthèses et caractérisations spectroscopiques des complexes de nickel**

## I. Partie expérimentale

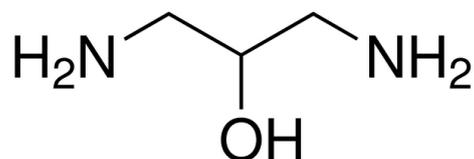
### • Produits utilisés :

Les produits utilisés dans les synthèses sont : Orthovanilline, 1,3-diaminopropan-2-ol, triéthylamine,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCl}_2$ , méthanol, éthanol, propanol-2, chloroforme,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , acétone, acétonitrile, THF, DMF, DMSO. Ils sont utilisés sans purification.

### 1,3-Diamino-2-propanol

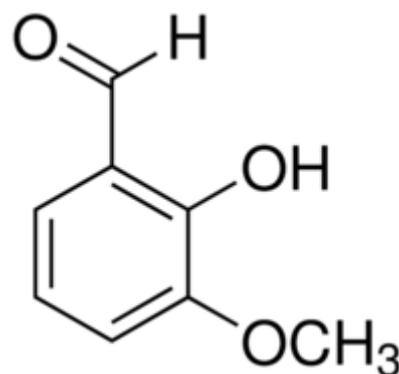
Synonyme : 1,3-Diamino-2-hydroxypropane

- Formule linéaire  
 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}_2$
- masse moléculaire : 90.12 g/mole
- Point de fusion : 40-44 °C



### *o*-Vanilline

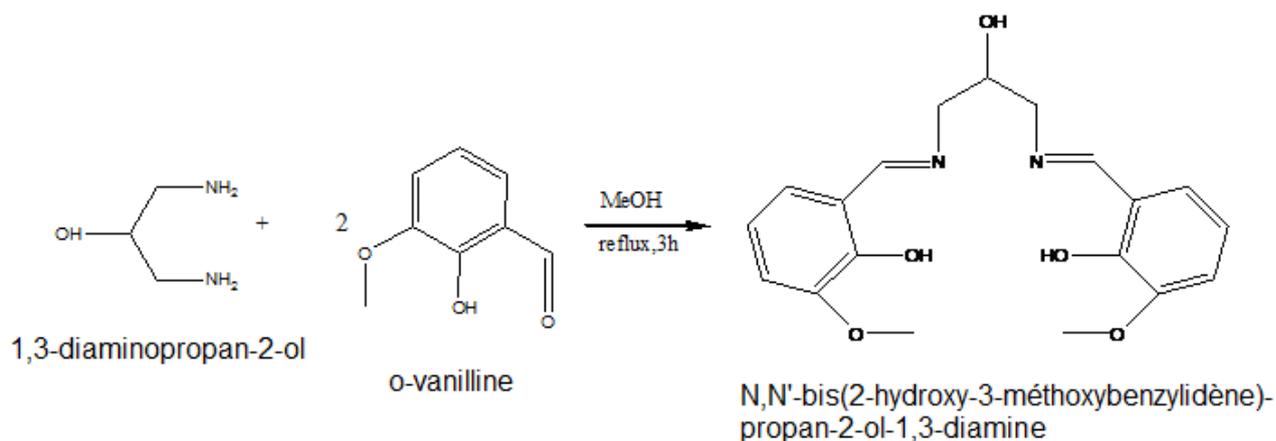
- Synonyme : 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde ; 2-Hydroxy-*m*-anisaldehyde, 3-Methoxysalicylaldehyde
- Formule Linéaire:  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_3\text{-2-(OH)CHO}$
- masse moléculaire: 152.15 g/mole
- Point d'ébullition : 265-266 °C
- Point de fusion : 40-42 °C



### • Les modes opératoires utilisés :

#### 1. Synthèse de ligand ( $\text{H}_2\text{L}$ ) : N,N'-bis(2-hydroxy-3-méthoxybenzylidene)-1,3-diaminopropan-2-ol

2 mmoles (0,304 g) d'orthovanilline et 1 mmole (0,090 g) de 1,3-diaminopropan-2-ol sont dissous dans 50 ml de méthanol et sont mis sous reflux pendant 3h, la solution jaune obtenu a été mis dans l'évaporateur rotatif, le résultat est une solution huileuse marron qu'on a laissé sécher à l'air libre.



**Schéma 9** : la réaction de la synthèse de ligand H<sub>2</sub>L.

Il est soluble dans le méthanol, l'éthanol, chloroforme, dichlorométhane, acétone, THF, DMF et DMSO à froid et dans le propanol-2, dichloroéthane, acétonitrile et l'eau à chaud.

## 2. synthèse de complexe **F1**

0,53 g ( $2,2 \cdot 10^{-3}$  mol) de NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0,80 g ( $2,2 \cdot 10^{-3}$  mol) de ligand H<sub>2</sub>L et 0,100 g de triéthylamine sont introduits dans un ballon qui contient 40 ml de méthanol, le mélange a été mis sous reflux pendant 3h, le précipité obtenu a été filtré, lavé et séché à l'air libre.

## 3. Synthèse de complexes **F2**

0,65 g ( $2,2 \cdot 10^{-3}$  mole) de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0,80 g ( $2,2 \cdot 10^{-3}$  mol) de ligand H<sub>2</sub>L et 0,100g de triéthylamine sont mélangés dans un ballon qui contient 40 ml de méthanol et le tout a été mis sous reflux pendant 3h, le précipité obtenu a été filtré, lavé et séché à l'air libre.

## 4. Synthèse de complexe **F3**

0,56 g ( $2,2 \cdot 10^{-3}$  mol) de Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 0,80 g ( $2,2 \cdot 10^{-3}$  mol) de ligand H<sub>2</sub>L et 0,100g de triéthylamine sont mélangés dans un ballon qui contient 40 ml de méthanol et le tout a été mis sous reflux pendant 3h, le précipité obtenu a été filtré, lavé et séché à l'air libre.

## 5. Synthèse de complexe **F4**

0,20 g ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol) de **F1** et 0,12 g ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol) de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O sont mélangés dans un ballon qui contient 40 ml de méthanol, on met le

mélange sous reflux pendant 1h, la solution obtenue est laissée à l'air libre pendant quelques jours pour obtenir un précipité.

#### 6. Synthèse de complexe **F5**

0,20 g ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol) de **F2** et 0,12 g ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol) de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sont mélangés dans un ballon qui contient 40 ml de méthanol. Le mélange est mis sous reflux pendant 1h, la solution obtenue est laissée à l'air libre pour obtenir un précipité.

#### 7. Synthèse de complexe **F6**

0,20 g ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol) de **F3** et 0,12 g ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol) de  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dissous dans un peu d'eau, tout le mélange est mis dans un ballon qui contient 40 ml de méthanol sous reflux pendant 1h, la solution obtenue est laissée à l'air libre pour obtenir un précipité.

#### 8. Synthèse de complexe **F7**

Pour synthétiser ce complexe, on a suivis la méthode décrits dans la littérature par Chiboub et coll. [83]

1,3-diaminopropan-2-ol (0.45 g, 5 mmol) a été ajouté goutte-à-goutte à une solution d'o-vanilline (1.52 g ; 10 mmol) dans le THF (50 ml), suivi de  $\text{NEt}_3$  (1.01g, 5 mmol). Après 30 minutes, une solution (50 ml) contenant  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1,45 g, 5 mmol) a été ajouté, le mélange résultant est laissé sous agitation pendant 1h, tout en ajoutant 100 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . Un solide vert pâle a été obtenu, qui était filtré sous vide et séché à l'air libre.

#### • Spectroscopie infra rouge

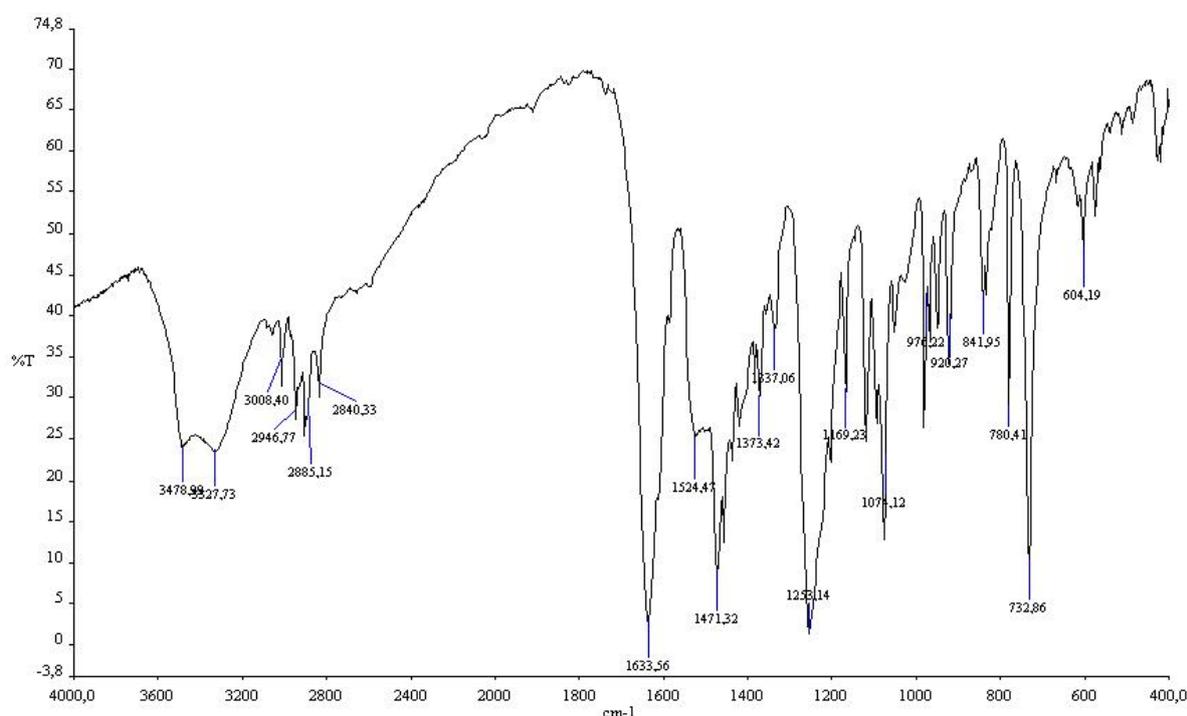
Les spectres infrarouges des complexes ont été enregistrés dans un domaine de fréquences allant de 400 à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

Le ligand et les complexes F1, F2 et F3 ont été analysés dans le Laboratoire de Chimie de Coordination LCC à Toulouse- France, sur un spectromètre Perkin Elmer GX FT-IR 2000. Les spectres ont été enregistrés à partir d'une pastille de bromure de potassium (KBr), dans laquelle est dispersé le produit.

Les complexes **F4**, **F5** et **F6** ont été analysés au sein du laboratoire COSNA l'université Aboubekr Belkaid-Tlemcen sur un spectromètre génésis FT-IR MATTSON. Les spectres ont été enregistrés à partir d'une pastille de bromure de potassium (KBr), dans laquelle est dispersé le produit.

#### IV. Résultats et discussion

1. Ligand base de schiff ( $H_2L$ )  $N,N'$ -bis(2-hydroxy-3-méthoxybenzylidene)-1,3-diaminopropan-2-ol, c'est une poudre jaune, obtenu avec un rendement de 75 %.



**Figure 22** : le spectre IR de ligand  $H_2L$  (structure : voir page 40).

La bande  $1633\text{ cm}^{-1}$  caractérise la vibration d'élongation de la liaison  $C=N$ .

La bande  $3478\text{ cm}^{-1}$  caractérise la vibration l'élongation de la liaison  $O-H$ .

