

REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEM

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement



MEMOIRE

En vue de l'obtention du

DIPLOME DE MAGISTER

Thème

**Synthèses et Caractérisations des Ligands,
Complexes de Zinc et Complexes de
Zinc-Alcalino-terreux**

Présenté par : Mr HENNI Abdelhak

Soutenu le 11/12/2013 devant le jury composé de :

Président	Mr BENGUELLA Belkacem	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen
Examineurs	Mr HAREK Yahia	Professeur	Université de Tlemcen
	Mr CHIBOUB FELLAH Abdelghani	Professeur	Université de Tlemcen
Rapporteur	M ^{me} GUELLIL-CHIBOUB FELLAH Fatima Zohra	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen

Année universitaire : 2013-2014

REMERCIEMENTS

Grâce à Dieu ce mémoire a été réalisé, Dieu merci pour le courage et la volonté sans lesquelles 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 BENGUELLA Belkacem**, 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 **Monsieur CHIBOUB FELLAH Abdelghani**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté de participer à ce jury.*

*De même je tiens à remercier **Monsieur HAREK Yahia**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté de participer à ce jury.*

*J'adresse mes vifs remerciements au laboratoire de **COSNA** à l'université de Tlemcen ainsi qu'au laboratoire de chimie de coordination de Toulouse France (France, **LCC**) pour leurs aides dans la caractérisation de nos produits.*

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.

Que mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Dédicaces

A mes chers parents

A mes chers frères

A tous mes amis et proches

A tous mes collègues

CHAPITRE I

Figure 1 : Synthèse des complexes bases de Schiff avec des ligands tétradentates

Figure 2 : schéma des ligands base de Schiff.

Figure 3 : Complexe de cuivre (II) avec ligand base de Schiff tétradentate.

Figure 4 : Ligand base de Schiff nommé 4'-4'-bis(thiophène)méthylène)dianiline.

Figure 5 : Structure d'une base de Schiff.

Figure 6 : Structures bases de Schiff symétriques.

Figure 7 : Structure des ligands salen.

Figure 8 : Structure du ligand hydrazone.

Figure 9 : Préparation d'une base de Schiff.

Figure 10 : Préparation des bases de Schiff symétriques.

Figure 11 : Exemple d'une base de Schiff monodentate..

Figure 12: Complexe de Pd à base de Schiff monodentate.

Figure 13 : Exemples de bases de Schiff bidentates [19].

Figure 14 : Exemple de base de Schiff bidentate NO donneurs.

Figure 15 : Exemple de Base de Schiff tridentate (ONO donneurs).

Figure 16 : Exemple de base de Schiff tridentate (NON donneurs).

Figure 17 : Exemple d'une base de Schiff tétradentate (NNOO donneurs).

Figure 18 : Exemple de base de Schiff tétradentate (NNNO donneurs).

Figure 19 : Exemple de base de Schiff pentadentate (N2O3 donneurs).

Figure 20 : Exemple de base de Schiff pentadentate (N3O2 donneurs).

Figure 21 : Exemple de base de Schiff hexadentate.

Figure 22 : Structure du ligand base de Schiff avec un métal M.

Figure 23 : Structure complexes de Co(II) et de Cu(II) avec des ligands bases de Schiff.

Figure 24 : Structure complexe de nickel à base de Schiff.

Figure 25 : Structure des complexes de Cr(III), Ti(II) et Pb(IV).

Figure 26 : Etapes de synthèse de la base de Schiff nommée : ((E)-N-(1-(5-chloro-2-hydroxy-4-methylphenyl) ethylidene)-4-nitrobenzohydrazide).

Figure 27 : Structure du complexe d'or.

Figure 28 : Schéma réactionnel de la synthèse du ligand.

Figure 29 : Structure du ligand base de Schiff à chaîne linéaire.

Figure 30 : Moments magnétique d'un matériau para magnétique en présence d'un champ magnétique.

Figure 31 : Représentation générale d'une loi du type curie weiss suivant le signe de θ .

Figure 32 : Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé ferromagnétique.