2. Le complexe **F1** est une poudre verte pâle avec un rendement de 80 %.

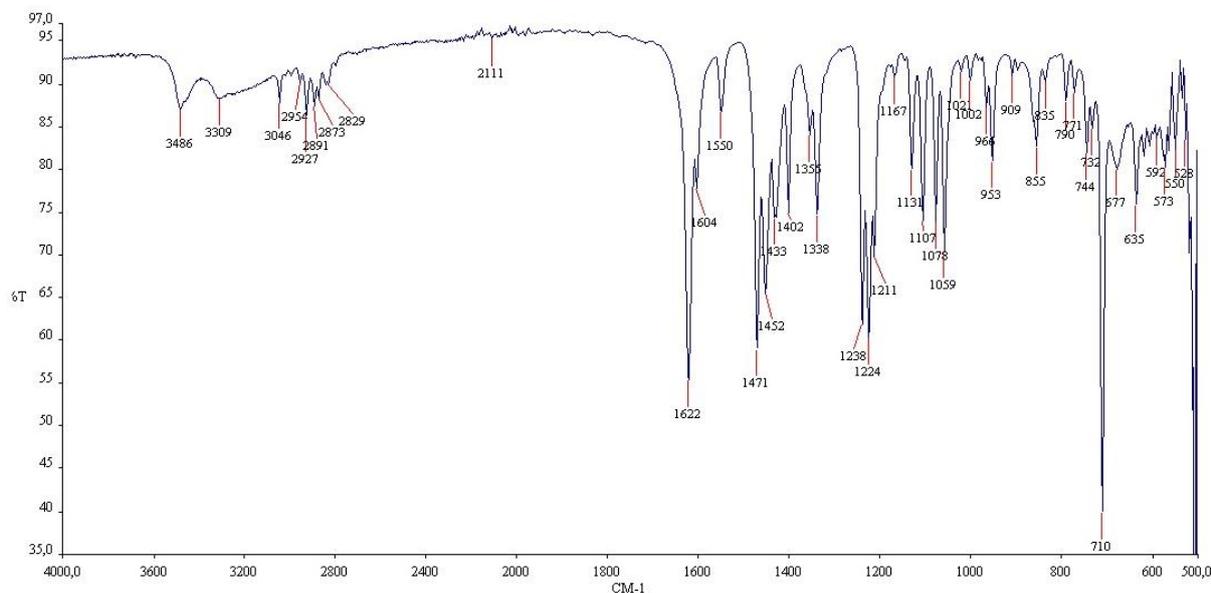


Figure 23 : spectre IR de complexe de nickel avec le sel  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (structure : voir page 49)

Les bandes caractéristiques d'infrarouge:  $3486\text{ cm}^{-1}$ ,  $3309\text{ cm}^{-1}$ ,  $1622\text{ cm}^{-1}$ ,  $1471\text{ cm}^{-1}$ ,  $1224\text{ cm}^{-1}$ ,  $710\text{ cm}^{-1}$ .

3. Le complexe **F2** est une poudre verte pâle avec un rendement de 90 %.

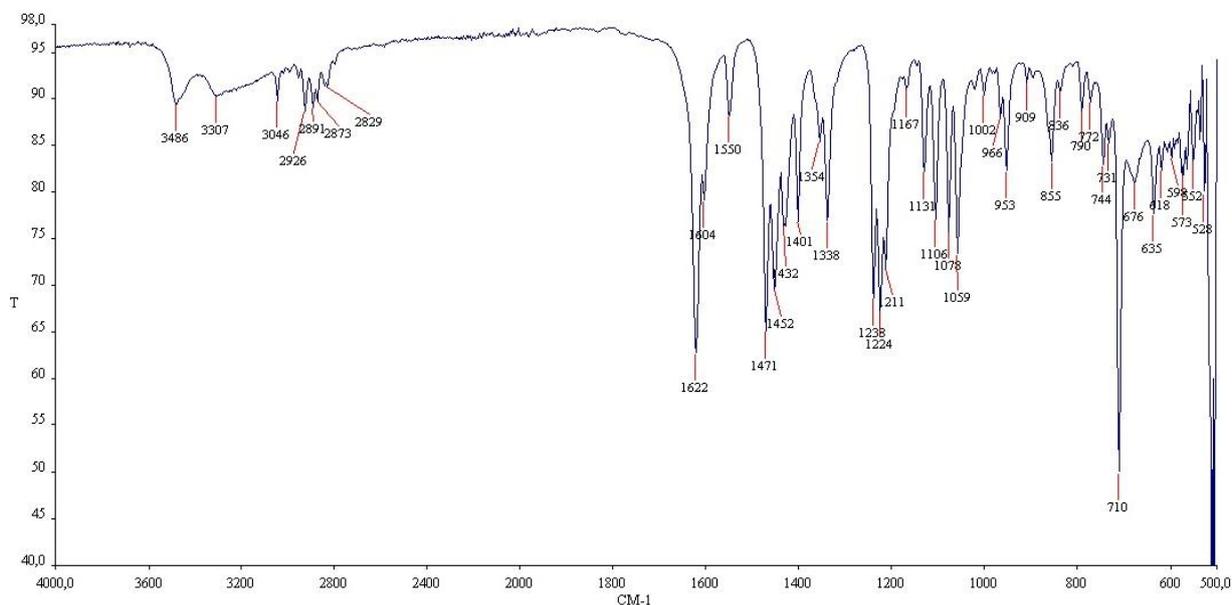
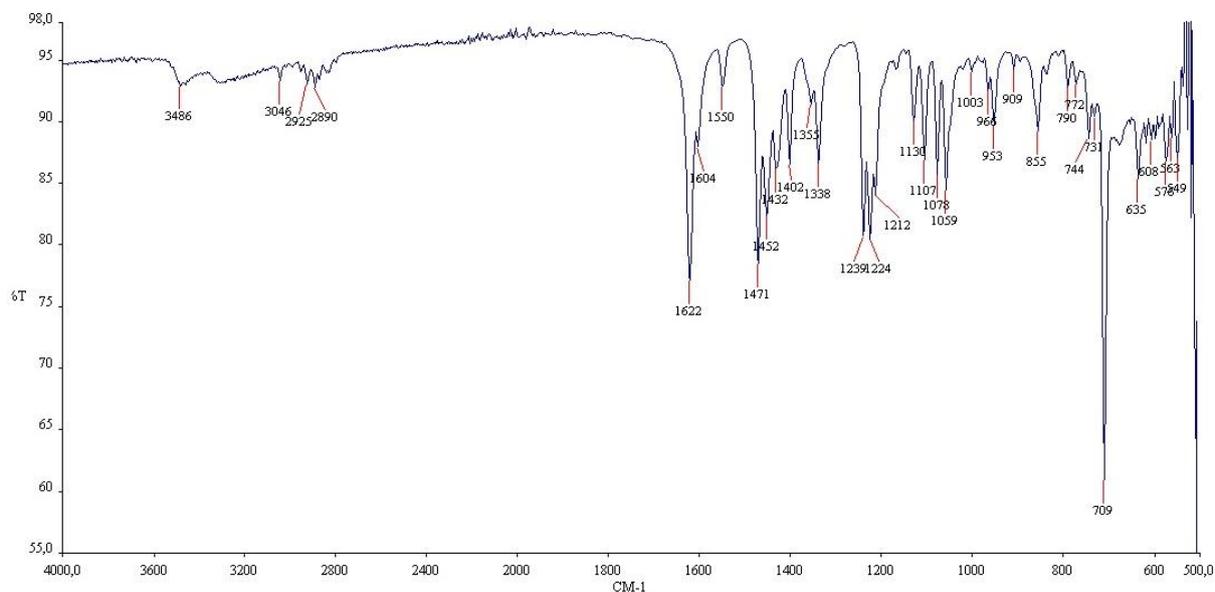


Figure 24 : spectre IR de complexe de nickel avec le sel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (structure : voir page 49)

Les bandes caractéristiques d'infrarouge:  $3486\text{ cm}^{-1}$ ,  $3307\text{ cm}^{-1}$ ,  $1622\text{ cm}^{-1}$ ,  $1471\text{ cm}^{-1}$ ,  $1224\text{ cm}^{-1}$ ,  $710\text{ cm}^{-1}$ .

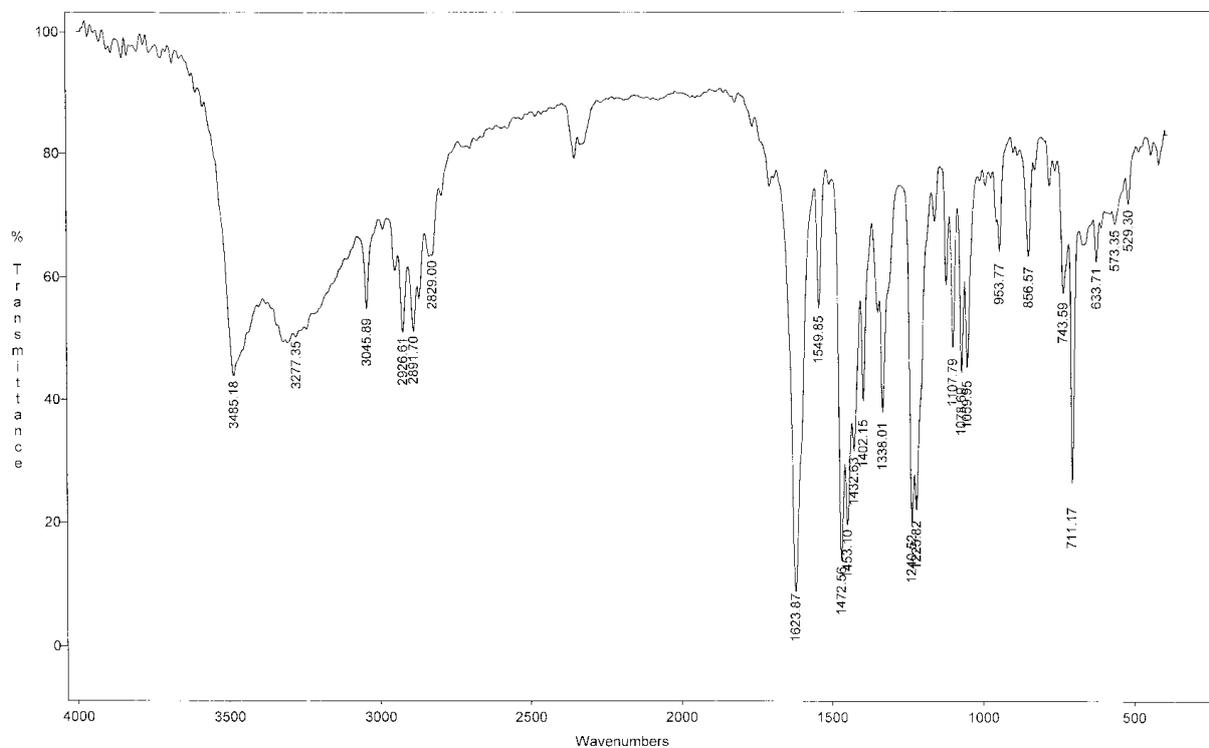
4. Le complexe **F3** est une poudre verte pâle avec un rendement de 89 %.



**Figure 25** : spectre IR de complexe de nickel avec le sel  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (structure : voir page 49).

Les bandes caractéristiques d'infrarouge:  $3486\text{ cm}^{-1}$ ,  $1622\text{ cm}^{-1}$ ,  $1471\text{ cm}^{-1}$ ,  $1224\text{ cm}^{-1}$ ,  $709\text{ cm}^{-1}$ .

5. Le complexe **F7** est une poudre verte pâle avec un rendement de 90 %.



**Figure 26** : spectre IR de complexe de nickel avec le sel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (structure : voir page 49).

Les bandes caractéristiques d'infrarouge:  $3485\text{ cm}^{-1}$ ,  $1623\text{ cm}^{-1}$ ,  $1472\text{ cm}^{-1}$ ,  $1240\text{ cm}^{-1}$ ,  $711\text{ cm}^{-1}$ .

- ✓ La diminution de l'intensité de la bande  $3478\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres des complexes **F1**, **F2** et **F3** indique l'absence de la liaison O-H phénolique par rapport au spectre de ligand qui est une bande large.
- ✓ La bande d'azométhine  $\text{C}=\text{N}$  apparaît dans le spectre de ligand vers  $1633\text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur va diminuer vers  $1622\text{-}1623\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres des complexes **F1**, **F2**, **F3** et **F7** ce qui montre bien le déplacement bathochrome de cette bande démontrant la présence du métal qui assure la délocalisation électronique entre les deux parties phénoliques de l'amine et regroupe les autres bandes de vibration caractéristiques de ce genre de complexes.[84,85]
- ✓ La bande de vibration d'élongation de  $\text{C-O}$  phénolique a été observée à  $1337\text{ cm}^{-1}$  dans le ligand libre. Dans les complexes **F1**, **F2**, **F3** et **F7**, cette bande apparaît à une plus basse fréquence  $1167\text{ cm}^{-1}$ , confirmant la participation du groupe phénolique dans la formation du complexe. [86,87]
- ✓ L'apparitions d'une bande caractéristique dans la région de  $573\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué à la vibration Ni-N. [88,89]
- ✓ L'absence d'une bande intense vers les  $1380\text{ cm}^{-1}$  qui caractérise le groupement  $\text{NO}_3^-$  dans les spectres des complexes **F1**, **F2**, **F3** et **F7**, même dans le cas d'utilisation des sels du nitrate de nickel et aussi l'absence d'une bande large vers les  $3450\text{ cm}^{-1}$  nous donne une probabilité de la géométrie des complexes de nickel qui est vraisemblablement *plan carré*.