Figure 33 : Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé antiferromagnétique.

Figure 34 : Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé ferrimagnétique.

Chapitre II

Figure 1: Plaque de CCM (chromatographie sur couche mince).].

Figure 2 : Schéma réactionnel du ligand L1.

Figure 2 : Schéma réactionnel du ligand L1.

Figure 4 : Schéma réactionnel du ligand L3.

Figure 5 : Schéma réactionnel du complexe ZnL1.

Figure 6 : Schéma réactionnel du complexe ZnL2.

Figure 7 : Schéma réactionnel du complexe ZnL3.

CHAPITRE III

Figure 1: Ligand L1.

Figure 2 : Spectre infrarouge du ligand L1.

Figure 3: Ligand L2.

Figure 4: Spectre infrarouge du ligand L2.

Figure 5 : Ligand L3.

Figure 6 : Spectre infrarouge du ligand L3.

Figure 7 : Spectre RMN 1H du ligand L3 1^{er} partie.

Figure 8: Spectre RMN 1H du ligand L3 2^{er} partie.

Figure 9 : Complexe du zinc ZnL1.

Figure 10 : Spectre infrarouge du complexe ZnL1.

Figure 11 : Complexe ZnL2.

Figure 12 : Spectre IR du complexe ZnL2.

Figure 13 : Spectre RMN 1H de complexe ZnL2.

Figure 14 : Complexe ZnL3.

Figure 15: Spectre infrarouge de complexe ZnL3.

Figure 16 : Spectre RMN 1H du complexe ZNL3.

Figure 17 : Structure du complexe L3ZnMg.

Figure 1 : Spectre infrarouge de ZnL3Mg.

Figure 19 : Structure du complexes L3ZnBa.

Figure 20 : Spectre infrarouge de ZnL3Ba.

Figure 21 : Structure du complexe L3ZnCa.

Figure 22 : Spectre infrarouge de ZnL3Ca.

I. Introduction.....	1
CHAPITRE I	6
I. rappels bibliographiques sur la chimie de coordination.....	7
I.1.Complexes de coordination.....	7
I.2. Le ligand.....	7
I.3. Formation et structure des complexes	7
I.3.1. Nature des liaisons	7
I.3.1.a. Chronologique ment.....	7
I.3.1.b. La théorie de champ cristallin.....	7
I.3.1.c. La théorie des orbitales moléculaires	7
I.4. Structure des complexes.....	8
I.5. Facteurs influençant la stabilité d'un complexe	8
I.6. Aptitude des métaux à former des complexes	9
I.7. Aptitude des coordinats à former des complexes	10
I.8. Généralités sur les métaux de transition.....	10
I.8.1. Le zinc.....	11
I.8.2. La géométrie de coordination des complexes de zinc.....	11
II. Généralités sur les ligands et complexes bases de Schiff.....	11
II.1. Les Amines	15
II.2. Ligands bases de Schiff.....	15
II.2.a. Ligand Salen.....	17
II.2.b. Ligand Hydrazones.....	17
II.3. Synthèse des ligands base de Schiff.....	18
II.4. Classification des ligands bases de Schiff.....	19
II.4.a. Base de Schiff monodentate.....	19
II.4.b. Base de Schiff bidentate.....	19
II.4.c-Base de Schiff tridentate.....	20
II.4.d. Base de Schifftétradentate	21
II.4.e-Base de Schiff pentadentate.....	22
II.4.f- Base de Schiff hexadentate.....	22
III. Application des ligands à base de schiff et de leur complexes métaux.....	23
IV. Magnétisme moléculaire.....	28