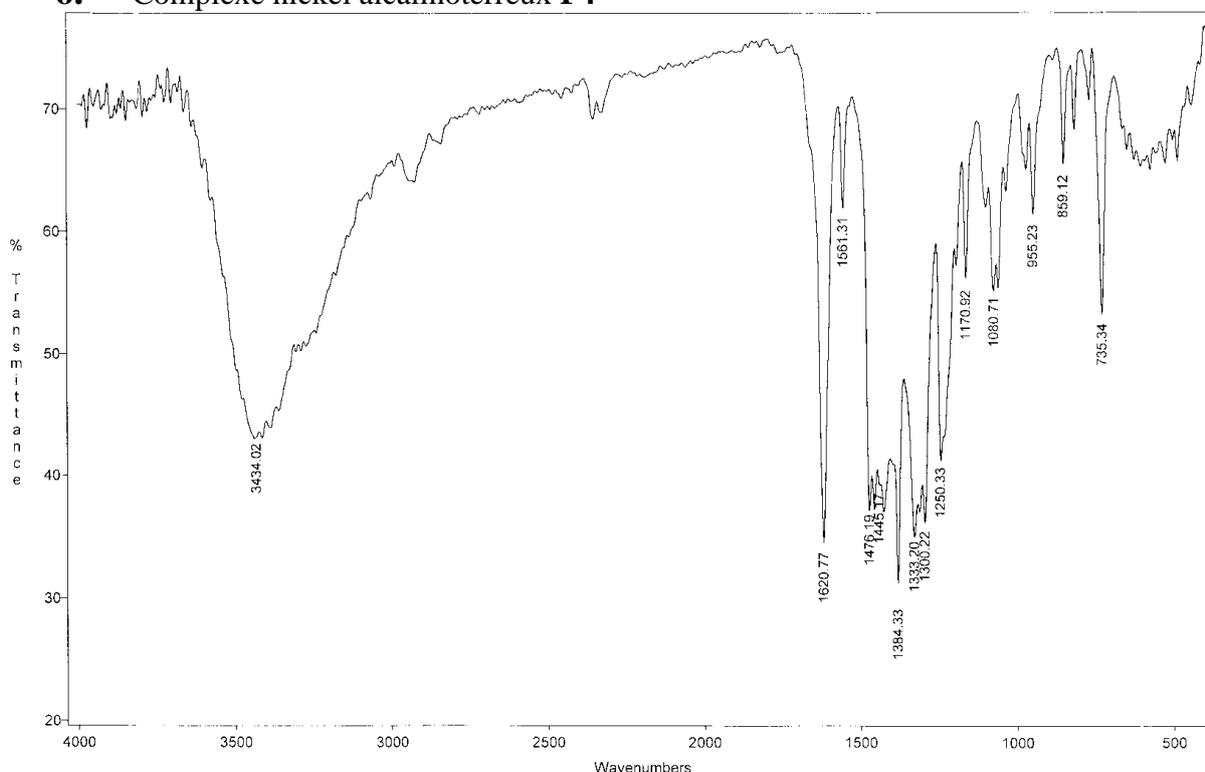
**Tableau 2:** les bandes caractéristiques des complexes **F1**, **F2**, **F3** et **F7**.

Les bandes	Ligand L	Complexe NiL
O-H	3500-3300	3486-3309
C-H aromatique	3050-3000	3046
C=N azométhine	1633	1622
C-N	1472	1471
C=C aromatique	1524	1550
C-O phénolique	1337	1167
Ni-N	-	573

A partir des résultats d'IR, on peut conclure que le ligand base de Schiff a des coordonnées bidenté avec l'ion métallique par les atomes d'oxygène phénoliques et d'azote d'azométhine.

Le ligand qu'on a utilisé se coordonne avec le cation Ni(II) par le premier site (N2O2), Il possède un autre site de coordination (4O) qui nous permet d'introduire un autre cation et on a choisit pour cette étude les alcalino-terreux Ca, Mg et Ba,

## 6. Complexe nickel alcalinoterreux F4



**Figure 27 :** spectre IR de complexe de nickel-calcium (structure : voir page 49)

Les bandes caractéristiques d'infrarouge:  $3434\text{ cm}^{-1}$ ,  $1620\text{ cm}^{-1}$ ,  $1476\text{ cm}^{-1}$ ,  $1384\text{ cm}^{-1}$ .

### 7. Complexe nickel alcalinoterreux F5

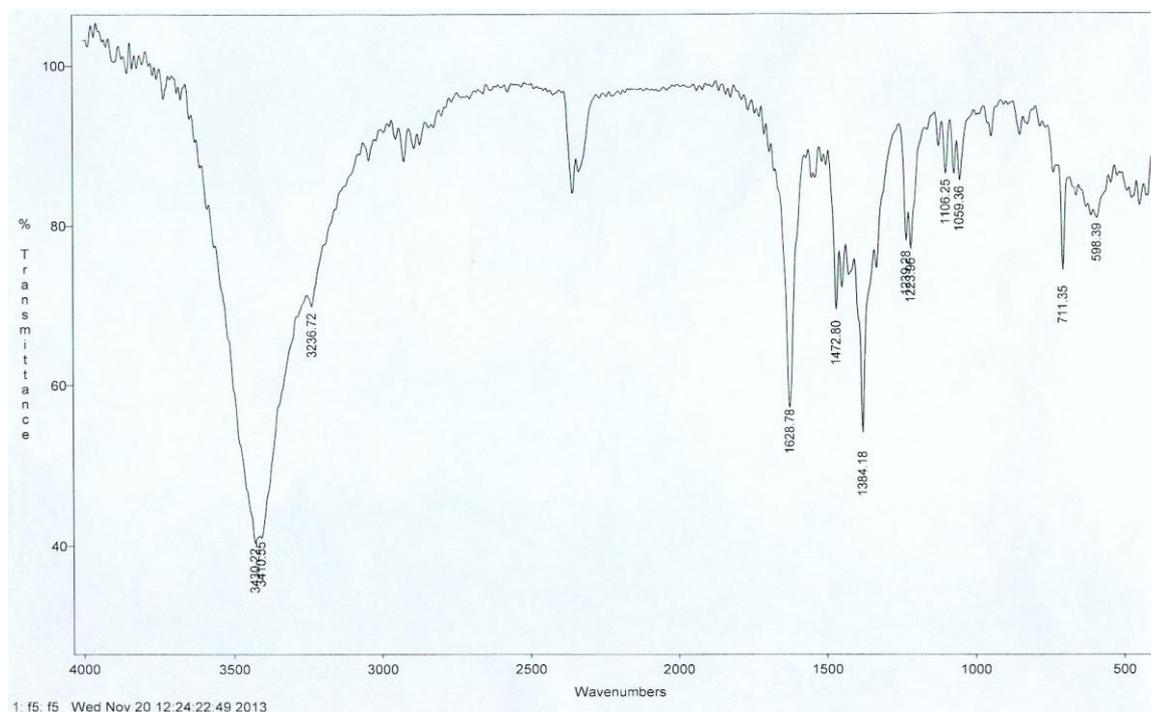


Figure 28 : spectre IR de complexe de nickel-magnésium (structure : voir page 49)

Les bandes caractéristiques d'infrarouge:  $3430\text{ cm}^{-1}$ ,  $3309\text{ cm}^{-1}$ ,  $1628\text{ cm}^{-1}$ ,  $1471\text{ cm}^{-1}$ ,  $1384\text{ cm}^{-1}$ ,  $711\text{ cm}^{-1}$ .

### 8. Complexe nickel alcalinoterreux F6

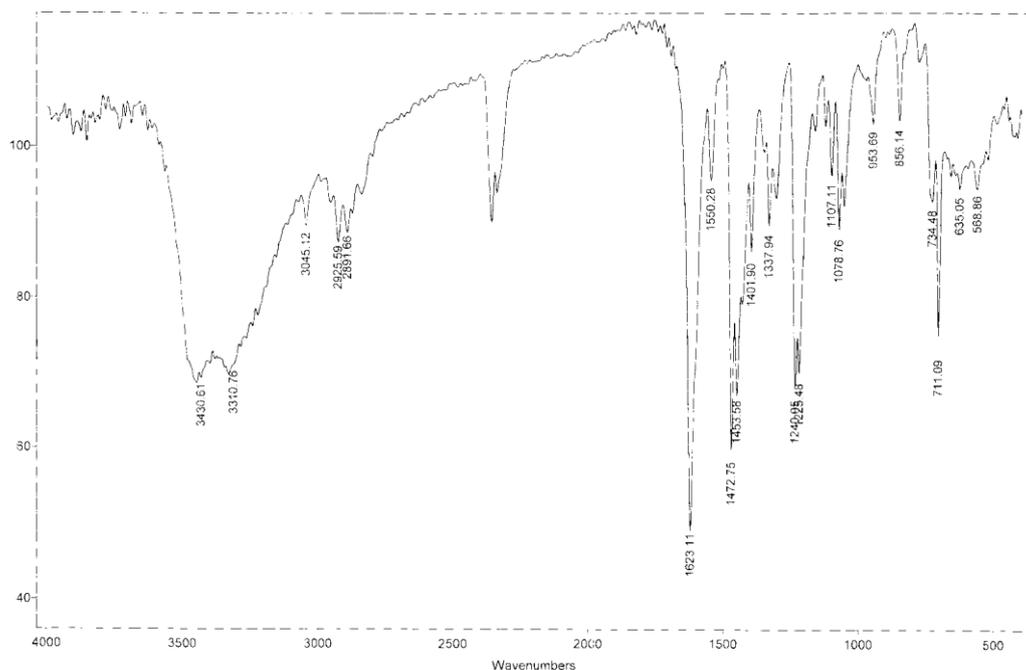
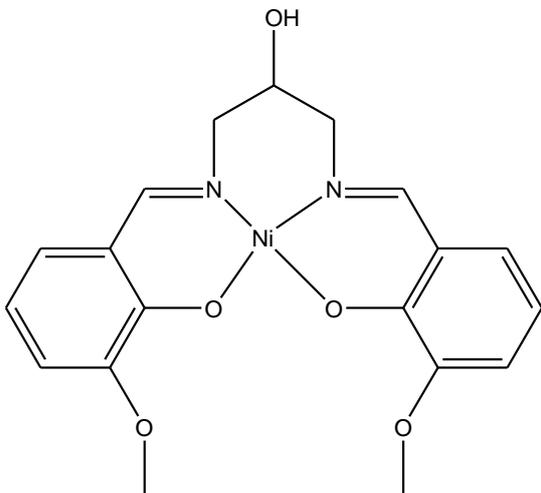


Figure 29 : spectre IR de complexe de nickel-barium (structure : voir page 49)

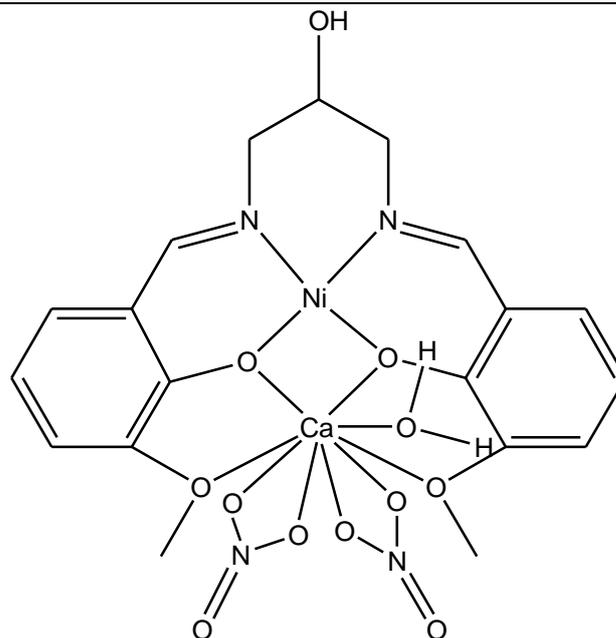
Les bandes caractéristiques d'infrarouge:  $3430\text{ cm}^{-1}$ ,  $1623\text{ cm}^{-1}$ ,  $1472\text{ cm}^{-1}$ ,  $1240\text{ cm}^{-1}$ ,  $711\text{ cm}^{-1}$ .

- ✓ L'apparitions d'une bande forte vers  $1384\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres des complexes **F4** et **F5** est due à la présence de groupement  $\text{NO}_3^-$  qui nous indique que l'alcalino-terreux est coordonné avec le deuxième site de ligand O4 et avec les oxygènes des anions  $\text{NO}_3^-$ .
- ✓ L'absence de cette bande dans le spectre F6 et surtout celle des chlorures, ne nous donne aucune indication sur la coordination du barium avec le deuxième site du ligand.
- Les **tests de solubilités** ont montré que les complexes **F1**, **F2** et **F3** sont solubles dans le méthanol, DMF et DMSO à froid, dans l'éthanol et l'acétonitrile à chaud, et insoluble dans le chloroforme, dichlorométhane, dichloroéthane, acétone et THF.
- Des **essais de cristallisation** ont été faits mais sans obtenir les résultats escomptés, parmi les on site :
  - ✓ L'évaporation lente de solvant à froid: dans un tube à essai; on a solubilisé un peu de ligand ou de complexe de nickel dans le solvant adéquat, on a fermé le tube avec le parafilm, on a mis un trou et on a laissé s'évaporer.
  - ✓ La diffusion de l'éther diéthylique dans la solution de complexe: dans un tube à essai; on a solubilisé un peu de ligand ou de complexe dans le solvant approprié, on a ajouté tout doucement l'éther diéthylique afin de former une couche sur la solution, on a fermé le tube.
  - ✓ La diffusion de l'éther de pétrole dans du chloroforme: le même processus comme le précédent.
  - ✓ La diffusion lente de l'éther diéthylique dans une solution de complexe: dans un récipient bien fermé, on a mis l'éther diéthylique et on a émergé un tube à essai qui contient la solution de ligand ou de complexe.
  - ✓ La diffusion lente de l'éther diéthylique dans la solution de chloroforme/méthanol (1v:1v) de complexe: le même processus que précédemment.