IV.1. Introduction.....	28
IV.2. Les comportements magnétique.....	29
IV.2.a. Le diamagnétisme.....	29
IV.2.b. Le paramagnétisme.....	29
IV.2.c. Le ferromagnétisme.....	32
IV.2.d. L'antiferromagnétisme.....	32
IV.2.e. Le ferrimagnétisme.....	33
CHAPITRE II.....	36
I. Réactifs et produits utilisés.....	37
I.1. Les solvants utilisés.....	37
II. Méthodes d'analyses utilisées.....	38
II.1. Spectrophotométrie d'absorption infrarouge IR.....	38
II.1.1. Principe.....	38
II.2. Résonance magnétique nucléaire du proton RMN-1H.....	38
II.2.1. Principe.....	38
II.3. Spectroscopie d'absorption dans l'uv-visible.....	39
II.3.1. Domaine spectral.....	39
II.3.2. Principe.....	39
II.3.3. Loi d'absorption de la lumière - loi de Beer-Lambert.....	39
II.4. La chromatographie sur couche mince (CCM).....	41
II.5. Appareillages utilisés et conditions opératoires.....	42
II.5.1. Spectroscopie d'absorption infra rouge IR.....	42
II.5.2. La résonance magnétique nucléaire.....	42
II.5.3. La Chromatographie sur couche mince.....	42
II.5.4. L'analyse élémentaire.....	42
III. Synthèse des ligands.....	43
III.1. Ligand L1.....	43
III.2. Ligand L2.....	44
III.3. Ligand L3.....	45
IV. Synthèse des complexes de zinc.....	46
IV.1. Synthèse de complexe ZnL1.....	46
IV.2. Synthèse du complexe ZnL2.....	47
III.3. Synthèse du complexe ZnL3.....	48

V. Synthèse des complexes L3Zn-alkalino-terreux.....	49
V.1. En utilisant le nitrate de manganèse hexahydraté.....	49
V.2. En utilisant le chlorure de baryum dihydraté.....	50
V.3. En utilisant le nitrate de calcium tétrahydraté.....	50
VI. Essais de cristallisation.....	50
CHARPITRE III	52
I-Characterisation des ligands	54
I.1.Ligand L1	54
I.1.1. analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR).....	54
I.2. Ligand L2	55
I.2.1. analyse par spectrophotométrie infrarouge (IR).....	56
I.3. Ligand L3	57
I.3.1. analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR).....	58
I.3.2. Analyse spectroscopique de résonance magnétique nucléaire RMN 1H.....	59
II-caractérisation des complexes de zinc	61
II.1.Complexe de zinc ZnL1	61
II.1.1.Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR).....	62
II.1.2.Analyses élémentaires.....	63
II.2. Complexe de zinc ZnL2	64
II.2.1.Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR).....	64
II.2.2.Analyses élémentaires.....	65
II.2.3. Analyse spectroscopique de résonance magnétique nucléaire RMN 1H.....	66
II.3.Complexe de zinc ZnL3	67
II.3.1. analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR).....	68
II.3.2. Analyses élémentaires.....	70
II.3.3. la chromatographie sur couche mince.....	70
II.3.4. Analyse spectroscopique de résonance magnétique nucléaire RMN 1H.....	70
III. Caractérisation du complexe de zinc alkalino-terreux	71
III.1. Complexe L3ZnMg	71
III.1.1. analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR).....	72
III.1.2. la chromatographie sur couche mince.....	73
III.2.Complexe L3ZnBa	73
III.2.1.analyse par spectrophotométrie d'infra rouge (IR).....	74

II.2.2. la chromatographie sur couche mince	75
III.3.Complexe L3ZnCa.....	75
III.3.1.Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR).....	75
II.3.2. la chromatographie sur couche mince	75
Conclusion.....	78

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les complexes bases de Schiff ont pu acquérir une importance particulière dans le domaine de la chimie de coordination [1] à cause de leurs différentes possibilités d'applications dans plusieurs domaines telles que la catalyse homogène, hétérogène, l'analytique [2], l'activité biologique comme agents antibactériens et antifongiques [3-7] et dans des larges domaines de magnétisme [8-11]. Cette importance est essentiellement imputable à la facilité de synthèse de ces composés ainsi que de leur versatilité structurale.

Ces complexes bases de Schiff ont été connus depuis 1869 et même avant la préparation générale des ligands bases de Schiff eux-mêmes [12] et furent ensuite étudiés systématiquement dans les années 1930 par Pfeiffer et coll. [13], y compris les premiers cas de composés chiraux susceptibles de se présenter sous forme de mélanges racémiques [14]. Ces derniers sont essentiellement synthétisés à partir du trans-1,2-diaminocyclohexane et des dérivés du salicylaldehyde diversement substitués et ce dans le cours des années 60 [15,16]. Plus tard, de tels matériaux ont été appliqués à des synthèses asymétriques en mettant en œuvre des réactions catalytiques [17-19], impliquant des inductions asymétriques dans l'époxydation des oléfines non fonctionnalisées [20-22] en utilisant les complexes de Mn(III). Notons que les premiers auteurs ayant initié ce thème de recherche sont les groupes Jacobsen [23] et Katsuki [24].

Les ligands bases de Schiff peuvent être classés selon leurs nombres de sites chélatants, c'est pourquoi ces ligands sont susceptibles de se présenter sous une variété de sites chélatants, communément appelés « dents » à savoir mono, bi, tri, tétra ou polydentés. Les tétradentates et hexasdentates sont les plus étudiés dans la littérature à cause de leur stabilité accrue, induite par la sphère chélatante qui encage parfaitement l'ion métallique. Cette forme de complexe est observée dans celles des enzymes du cytochrome P450 présents principalement dans le foie ainsi que dans celle de l'hémoglobine du sang.

Les ligands bases de Schiff peuvent former des liaisons de coordinations en particulier avec les métaux de transition (3d, 4d et 5d). Les complexes obtenus peuvent être utilisés par la suite comme des précurseurs pour la synthèse des complexes (d-d) ou (d-f) [25]. En effet la découverte, en 1985, de l'interaction ferromagnétique au sein d'un complexe $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$ a marqué le début de nombreux travaux consacrés aux composés moléculaires associant un élément 4f et un métal de transition, afin de comprendre le mécanisme de l'interaction

d'échange et de découvrir de nouveaux matériaux magnétiques. Très récemment, il a été montré que de tels composés peuvent agir en tant que nœuds pour former de plus grand matériaux supramoléculaires. En effet, une espèce magnétique de plus grande nucléarité est formée par l'association de ces complexes bimétalliques avec des unités complémentaires telles que $Cs_3\{W(CN)_8\}$. Le choix de ces dernières entités contenant un métal 5d est fait en raison de la forte interaction de type ferromagnétique établie entre les éléments 3d et 5d qui est nettement plus importante que celle établie entre 3d et 4f. L'assemblage des unités bimétalliques 3d-Ln avec $W(CN)_8$ semble être une combinaison très intéressante. [26]

Le travail du présent mémoire est réalisé dans le laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE). Il est présenté sous forme de trois chapitres:

Le premier chapitre donne un aperçu général sur la chimie de coordination, ainsi que la formation des complexes, leurs différentes structures et les facteurs influençant leurs stabilités. Cette partie bibliographique est spécialement focalisée sur des exemples de ligands et complexes de base de Schiff. Sont passés en revue par la suite les différents domaines d'applications allant de la catalyse, à la biologie, à la pharmacologie, et au magnétisme ect... Ce dernier domaine présente un intérêt particulier vu les perspectives envisagées à partir de ce travail. Raison pour laquelle on a présenté un rappel succinct concernant le magnétisme moléculaire.

Le deuxième chapitre est consacré essentiellement à la description des différents modes de synthèse d'une série de ligands bases de Schiff et de leurs complexes de zinc correspondants. Les ligands sont issus de la condensation de la salicyaldéhyde ou l'ortho-vanilline avec trois diamines différentes. Cependant, deux voies peuvent être utilisées pour la synthèse des complexes. La première consiste à faire une synthèse étape par étape, le ligand d'abord ensuite le complexe. La deuxième voie est directe, elle nous permet d'obtenir le complexe avec un meilleur rendement.

Ces complexes possèdent deux compartiments, un site de coordination N_2O_2 pour fixer l'élément 3d et un site de coordination O_4 pour abriter l'ion alcalino-terreux. Dans ce contexte trois composés Zn-alcalino-terreux ont été réalisés. Dans cette partie nous avons donné un rappel des méthodes de caractérisation que nous allons utiliser dans le prochain chapitre.