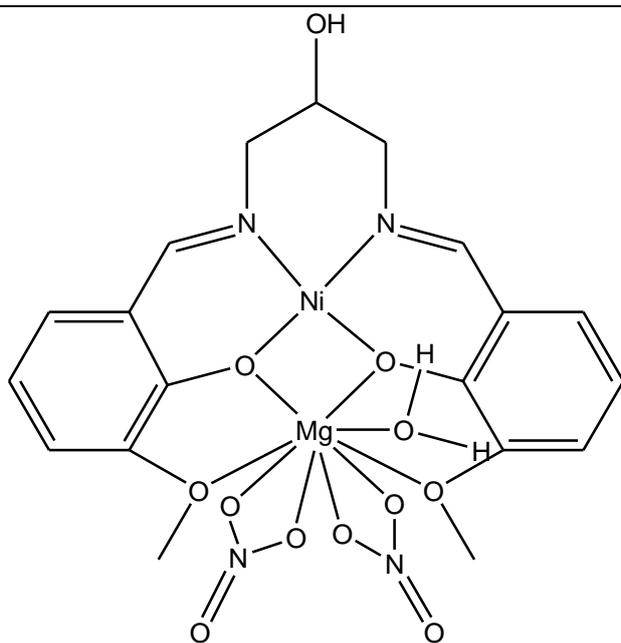
Les structures des complexes de nickel et nickel-alcalinoterreux proposées.



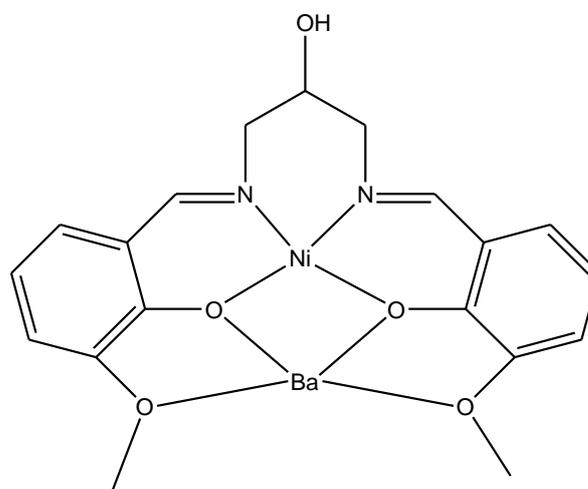
Complexe de nickel (F1, F2, F3 et F7)



Complexe de nickel –calcium (F4)



Complexe de nickel –magnésium (F5)



Complexe de nickel –barium (F6)

# CHAPITRE III

## **Synthèses, caractérisations et étude cristallographique par DRX de complexe du cuivre**

## I. Introduction

La **crystallographie** est la science qui se consacre à l'étude des substances cristallines à l'échelle atomique. Les propriétés physico-chimiques d'un cristal sont étroitement liées à l'arrangement spatial des atomes dans la matière. L'état cristallin est défini par un caractère périodique et ordonné à l'échelle atomique ou moléculaire. Le cristal est obtenu par translation dans toutes les directions d'une unité de base appelée maille élémentaire.

Elle est en rapport avec des disciplines aussi diverses que la physique, la chimie, les mathématiques, la biophysique, la biologie, la médecine, la science des matériaux, la métallurgie ainsi que les sciences de la terre.

Le cristal, d'abord simple objet de curiosité, passionna les collectionneurs avant d'intriguer les savants qui, en étudiant sa structure, ébauchèrent les premières théories sur la constitution intime de la matière. La loi des indices rationnels ou des troncatures simples fut définie par l'abbé René Just Haüy en 1774. Par observation du phénomène de clivage de la calcite, il a déterminé les « molécules intégrantes », c'est-à-dire les parallélépipèdes identiques constituant les cristaux et suite à cela, il a été déduit que chaque face d'un cristal peut être repérée dans l'espace par des nombres entiers.

La matière solide est composée d'atomes, que l'on peut voir comme des boules élémentaires qui s'assemblent. Elles peuvent s'assembler de plusieurs manières : quelques boules s'assemblent pour former une molécule, c'est le cas des gaz, des liquides, des solides moléculaires, des polymères (caoutchoucs, plastiques, papiers, protéines...) ; ces matériaux comportent des milliards de molécules semblables.

Les boules peuvent s'agencer de manière irrégulière, on a alors de la matière dite « amorphe » (ou « vitreuse »), comme le verre, ou encore elles peuvent s'entasser de manière ordonnée, c'est alors un cristal. Dans les cristaux non moléculaires, la structure est composée d'atomes ou d'ions qui forment un réseau tridimensionnel de polyèdres de coordination sans qu'aucune unité moléculaire n'existe : c'est le cas du quasi totalité des minéraux et de la majorité des cristaux inorganiques.

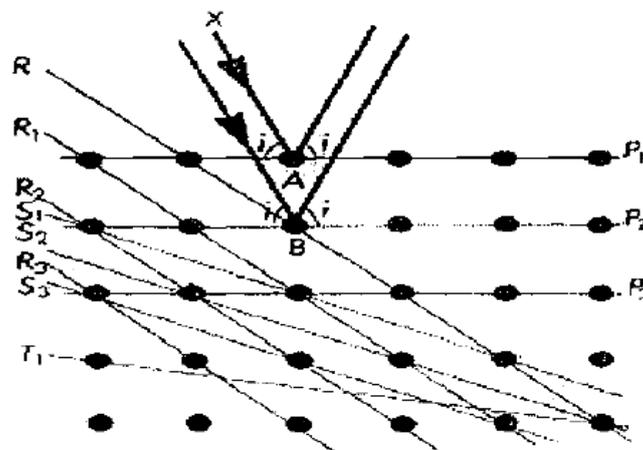
Le cristal est un solide à structure constituée d'atomes ordonnés dans un réseau périodique et même tri périodique et symétrique. Il a des propriétés de symétrie avec des axes de rotation directs et inverses, des miroirs, des plans et des centres de symétrie.

La maille élémentaire est le plus petit volume cristallin construit sur trois translations les plus courtes indépendantes du cristal. Elle est définie par trois vecteurs qui génèrent ainsi six paramètres de maille : les trois longueurs des vecteurs  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et les trois angles entre ces vecteurs  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

## II. Rappel sur la diffraction des Rayons X

### II.1. Diffraction des Rayons X par un cristal et équation de Bragg

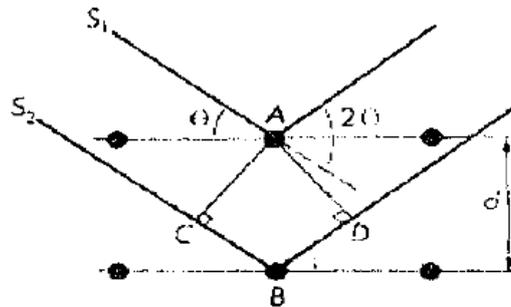
Un faisceau de rayons X parallèles tombe sur la surface d'un cristal et pénètre profondément dans le cristal. Les nœuds du réseau cristallin, c'est-à-dire les ions, ou les atomes renvoient dans toutes les directions les rayons qui les frappent. On dit que les Rayons X sont diffractés. Considérons, l'arrangement cristallin du schéma ci-dessous. Il y a, dans cet arrangement, plusieurs séries de plans contenant un grand nombre d'atomes, ces plans sont appelés plans réticulaires. C'est le cas des plans  $P_1, P_2, P_3$  etc...,  $R_1, R_2, R_3, S_1, S_2, S_3$  etc.



Lorsqu'un rayon X arrive sur un nœud **A** du plan réticulaire  $P_1$ , avec un angle d'incidence  $i$  par rapport au plan  $P_1$ , il est renvoyé par ce nœud selon les lois de la réflexion. Le plan réticulaire  $P_1$  se comporte donc comme un plan réflecteur. Il en est de même pour un rayon tombant sur le nœud **B** du plan réticulaire  $P_2$ . Mais le nœud **B** appartient aussi au plan réticulaire  $R_2$ . Il peut réfléchir les rayons lumineux selon une direction telle que le plan  $R_2$  soit la surface réfléchissante. C'est pourquoi on peut observer des rayons X diffractés dans plusieurs directions correspondant aux différents plans réticulaires de l'arrangement cristallin. L'intensité du rayon diffracté dans une direction donnée n'est importante que si le plan

réticulaire correspondant contient un grand nombre de nœuds susceptibles de renvoyer les rayons X.

Considérons maintenant les plans réticulaires d'une direction donnée, l'angle d'incidence par rapport à cette direction étant  $\theta$  voir schéma ci-dessous.



Nous observons les rayons X diffractés dans une direction faisant un angle  $2\theta$  avec le rayon incident, c'est-à-dire dans une direction correspondant à celle de la réflexion pour l'angle  $\theta$  et le plan considéré. Soit  $d$  la distance entre deux plans réticulaires parallèles. Les deux rayons lumineux  $S_1$  et  $S_2$  arrivant sur le cristal sont en phase (et ont le même  $\lambda$ ), mais à la sortie du cristal le rayon  $S_2$  a parcouru une distance plus grande que le rayon  $S_1$ . La différence de parcours est  $CB+BD$ . A la sortie du cristal les deux rayons  $S_1$  et  $S_2$  sont encore en phase à condition que la longueur du trajet supplémentaire de  $S_2$  soit égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde  $\lambda$  des rayons lumineux  $S_1$  et  $S_2$ . Ceci s'explique de façon géométrique par  $CB+BD = n\lambda$  or  $CB = BD = d \sin\theta$ , d'où la condition  $2d\sin\theta=n\lambda$ . (1). Si cette condition est réalisée, les deux rayons lumineux seront en phase à la sortie du cristal. La relation précédente porte le nom de Bragg, nom du savant qui l'a établie.

$\theta$ : angle que fait le rayon X incident avec le plan réticulaire qui se comporte comme un plan réfléchissant.

$n$  : nombre entier

$\lambda$ : longueur d'onde des rayons X utilisés.

Les rayons X peuvent être détectés à l'aide d'une chambre d'ionisation disposée dans la direction où l'on désire observer le phénomène. La relation (1) n'est vérifiée que pour certains angles  $\theta$  bien déterminés. Si le cristal est orienté de manière que l'angle  $\theta$  entre les rayons X incidents et l'un des plans réticulaires du cristal vérifie la relation de Bragg, alors on observe un courant d'ionisation d'intensité notable à l'aide de la chambre d'ionisation.

La connaissance de  $\theta$  et  $\lambda$  permet de déterminer la distance  $d$  entre les plans réticulaires qui se comportent, pour une position précise du cristal, comme plans réfléchissants.

En faisant tourner convenablement le cristal et le détecteur, on peut déterminer les distances  $d$  qui séparent chaque groupe de plans réticulaires parallèles. On en déduit aisément les angles que font entre eux les différents plans réticulaires, et, grâce à ces renseignements, on peut remonter à la géométrie du réseau cristallin.

### ***Remarque***

L'expérience de diffraction n'est possible que si l'on utilise des rayons X, c'est-à-dire des ondes de très faible longueur, du même ordre de grandeur que les distances inter-atomiques ou inter-ioniques dans les cristaux (de l'ordre de  $10 \text{ \AA}$ ). Ainsi, les rayons X pénètrent dans le cristal, condition essentielle au succès de l'expérience. Lorsqu'on utilise de la lumière visible, on n'obtient aucun résultat, car les rayons lumineux sont simplement renvoyés par la surface du cristal. Les distances inter atomiques étant beaucoup plus faibles que les longueurs d'onde de la lumière visible ( $\sim 5000 \text{ \AA}$ ), les rayons visibles voient la surface cristalline comme une surface continue et ne peuvent donc y pénétrer. C'est pourquoi cette expérience de diffraction des rayons X, imaginée par Von Laue, ne fut possible qu'après la découverte des rayons X.

### ***Condition sur la monocristallinité***

Un monocristal ne permet de déterminer la structure que si certaines conditions sont remplies.

Un monocristal doit avoir une taille optimale pour qu'il diffracte les rayons X. Le phénomène d'absorption limite la taille du cristal (plus le cristal est gros plus il absorbe les RX).