Dans le troisième chapitre sont présentés les résultats expérimentaux obtenus lors de la synthèse des ligands et des complexes bases de Schiff de Zn(II). Parmi les trois ligands préparés (L1, L2 et L3), le dernier est synthétisé pour la première fois, avec L1 : 2-(2-hydroxybenzylideneamino)vinylimino-méthyle-phénol, L2 : 2-(2-hydroxybenzylideneamino)phényliminométhylephénol Et L3 : 2-(3-(2-hydroxy-3-méthoxybenzylideneamino)-2-hydroxypropylimino)méthyl-6-méthylphénol. L'analyse élémentaire et le spectre RMN de ce dernier montre qu'il s'agit du ligand pur. La synthèse des complexes de base de Schiff de zinc a été suivie par l'élaboration des complexes L3Zn-alcalino-terreux. Ces derniers n'ont pas donné de précipité dans le MeOH ce qui rend difficile leurs caractérisations. Heureusement que l'évaporation de leurs solutions nous a procuré un peu de précipité qui nous a permis de réaliser les spectres infrarouge IR.

Référence :

- [1] A. F. Diaz, K. K. Nanazawa et G. P. Gardini; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , 1979. 635.
- [2] G. Tourilion et F. Garnier; *J. Electroanal. Chem.* , 1982, 135, 173.
- [3] Katsuki, *coord. chem. rev.* 1995, 140, 189.
- [4] P. J. Pospisil, d. h. carsten, E. N. Jacobsen. *chem-Eur. J.*, 1996, 2, 974.
- [5] R. Neumann, M. Dahan; *Nature.* , 1997, 388, 353.
- [6] L. Canali. D. C. Sherrington. *chem. soc. Rev.* , 1999, 28, 85.
- [7] A. F. Kolodziej, *prog. inorg. chem.* 1994, 41, 493.
- [8] O. Guillou, R. L. Oushoorn, O. Khan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 626.
- [9] A. Bencini, C. Benelli, A. Caneschi, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1750.[10]Train D. Pasatoiu, Jean-Pascal Sutter, Augustin M. Madalan, Fatima Zohra Chiboub Fellah, Carine Duhayon and Marius Andruh. *Inorg. Chem* 2011, 50, 5890-5898
- [11] Fatima Zohra Chiboub Fellah, Jean-Pierre Costes, Françoise Dahan, Carine Duhayon, Ghenadie Novitchi, Jean-Pierre Tuchagues and Laure Vendier. *Inorg. Chem.* 2008, 47, 6444-6451.
- [12] J. P. Anselme, in *The Chemistry of the carbon-Nitrogen Double Bond'* ed. S. Patai, Interscience, NewYork, 1970, p. 299.
- [13] P. Pfeifer, E. Buchholz, O. Bauer, *J. Pract. Chem.* , 1931, 129, 163.
- [14] P. Pfeifer, W. Chriseliet, T. Hesse, H. Pftzinger, H. Theilert, *j. pract. Chem.* , 1938, 150, 261.
- [15] H. A. Staab, F. Voegtle, *Chem. Ber.* , 1965, 982, 691 ; 2700 ; R. S. Downing, F. L. Urbach, *J. Am. Chem. Soc.* , 1969, 915, 977.
- [16] M. Calligaris. G. Nardin, L. Randaccio, *coord. Chem. Rev.* , 1972, 7, 385 ; M. Calligaris, L. Randaccio, in : G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Eds), *Comprehensive Co-ordination Chemistry*, vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1987, pp. 715-738, chapter20. 1.
- [17] A search of scifinder (04/10/04) found 2644 substances related to the 1,2-diaminocyclohexane salen ligand of which 2227 (84%) were co-ordination compounds.
- [18] I. Ojima (Ed). *Catalytic asymmetric synthesis.* 2nd. Wiley/VCH, New York, 2000 ; H. Tye, *J. Chem. Soc.* , *Perkin Tran.* , 2000, I, 275 ; Y. N. Ito, T. Katsuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* , 1999, 72, 603 ; L. Canali, D. C. Shenington, *Chem. Soc. Rev.* , 1999, 2, 885 ; M. Bandini, P. G. Gozzi, A. UmaniRonchi, *Chem. Commun.* , 2002,919 ; T. Katsuki, *Synlett*, 2003, 281.