Par ailleurs plus un cristal est petit moins il diffracte (tâches faibles). La taille optimale est calculée selon la formule suivante :

$$T_{op} = 2/\mu$$

$\mu$ : coefficient d'absorption

Le cristal doit transmettre uniformément la couleur au polariseur avec des contours nets. Un cristal qui ne reflète pas la lumière polarisante peut ne pas diffracter à cause de sa grande absorbance. La forme du cristal importe peu si les conditions précitées ne sont pas satisfaites. Mais une fois que celles-ci sont satisfaites, il est préférable que le cristal ait une forme symétrique (sphérique ou parallélépipédique) à faces identifiables pour faciliter les corrections d'absorption.

## ***II.2. Diffraction des rayons X par la poudre***

Le mode opératoire consiste à déposer sur une lame la poudre cristallisée. Les rayons traversant cette matière subissent non seulement une diminution d'intensité mais aussi une déviation d'un angle  $\theta$  par rapport à la direction initiale. Dans ce cas plusieurs plans  $(h_1 k_1 l_1) \dots \dots \dots (h_n k_n l_n)$  sont notés. Au lieu d'obtenir une tâche on obtient une succession de tâches sous forme de cône.

### **Application de la méthode des poudres :**

Elle permet une identification de la substance solide. C'est une application essentielle étant donné que chaque substance a son propre spectre R X.

L'indexation des raies nous permet de déterminer la distance réticulaire connaissant  $\lambda$  et  $\theta$ .

A partir de  $d$  nous pouvons remonter aux  $h k l$  puis aux  $d$  calculés et observés.

L'affinement des paramètres de la maille élémentaire peut intervenir dans deux cas:

- \* soit le cristal présente des anomalies internes.
- \* soit la structure a été trouvée par diffraction sur monocristal.

Dans ce cas l'affinement servirait de méthode d'optimisation de l'incertitude sur les paramètres.

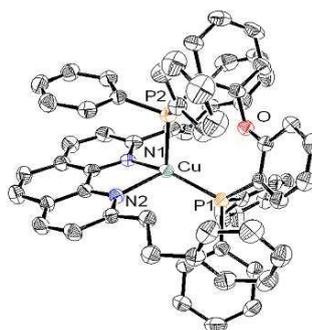
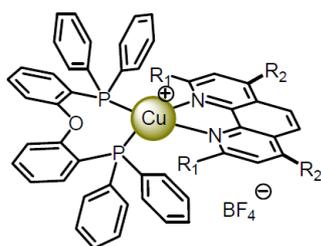
SELXL-97 est un programme qui permet d'affiner ces paramètres c'est-à-dire à partir des  $a, b, c, \alpha, \beta$  et  $\gamma$  on trouve  $a', b', c', \alpha', \beta'$  et  $\gamma'$  avec une faible incertitude.

L'étude des données cristallographiques en utilisant la diffraction des rayons X permet de déterminer la structure du composé avec une bonne précision. [82]

### **Quelques applications de diffraction des rayons X :**

La détermination de structure microscopique des phyllosilicates qui sont pour la plupart des aluminosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium) et les zéolites, qui sont le constituant de la bentonite naturelle du Wyoming (MX80). [90]

Les analyses cristallographiques par diffraction des Rayon-X montrent que le cristal du complexe  $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{NN})][\text{BF}_4]$  appartient au système monoclinique, avec un groupe d'espace  $P2_1/n$  et  $a = 13,204(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 24,218(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 18,962(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 5985,55(16) \text{ \AA}^3$  et  $Z = 4$ .



**Figure 30:** Représentation ORTEP de la partie cationique du complexe du cuivre(I) de type  $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{NN})][\text{BF}_4]$ . Les atomes d'hydrogène sont exclus par souci de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées avec une probabilité de 50% de densité électronique. [91]

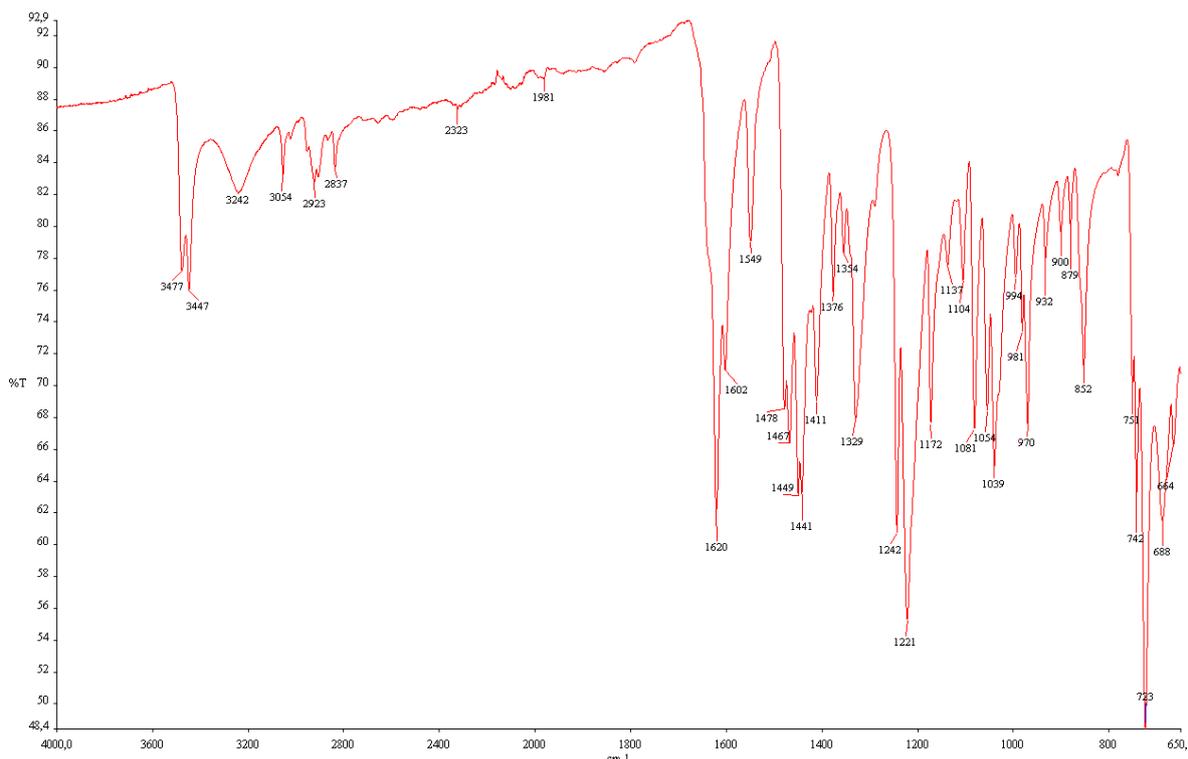
Les études de l'interaction entre les minéraux argileux et les composés organiques ont été menées depuis le début de XX siècle. La recherche de l'intercalation de molécules organiques dans l'espace interfoliaire des minéraux a commencé dans les années 1920, après l'introduction de la diffraction des rayons X en 1913. [92]

### III. Complexe de Cuivre

#### III.1. Synthèse du complexe de cuivre (II)

On mélange 2 mmole d'o-vanilline (0.304g) dissoute dans 15 ml de méthanol et on ajoute 1 mmole de 1-3-diaminopropan-2-ol (0.090g) dissoute dans 10 ml de méthanol, on laisse le mélange sous agitation pendant 30 min. Après on lui ajoute 1 mmol d'acétate de cuivre (0,200 g), un excès de triéthylèneamine et environ 40 ml de méthanol et on laisse le mélange sous reflux pendant 3 heures. Après refroidissement on effectue la filtration sous vide, on obtient un précipité vert avec un rendement ( $R=82\%$ ).

Le précipité est soluble dans le dichlorométhane et dans le diméthyl-formamide, il est partiellement soluble dans l'éthanol et l'acétonitrile. L'évaporation lente de la solution de DMF avec le complexe a permis d'obtenir des cristaux de bonnes qualités. En plus de la diffraction des RX le complexe a été caractérisé par l'infrarouge et l'analyse élémentaire.



**Figure 31** : spectre IR du complexe de cuivre

- ✓ La bande d'azométhine  $C=N$  apparaît vers  $1620\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du complexe  $CuL$ , et dans le spectre de ligand vers  $1633\text{ cm}^{-1}$ . Cette différence montre bien que ce groupement entre dans la coordination avec le métal  $Cu$ .
- ✓ La bande de vibration d'élongation de  $C-O$  phénolique a été observée à  $1337\text{ cm}^{-1}$  dans le ligand libre. Dans le spectre du complexe cette bande apparaît à une plus basse fréquence  $1221\text{ cm}^{-1}$ , confirmant la participation du groupe phénolique dans la formation du complexe. [86,87]

**Tableau 3**: les bandes caractéristiques de complexe  $CuL$

Les bandes	Ligand L	Complexe $CuL$
O-H	3500-3300	3477-3447
C-H aromatique	3050-3000	3054
$C=N$ azométhine	1633	1620
C-N	1472	1441
$C=C$ aromatique	1524	1549
C-O	1337	1221

**Analyse élémentaire:**  $C_{19}H_{22}CuN_2O_6$

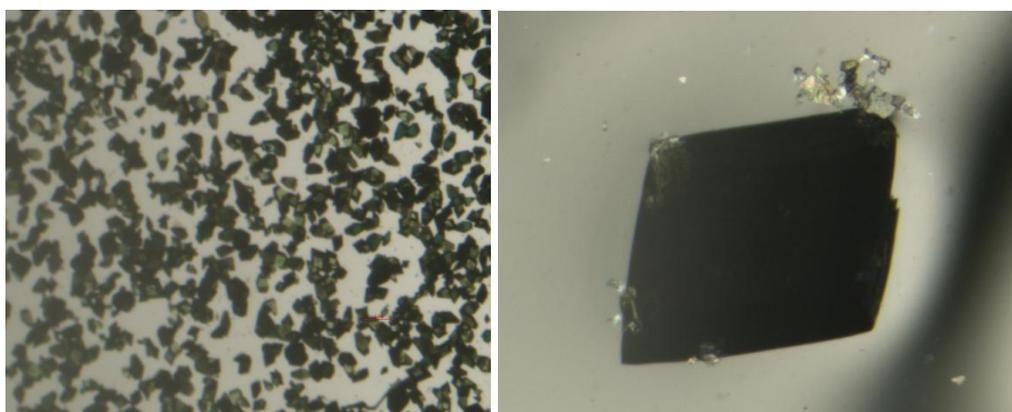
**Tableau 4:** analyse élémentaire théorique et expérimentale

	<b>Théorique</b>	<b>Expérimentale</b>
<b>C (%)</b>	52,11	51,96
<b>H (%)</b>	5,06	5,16
<b>N (%)</b>	6,40	6,33

### III.2. Etude cristallographique

#### 2.1. Enregistrement des intensités

Le cristal a été maintenu dans la solution mère jusqu'au moment de la collecte où il a été plongé dans l'huile. L'enregistrement des données a été réalisé à 100 K sur un diffractomètre Oxford diffraction Gemini équipé d'un dispositif de refroidissement cryosystème, utilisant la radiation  $K\alpha$  du Cuivre ( $\lambda = 1,54180$ ) dans un domaine angulaire en  $\theta$  allant de 4 à 61°. Le monocristal en question est vert sous forme de block (voir **figure 32**) de dimension 0,15x 0,20x 0,20 mm. Le facteur de fusion R (int) est de 0,019. La détermination de la maille a été faite sur 1366 réflexions enregistrées dans le domaine ( $h$  : -11 à 11,  $k$  : -8 à 8 et  $l$  : -25 à 25). 1346 réflexions avec  $I > 3.0 \sigma(I)$  sont utilisées pour la résolution structurale. Les données cristallographiques sont représentées dans le **tableau 5**.



**Figure 32** : à gauche : vue générale des cristaux du complexe LCu. A droite : le monocristal choisi pour la collecte du complexe LCu.

#### 2.2 Résolution et affinement de la structure

L'ensemble des données de diffraction de ce complexe ont été traitées, à l'aide du programme WinGX [93], dans le groupe d'espace Pnam du système orthorhombique avec les paramètres de maille indiqués dans le **tableau 5**. Le modèle structurale du composé a été proposé à l'aide de la méthode directe par le programme SIR92 [94]. L'affinement final du

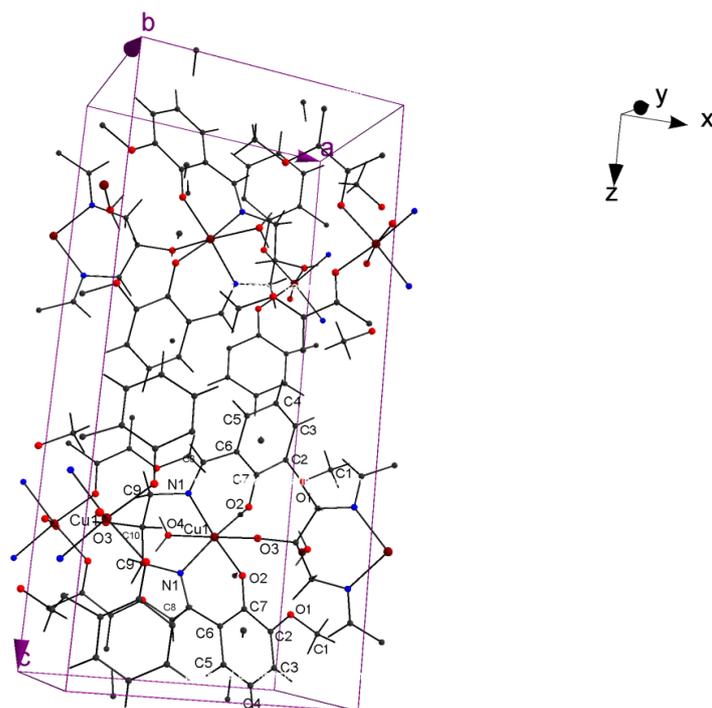
modèle structurale a été effectué au moyen du programme Cristal [95]. Ce dernier a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré  $R = 0,033$  et pondéré  $RW = 0,0401$  avec une estimation de la variance (goodness) de 1,026. Sachant que :  $^aR = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|$ .  $^bWR_2 = [\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$ .

**Tableau 5** : Données cristallographiques du complexe de cuivre.

Formule	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> Cu <sub>1</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Système cristallin	orthorhombique
Mw g	437,94
Groupe d'espace	P n a m
a, Å	10,6048(2)
b, Å	7,2672(2)
c, Å	22,8102(3)
α, deg	90
β, deg	90
γ, deg	90
V, Å <sup>3</sup>	1757,91(5)
Z	4
F000	908
ρ <sub>cal</sub> gcm <sup>-3</sup>	1,65
λ, Å	1,54180
T, K	100
μ (CuKα) mm <sup>-1</sup>	2.130 mm <sup>-1</sup>
R <sup>a</sup> obs, all	0,0334 ; 0,0337
WR <sup>b</sup> obs, all	0,0401 ; 0,0401

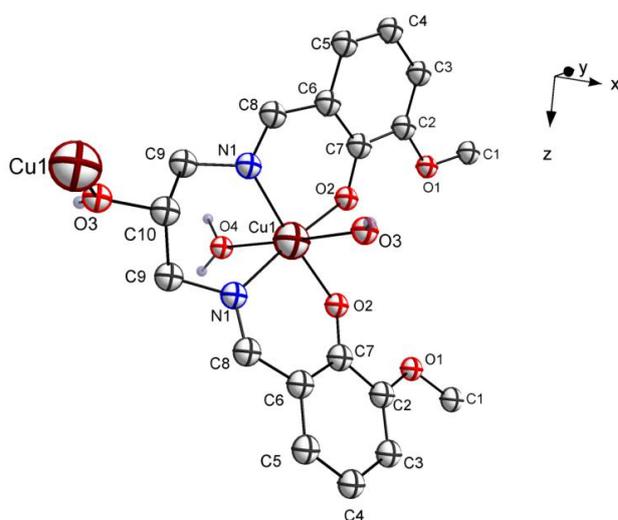
$$^aR = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|. \quad ^bWR_2 = [\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2}.$$

La maille élémentaire du composé L1Cu contient quatre doubles unités asymétriques dont l'empilement suivant les trois directions conduit à une structure tridimensionnelle riche en liaisons hydrogène (voir **figure 33**)



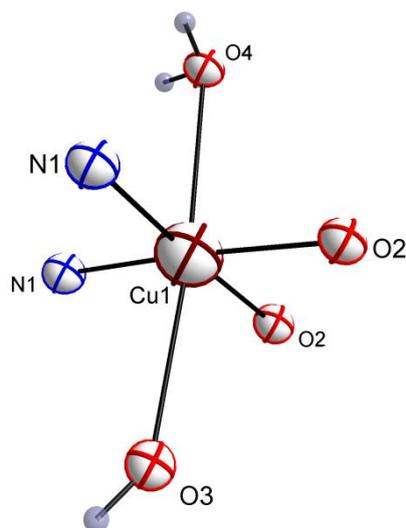
**Figure 33 :** Représentation Diamond de la maille élémentaire du complexe de cuivre

La figure 34 représente un diagramme Diamond d'une double unité asymétrique du complexe LCu avec numérotation des atomes tout en représentant les axes x, y et z. Les distances inter-atomiques ainsi que les angles de valence sont rassemblés dans les **tableaux 9** et **10**. Dans ce composé, le centre métallique  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ( $d^9$ ) est entouré de six atomes ce qui donne lieu à une géométrie octaédrique.



**Figure 34:** Vue générale d'une entité du complexe de cuivre. Les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté.

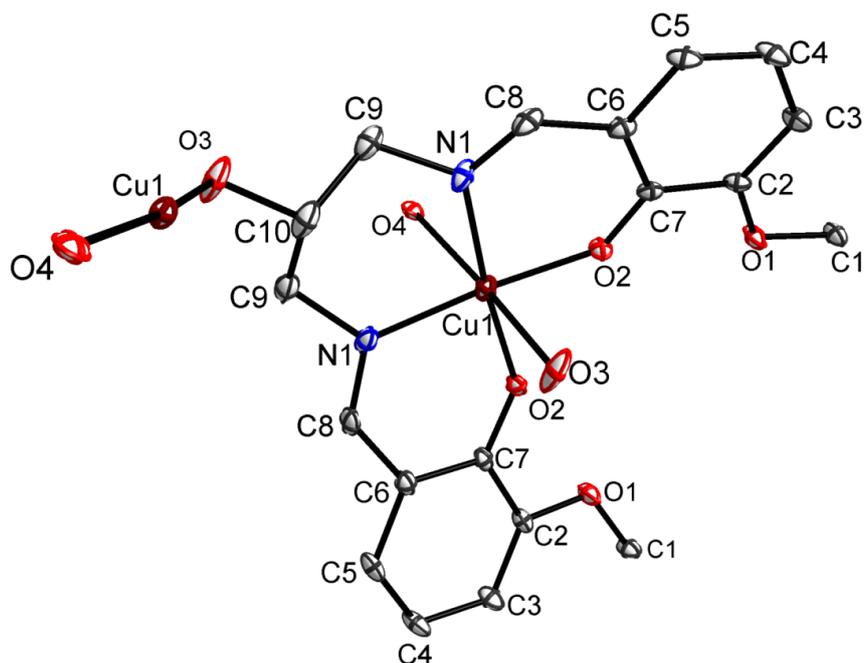
Les liaisons équatoriales Cu1-N1 et Cu1-O2 égale respectivement à 2,014(2) et 1,954(2) sont nettement plus courtes que les liaisons apicales Cu1-O3 et Cu1-O4 égale respectivement à 2,572(2) et 2,71(3) Å. Les angles de chélation observés autour du centre métallique s'éloignent un peu de 90°, leurs valeurs s'échelonnent de 85,69(5)° à 95,31(4)°. L'angle O3Cu1O4 dévie un peu de 180° sa valeur est de 174,93(5)°. Ces valeurs des longueurs de liaisons et des angles de valence autour du cuivre indiquent qu'il possède une géométrie pseudo octaédrique. Les quatre atomes du plan équatorial sont coplanaires par raison de symétrie avec un angle dièdre presque nul. L'ion cuivrique se trouve quasiment dans le plan équatorial, à une distance de 0,0198 Å. La distance N1-O2 (passant par Cu1) est égale 3,964(2) Å. L'allongement notable selon l'axe O(3)...O(4) égale à 5,280(3) Å peut être attribué à un effet Jahn-Teller.



**Figure 35:** Représentation Diamond de la coordination du centre métallique (Cu1) dans le complexe LCu.

Mis à part les atomes d'hydrogène tous les autres atomes ont été affinés anisotropiquement.

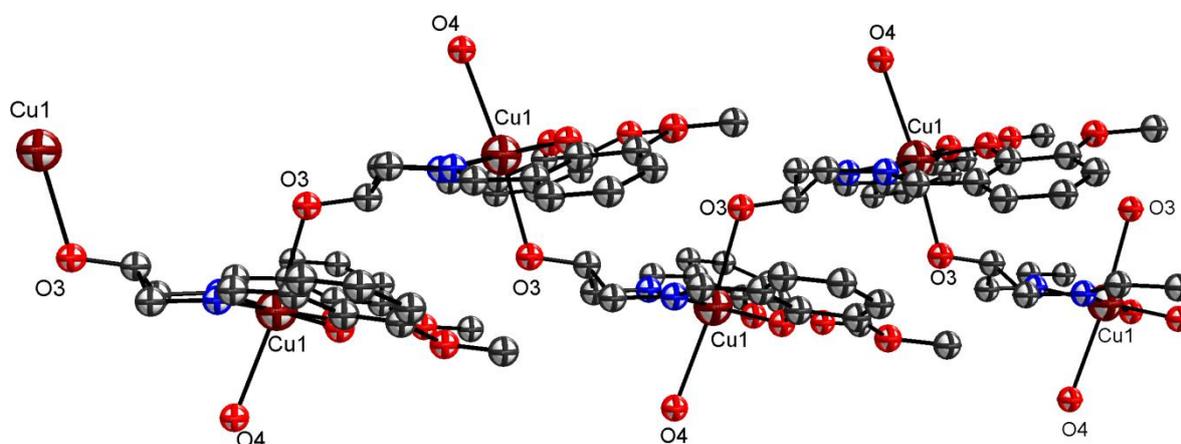
Aucun désordre n'a été observé au sein de l'unité asymétrique, d'où l'occupation de tous les atomes est à 100%. (Voir **figure 36**).



**Figure 36:** Représentation DIAMOND d'une double unité asymétrique du complexe de Cuivre. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées à 30% et les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté

Ce matériau se présente sous forme d'une chaîne monodimensionnelle en zigzag. L'ion cuivrique de chaque unité asymétrique est lié à l'unité adjacente à travers l'atome d'oxygène de l'alcool aliphatique appartenant à la diamine pour former une chaîne linéaire (voir **figure 37**). La distance entre deux atomes de cuivre successifs d Cu-Cu = 6,4827 (4) Å.

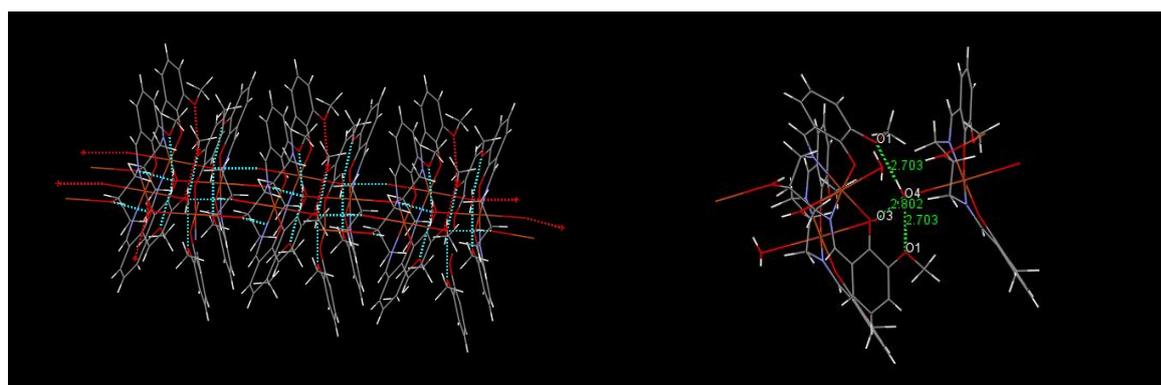
Dans ce polymère, le pont moléculaire suffisamment grand ne semble pas favoriser les interactions magnétiques entre deux centres cuivriques successifs.



**Figure 37:** Représentation DIAMOND d'un fragment de la chaîne du complexe de Cuivre.

L'empilement cristallin se présente sous forme de chaînes monodimensionnelles disposées parallèlement à l'axe a. Un fragment de la structure cristalline est illustré sur la **figure 38**. Chaque chaîne est constituée par les entités de cuivre précédemment décrites associées au travers de liaisons hydrogène établies entre unités asymétriques voisines qui viennent s'ajouter aux liaisons datives formant eux aussi des chaînes monodimensionnelles.

Ces liaisons interviennent entre l'atome d'oxygène de la molécule d'eau O4 et l'atome d'oxygène méthoxy O1 à travers H4, l'atome d'oxygène de l'alcool O3 et l'atome d'oxygène de l'eau O4 à travers H3. Les distances entre donneur D et accepteur A (D-A), l'atome d'hydrogène et l'accepteur A (H...A) ainsi que les angles D-H...A sont rassemblés dans le **tableau 5**.



**Figure 38:** à gauche : Représentation Mercury de l'empilement cristallin au sein du complexe de cuivre suivant la direction de a. à droite : Représentation Mercury des liaisons hydrogène du complexe de cuivre.

**Tableau 6:** Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène au sein du complexe de cuivre.

Interaction	Partenaires	H...A(Å)	D-A(Å)	D-H...A(°)
	O4H4...O1	1,97	2,703	151,08
	O3H3...O4	2,044	2,802	154,36

**Tableau 7 :** Positions atomiques ( $10^4$ ) et facteurs d'agitation thermique ( $\text{Å}^2 10^3$ )

Label	x	y	z	$U_{\text{iso/equiv}}$	Occupancy
Cu1	0.56591(3)	0.49339(4)	0.7500	0.0153	1.0000
C1	1.03190(16)	0.3890(3)	0.60769(7)	0.0219	1.0000
C2	0.81600(17)	0.4834(2)	0.60542(8)	0.0180	1.0000

C3	0.82482(18)	0.5388(3)	0.54773(9)	0.0239	1.0000
C4	0.71977(19)	0.6112(3)	0.51857(8)	0.0284	1.0000
C5	0.60848(18)	0.6269(3)	0.54795(8)	0.0264	1.0000
C6	0.59709(17)	0.5736(2)	0.60746(8)	0.0204	1.0000
C7	0.70170(18)	0.5014(2)	0.63818(8)	0.0165	1.0000
C8	0.47385(17)	0.5804(3)	0.63262(8)	0.0239	1.0000
C9	0.30291(18)	0.5359(3)	0.69472(10)	0.0302	1.0000
C10	0.2652(3)	0.6378(5)	.750000(7)	0.0368	1.0000
N1	0.44096(13)	0.5406(2)	0.68524(8)	0.0230	1.0000
O1	0.91327(11)	0.40563(18)	0.63613(5)	0.0225	1.0000
O2	0.69867(11)	0.44623(16)	0.69250(5)	0.0160	1.0000
O3	0.13164(17)	0.6659(3)	.750000(7)	0.0386	1.0000
O4	0.47481(16)	0.1445(3)	.750000(10)	0.0213	1.0000
H13	1.08957(16)	0.3309(3)	0.63444(7)	0.0296	1.0000
H12	1.06579(16)	0.5102(3)	0.59718(7)	0.0304	1.0000
H11	1.02594(16)	0.3106(3)	0.57253(7)	0.0302	1.0000
H31	0.90093(18)	0.5264(3)	0.52805(9)	0.0270	1.0000
H41	0.72659(19)	0.6475(3)	0.47947(8)	0.0327	1.0000
H51	0.53672(18)	0.6732(3)	0.52912(8)	0.0293	1.0000
H101	0.3090(3)	0.7585(5)	.750000(7)	0.0433	1.0000
H3	0.10784(17)	0.5590(3)	.750000(7)	0.0559	1.0000
H4	0.43331(16)	0.1453(3)	.720407(10)	0.0314	1.0000
H92	0.27726(18)	0.4055(3)	0.69993(10)	0.0359	1.0000
H91	0.25798(18)	0.5908(3)	0.66070(10)	0.0361	1.0000
H81	0.40915(17)	0.6191(3)	0.60785(8)	0.0280	1.0000

**Tableau 8 : Facteurs d'agitation thermique anisotrope ( $\text{\AA}^2 10^3$ )**

Label	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cu1	0.0109(3)	0.0170(3)	0.0180(3)	0.0000	0.0000	0.00160(12)
C1	0.0209(9)	0.0277(10)	0.0172(8)	0.0022(7)	0.0032(7)	0.0062(8)
C2	0.0215(10)	0.0179(9)	0.0147(9)	-0.0008(6)	-0.0051(7)	0.0033(7)
C3	0.0284(11)	0.0273(9)	0.0160(8)	-0.0007(8)	0.0010(8)	0.0050(8)
C4	0.0372(12)	0.0338(10)	0.0142(8)	0.0046(8)	-0.0047(8)	0.0078(9)
C5	0.0295(10)	0.0296(10)	0.0201(9)	0.0047(8)	-0.0101(8)	0.0059(8)
C6	0.0213(9)	0.0184(9)	0.0216(9)	0.0027(7)	-0.0054(7)	0.0003(8)
C7	0.0196(9)	0.0136(8)	0.0161(9)	-0.0009(6)	-0.0044(7)	-0.0011(7)
C8	0.0186(9)	0.0223(10)	0.0309(10)	0.0104(8)	-0.0098(8)	0.0004(7)

C9	0.0182(10)	0.0303(10)	0.0421(12)	0.0083(9)	-0.0053(8)	-0.0010(8)
C10	0.0160(13)	0.0431(17)	0.0512(17)	0.0000	0.0000	0.0013(13)
N1	0.0143(8)	0.0220(8)	0.0327(10)	0.0090(7)	-0.0024(6)	-0.0003(6)
O1	0.0173(6)	0.0370(8)	0.0130(6)	0.0035(5)	0.0009(5)	0.0081(6)
O2	0.0155(6)	0.0182(6)	0.0143(6)	0.0037(5)	-0.0011(4)	0.0024(5)
O3	0.0115(9)	0.0358(12)	0.0683(14)	0.0000	0.0000	0.0018(8)
O4	0.0237(9)	0.0303(9)	0.0098(7)	0.0000	0.0000	-0.0062(8)

**Tableau 9 : Distances interatomiques du complexe de cuivre.**

Cu1	N1	2.0139(16)Å		Cu1	N1	2.0139(16)Å
Cu1	O2	1.9545(11)Å		Cu1	O2	1.9545(11)Å
Cu1	O3	2.572(2)Å		C1	O1	1.421(2)Å
C1	H13	0.961Å		C1	H12	0.981Å
C1	H11	0.986Å		C2	C3	1.379(3)Å
C2	C7	1.430(3)Å		C2	O1	1.369(2)Å
C3	C4	1.400(3)Å		C3	H31	0.928Å
C4	C5	1.362(3)Å		C4	H41	0.933Å
C5	C6	1.417(3)Å		C5	H51	0.937Å
C6	C7	1.413(3)Å		C6	C8	1.428(3)Å
C7	O2	1.303(2)Å		C8	N1	1.283(3)Å
C8	H81	0.932Å		C9	C10	1.516(3)Å
C9	N1	1.480(2)Å		C9	H92	0.993Å
C9	H91	0.994Å		C10	O3	1.431(3)Å
C10	H101	0.992Å		O3	H3	0.817Å
O4	H4	0.806Å		O4	H4	0.806Å

**Tableau 10 : Liste des angles de liaison du complexe de cuivre**

N1	Cu1	N1	94.37(9)°		N1	Cu1	O2	90.66(6)°
N1	Cu1	O2	174.93(5)°		N1	Cu1	O2	174.93(5)°
N1	Cu1	O2	90.66(6)°		O2	Cu1	O2	84.30(7)°
N1	Cu1	O3	90.82(6)°		N1	Cu1	O3	90.82(6)°
O2	Cu1	O3	88.49(5)°		O2	Cu1	O3	88.49(5)°
O1	C1	H13	108.115°		O1	C1	H12	111.080°
H13	C1	H12	108.426°		O1	C1	H11	111.344°
H13	C1	H11	107.677°		H12	C1	H11	110.070°
C3	C2	C7	121.95(17)°		C3	C2	O1	123.89(17)°
C7	C2	O1	114.15(16)°		C2	C3	C4	120.59(18)°

C2	C3	H31	119.477°		C4	C3	H31	119.924°
C3	C4	C5	119.16(17)°		C3	C4	H41	119.909°
C5	C4	H41	120.931°		C4	C5	C6	121.50(17)°
C4	C5	H51	120.568°		C6	C5	H51	117.934°
C5	C6	C7	120.64(17)°		C5	C6	C8	116.98(17)°
C7	C6	C8	122.13(17)°		C2	C7	C6	116.13(17)°
C2	C7	O2	119.32(16)°		C6	C7	O2	124.51(17)°
C6	C8	N1	128.10(17)°		C6	C8	H81	116.122°
N1	C8	H81	115.782°		C10	C9	N1	111.76(19)°
C10	C9	H92	107.114°		N1	C9	H92	108.112°
C10	C9	H91	109.051°		N1	C9	H91	110.519°
H92	C9	H91	110.223°		C9	C10	C9	112.6(3)°
C9	C10	O3	109.31(15)°		C9	C10	O3	109.31(15)°
C9	C10	H101	107.978°		C9	C10	H101	107.978°
O3	C10	H101	109.656°		Cu1	N1	C8	123.08(13)°
Cu1	N1	C9	122.66(14)°		C8	N1	C9	114.25(17)°
C1	O1	C2	117.96(14)°		Cu1	O2	C7	127.02(11)°
Cu1	O3	C10	113.94(18)°		Cu1	O3	H3	146.281°
C10	O3	H3	99.777°		H4	O4	H4	113.796°

## Reference bibliographique

- [1] M. Proetto, W.Liu , A.Hagenbach , U.Abram , R.Gust; *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2012, 53, 168-175.
- [2] M. Nath; P Kumar Saini; A.Kumar; *Journal of Organometallic Chemistry*. 2010, 695, 1353–1362.
- [3] Mohammed Qasim Mohammed; *Journal of Basrah Researches (Sciences)*. 2011,37 , 116-130.
- [4] K.C. Emregul, R.Kurtaran, O. Atakol ; *Corrosion Science*. 2003,45 , 2803–2817.
- [5] Dr. Tariq Mahmud. *Synthesis And Characterization Of The Amino Acid Schiff Bases And Their Complexes With Copper(II)*. School Of Chemistry, The University Of Manchester.UK
- [6] P. Pfeiffer, E Breith, E. Lubbe et T.Tsumaki, *Ann. Chem. Pharm.*, 1933 ,503, 84.
- [7] P. Pfeiffer, et H. Pfitzinger, *J. prakt. Ann. Chem. Pharm.*, 1936,145, 243.
- [8] P. Pfeiffer, T. Hesse, H. Pfitzinger, W. Scholl et H. Thielert, *J. prakt. Ann. Chem. Pharm.* 1937, 149, 217.
- [9] M. H. Habibi, M. Montazerzohori, K. Barati, R. W. Harrington, W. Clegg, J-H. Choi,*Analytical Sciences. The Japan Society for Analytical Chemistry*. 2007, 23, 117.
- [10] A. M. Atria, Y. Moreno, E. Spodine, M. T. Garland, R. Baggio, *Inorg. Chim. Acta*. 2002,1 , 335.
- [11] C. J. Sanders, P. N. O'Shaughnessy, P. Scott, *Polyhedron*. 2003, 22, 1617.
- [12] B. Ji, X. Wang, X. Han, G. Qu. *Analytical Sciences. The Japan Society for Analytical Chemistry*. 2007, 23, 93.
- [13] G. Novitchi, S. Shova, A. Caneschi, J-P. Costes, M. Gdaniec, N. Stanica. *Dalton Trans*. 2004, 1194.
- [14] O. Margeat, P. G. Lacroix, J-P. Costes, B. Donnadieu, C. Lepetit. *Inorg. Chem*. 2004, 43,15.
- [15] C. T. Zeyrek, A. Elmali, Y. Elerman, *J. Mol. Struct*. 2005, 47, 740.
- [16] J-P. Costes, J-P. Laurent, P. Chabert, *Inorg. Chem*. 1997, 36, 656.
- [17] J-P. Costes, F. Dahan, J-P. Laurent, *Inorg. Chem*. 1994, 33, 2738.
- [18] S. Routier, J-L. Bernier, M.J. Waring, P. Colson, C. Houssier, C. Bailly. *J. Org. Chem*.1996, 61, 2326.
- [19] E. Lamour, S. Routier, J-L. Bernier, J-P. Catteau, C. Bailly, H. Vezin. *J. Am. Chem.Soc*. 1999, 121, 1862.

- [20] C. Bailly, V. Guerniou, E. Lamour, J-L. Bernier, F. Villain, H. Vezin. *Chem.Bio.Chem.* 2003, 1, 112.
- [21] DERAFA Wassila, thèse de magister Magister ; Université De Setif. 2011.
- [22] K. Butsch, T.Gunther, A.Klein, K.Stirnat, A.Berkessel, Jorg Neudorfl. *Inorganica. Chimica. Acta.* 2013, 394, 237–246.
- [23] K.C. Gupta, A.K. Sutar. *Reactive & Functional Polymers.* 2008, 68, 12–26,
- [24] F.Z. Chiboub Fellah , J-P.Costes, F.Dahan, C.Duhayon, G.Novitchi, J-P.Tuchagues, L.Vendier. *Inorganic Chemistry.* 2008, 47, 6444.
- [25] F.Z. Chiboub Fellah, J-P.Costes, C.Duhayon, J-C.Daran, J-P.Tuchagues. *Polyhedron.* 2010, 29, 2111–2119.
- [26] S. Sarkar, S.Biswas, K.Dey. *Spectrochimica.Acta.Part A.* 2008, 71, 1555–1561
- [27] S. Sain, R.Saha , G.Mostafa, M.Fleck, D.Bandyopadhyay. *Polyhedron .* 2012,31, 82–88
- [28] M. Layek, M.Ghosh, S.Sain, M.Fleck, P.Muthiah,S.Jennifer. *Journal of Molecular Structure* 2013, 1036, 422–426.
- [29] Kasumov V T, Ozalp-Yaman S, Tas E; *Spectrochim. Acta A ,* 2005, 62, 716-720.
- [30] Frausto da Silva J, Williams R (1991) *The Biological Chemistry of the Elements*, Clarendon Press, Oxford.
- [31] Kaim W, Schwederski B; *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*; Wiley, NewYork, 1996.
- [32 ] J.C.-Bunzli ; cours ; Laboratoire de chimie supramoléculaire des lanthanides, BCH 1402 CH-1015 Lausanne.
- [33] S. F. A. Kettle ; *Physico-chimie inorganique, une approche basée sur la chimie de coordination*, traduction française, De Boeck Université, Paris, 1999.
- [34] D.F. Shriver et P.W. Atkins ; *Chimie inorganique*, Traduction française, De Boeck Université, Paris, 2001.
- [35] P. H. Walton; *Beginning Group Theory for Chemistry, Workbooks in Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [36] R. J. Lancashire, *Nickel Chemistry*, University of the West Indies,2006. p: 1-7.
- [37] M. Fay, S. Wilbur, H. Abadin, L. Ingerman, S. G. Swarts, S. Research, *Toxicological Profile for Nickel.* Ed, U.S. 2005. p: 1-185.
- [38] R. J. Lancashire, *Nickel Chemistry*, University of the West Indies, 2006. p: 1-7.
- [39] M. Fay, S. Wilbur, H. Abadin, L. Ingerman, S. G. Swarts, S. Research, *Toxicological Profile for Nickel.* Ed, U.S. 2005. p: 1-185.

- [40] D. Ting, Nickel « public health goals for chemicals in drinking water». Ed, Office of Environmental Health Hazard Assessment California Environmental Protection Agency, Pesticide and Environmental Toxicology Section; 2001. p: 04.
- [41] C. Tamponnet, M. Gonse, FICHE RADIONUCLÉIDE « nickel63 et environnement ». Ed, IRSN, 2002, p : 02
- [42] K. C. Skyrianou, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, D. P. Kessissoglou, G. Psomas, J. Inorg. Biochem, 2011, 105, 63–74.
- [43] [ B. Wang, Z. Yang, M. Lü, J. Hai, Q. Wang, Z. Chen, J. Organomet. Chem., 2009, 694, 4069.
- [44] A. Khandar, S. Hosseini-Yazdi, M. Khatamian, S. Zareini, Polyhedron. 2010, 29, 995.
- [45] R. prunet, D. Bourdinet D. PrevotEAU. Structure de la matiere, Chimie inorganique. Sciences et technologies de laboratoire. Edition 1996.
- [46]. F. Z. Chiboub Fellah, thèse de doctorat ; Université de Tlemcen ; Algerie, 2008.
- [47] M. Hakimi, A. Nezhadali, A. Naemi, E-Journal of Chemistry. 2008, 5, 551-556.
- [48] W. C. Vosburg, G. R. Cooper, J.Am. Chem. Soc. 1941, 63, 437.
- [49] Laurent MUGHERLI : Microarrays fonctionnels de gouttes de la synthèse chimique combinatoire au criblage de molécules bioactives. Université Joseph Fourier
- [50] Karaouzene Gherbi Faïza Khadidja ; thèse de magister ; Université de Tlemcen, 2012
- [51] T. Rosu, E.Pahontu, D-C.Ilies, R.Georgescu, M.Mocanu, M.Leabu, S.Shova, A.Gulea. European Journal of Medicinal Chemistry 2012, 53, 380-389
- [52] Muhammad Aqeel Ashraf, Karamat Mahmood, Abdul Wajid ; 2011 International Conference on Chemistry and Chemical Process IPCBEE vol.10, 2011.
- [53] M.S. Ray, R.Bhattacharya, S.Chaudhuri, L.Righi, G.Bocelli, G.Mukhopadhyay, A.Ghosh/ Polyhedron. 2003, 22, 617-624
- [54] J.-P. Costes, M.L Fernandez-Garcia; Inorganica Chimica Acta. 1995, 237, 57-63
- [55] Z.A. Taha, A.M.Ajlouni, W.Al Momani, A.A. Al-Ghzawi. Spectrochimica Acta Part A. 2011, 81, 570-577.
- [56] Mokhles M. Abd-Elzaher J. Chin. Chem. Soc., 2001, 48,564-568
- [57] S. Sarkar, S.Biswas, M.Liao, T.Kar, Y.Aydogdue, F.Dagdelen, G.Mostafa. Polyhedron. 2008, 27, 3359–3370.
- [58] S.Kumar, D.Nath Dath, P.V.Saxena, J.of Scientific and Industrial Reserch, 68, 2009,187.
- [59] A.Nishinaga, T. Yamada, H.Fujisawa, K.Ishizaki, J.Mol Catal. 1988, 48, 249-64.
- [60] H.Chakraborty, N.Paul, M.L.Rahman, Trans Met Chem. (Lond). 1994, 19, 524-526.
- [61] Y. Ma, Y. Fan, D.Y. Wang, Chem. Abstr. 2005, 143, 3996.

- [62] G. Leniec, S.M. Kaczmarek, J. Typek, B. Kolodziej, E. Grech, W. Schilf. *Solid State Sciences*. 2007, 9, 267-273
- [63] F.M. Morad, M.M.EL.ajaily, S. Ben Gweirif, *Journal of Science and Its Applications*. 2007, 1, 72-78.
- [64] A. A. OSOWOLE, *E-Journal of Chemistry*. 2007, 5, 130-135
- [65] A. M. Hamil, K.M. Khalifa, A. L-Houni, M.M. El-ajaily, *RASAYAN J.Chem*. 2009, 2, 261-266
- [66] F.A. Abdlseed1, M.M. El-ajaily, *International Journal of PharmTech Research*. 2009, 1, 1097-1103.
- [67] S.R. Yaul, A.R. Yaul, G.B. Pethe, A.S. Aswar, *American-Eurasian Journal of Scientific Research*. 2009, 4, 229-234.
- [68] X. Zhang, F.X. Llabres i Xamena, A. Corma, *Journal of Catalysis*, 2009, 265, 155–160.
- [69] R . Kumar, R. Singh, *Turk, J .Chem*, 2006, 30, 77.
- [70] G. Kumar, D.kumar, c. p. Singh, A. Kumar,V, B . Rana , J . *Serb. Chem. Soc.*2010, 75, 629-637.
- [71] V. M. Nikitina, O. Jezierska, *Inorganic Chemistry Communications*, 2009, 12, 101–104.
- [72] Mehdi Bayat, Sadegh Salehzadeh, Gernot Frenking, *Journal of Organometallic Chemistry* 2012, 697, 74-79.
- [73] S.A. Abdel-Latif, H.B. Hassib, Y.M. Issa, *Spectrochimica Acta Part A*, 2007, 67, 950–957.
- [74] K.C. Emregul, R.Kurtaran, O.Atakol. *Corrosion Science*. 2003, 45, 2803–2817.
- [75] M. Amirnasr, F.Fadaee, K.Mereiter . *Inorganica Chimica Acta*. 2011, 371, 6–12.
- [76] A.A.A. Abou-Hussein, W. Linert / *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012, 95, 596–609.
- [77] Boyce, B.Clarke, D.Cunningham, J.F. Gallagher, T.Higgins. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1995, 498, 241-250.
- [78] C. Maxim, T.D. Pasatoiu, V. Ch. Kravtsov, S.Shova, C.A. Muryn. *Inorganica Chimica Acta*. 2008,361, 3903–3911
- [79] H.C. Sampath Kumar, B. Ramachandra Bhat B.J. Rudresha, R. Ravindra, Reji Philip. *Chemical Physics Letters*. 2010, 494, 95–99.
- [80] K.C. Gupta, A.K. Sutar . *Coordination Chemistry Reviews*. 2008, 252, 1420–1450
- [81] D. R. BROWNING. *Methodes Spectroscopiques*. Masson. Paris. 1974.
- [82] Mayoro Diop; thèse de doctorat; Universite Cheikh Anta Diop; Senegal. 2004

- [83] T. D. Pasatoiu, J-P. Sutter, A.M. Madalan, F. Z.Chiboub Fellah,Carine Duhayon, and M.Andruh. *Inorg. Chem.* 2011, 50, 5890–5898
- [84] C.H.Lin, *synthesis reactivity inorganic, metal-organic chemistry.*1993,23,1097.
- [85] A.Kalawole and K.S.Patel, *journal of the chemistry society Dalton transactions.* 1991, 1241.
- [86] H.Temel and M.Sekerci, *synthesis reactivity inorganic, metal-organic chemistry.* 2001, 31, 849-857.
- [87] N.Turan and M.sekerci, Master thesis. University of Firat Elazig, Turkey, 2003.
- [88] Z.H.Chosan and H.Perver, *synthesis reactivity inorganic, metal-organic chemistry.* 1993, 23, 1061.
- [89] N.Turan and M.sekerci, XVII, National Chemistry Congress, Istanbul, Turkey, 2003, 237.
- [90] B.Rotenberg ; thèse de doctorat, université de Paris 6. France. 2007.
- [91] O.MOUDAM ; thèse de doctorat, L'université Paul Sabatier De Toulouse, France. 2007.
- [92] D. Merinska, Z. Malac, M. Pospisil, Z. Weiss, M. Chmielova, P. Capkova, J. simonik, *Polymer/clay nanocomposites on MMT/ODTA intercalates, Comp Interf.* 2002, 9 ,529-540.
- [93] WINGX-1.63 IntegratedSystem of Windows Programs for theSolution, Refinement and Analysisof Single Crystal X-Ray Diffraction Data. Farrugia, L. J. *Appl. Crystallogr.* 1999, 32, 837–838.
- [94] SIR92-A program forcrystal structure solution. Altomare, A.;Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A. *J. Appl. Crystallogr.* 1993, 26, 343–350.
- [95] Betteridge, P. W.; Carruthers, J. R.; Cooper, R. I.; Prout, K.; Watkin, D. J. *J. Appl. Crystallogr.* 2003, 36, 1487.

## Liste des abréviations

IR : Spectroscopie d'absorption infra rouge.

RSE : résonance de spin électronique ou en anglais electron spin resonance (ESR)

UV-vis : Spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible

DRX : diffraction des rayons X

RMN : Résonance magnétique nucléaire

THF : tétrahydrofuran

DMF : diméthylformamide

DMSO : diméthylsulfoxyde

## Résumé

La condensation d'*o*-Vanilline avec 1,3-Diamino-2-propanol dans MeOH absolu dans un rapport molaire 2:1 a donné le ligand base Schiff (H<sub>2</sub>L). Cette base a été utilisée comme ligand tétradentaté pour coordonner les sels de nickel(II) et de cuivre(II) qui mènent aux complexes métalliques où le ratio du (métal – ligand) était 1:1. Tous les composés du nickel(II) et du cuivre(II) ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge. Analyse élémentaire et diffraction des rayons X ont été utilisées pour caractériser le complexe du cuivre(II).

**Mots –clé :** Base de Schiff ; Complexes de Nickel(II) et Cuivre (II) ; la cristallographie.

## Summary

The condensation of *O* - Vanillin with 1,3-Diamino-2-propanol in absolute MeOH in a molar ratio 2:1 gave the Schiff-bas ligand (H<sub>2</sub>L). This base was used as a ligand tétradentaté to coordinate nickel(II) and copper (II) which leads to the metal complex where the ratio of (metal - ligand) was 1:1. All the compounds of the nickel(II) and the copper(II) were characterized by infra-red spectroscopic. The elementary analyzes and the X-rays diffraction were used to characterize the copper(II) complex.

**Words - key:** Base of Schiff; Complexes of Nickel(II) and Cuivre (II); crystallography.

## ملخص :

تكتيف أوروتوفلين مع 1,3-ديأمينو-2-بروبانول في الميثانول النقي بالنسبة المولية 2:1 أعطى الليقان قاعدة شيف . تم استخدام هذه القاعدة كلقان رباعي الروابط من أجل ربط النيكل (II) و النحاس (II) التي تم بالنسبة المولية (معادن-لقان) 1:1.

تم تمييز جميع مركبات النيكل (II) بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء وقد تم تمييز معقدات النحاس (II) بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، والتحليل الجزيئي و الأشعة السينية.

**كلمات البحث :** قاعدة شيف , معقدات النيكل (II) و النحاس (II), علم التبلور