- [19] E. N. Jacobsen, M. H. Wu, in : E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto (Eds.), *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, vol. H. Springer, New York, 1999, pp. 649-677, Chapter 18. 2.
- [20] T. Katsuki, in : I. Ojima (Ed.), *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 2nd ed., Wiley/VCH, New York, 2000, pp. 287-325, chapter 6B.
- [21] E. M. McGarrigle, D. G. Gilheany, *Chem. Rev.*, 2005, 104 in press.
- [22] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 2801.
- [23] R. Iric, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.*, 1990, 31, 7345.
- [24] T. Katsuki, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1996**, 113, 87.
- [25] Jean-Pierre Costes, Fatima Zohra Chiboub Fellah, Françoise Dahan, Carine Duhayon. *Polyhedron* 52 (2013) 1065–1072.
- [26] Jean-Pascal Sutter, Sébastien Dhers, Raghunathan Rajamani, S. Ramasesha, Jean-Pierre Costes, Carine Duhayon, and Laure Vendier, *Inorg. Chem.* 2009, 48, 5820–5828.

Chapitre I

***ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE***

I. Rappels bibliographiques sur la chimie de coordination

I.1. Complexes de coordination

Un complexe de coordination peut être défini comme une entité composée d'un ou plusieurs atomes métalliques constituant un cœur entouré d'un certain nombre de molécules ou d'ions appelés ligands. Cette entité peut être électriquement neutre ou chargée positivement ou négativement; donc un ion métallique accepte une ou plusieurs paires d'électrons par les sites donneurs libres pour former une liaison de coordination [1].

I.2. Le ligand

Un ligand est un atome, ion ou une molécule associé à l'atome central dans un complexe. Les ligands peuvent être constitués d'un seul atome tels que les halogénures, des molécules neutres comme l'eau et l'ammoniac ou des molécules complexes neutres ou chargées (organiques ou inorganiques) et sont généralement des donneurs d'électrons, donc des bases. On appelle coordinat unidenté, un coordinat fixé en un seul point à l'ion métallique. Les molécules ou les ions possédant deux ou plusieurs atomes donneurs sont susceptibles de former deux, trois, quatre liaisons de coordination; de tels ligands sont alors bidentés, tridentés, tétradentés et plus généralement multidentés.

I.3. Formation et structure des complexes

I.3.1. Nature des liaisons

La description de la nature des liaisons entre le ligand et le cation métallique a fait l'objet de plusieurs théories, énumérées ci après :

I.3.1.a. Chronologiquement

La première tentative de description est basée sur la notion de liaison par paires d'électrons. Donc, un ligand agit envers le métal comme donneur de paires d'électrons pour former une « liaison de coordinence »

I.3.1.b. La théorie de champ cristallin

Cette théorie suppose que les liaisons métal-ligand sont de nature essentiellement électrostatique, ce qui n'est pas chimiquement satisfaisant.

I.3.1.c. La théorie des orbitales moléculaires

Dans cette théorie, les liaisons se font par l'échange des électrons; elle est la base des méthodes modernes de calcul des liaisons dans les complexes de coordination.

I.4. Structure des complexes

En fonction de la disponibilité de l'ion central des états (s, p, d) vis à vis de doublets on connaît différentes hybridations possibles, d'où diverses géométries possibles :

- sp^3 : Tétraédrique
- dsp^2 : Plan carré
- sp^3d^2 : Octaédrique

On distingue aussi deux types de complexes :

- ✓ Les complexes à orbitales externes forment des complexes labiles.
- ✓ Les complexes à orbitales internes dont les liaisons s'appuient sur la coordination des orbitales « d » incomplètes de l'ion central et le doublet libre d'un atome généralement d'oxygène, d'azote ou de soufre, forment un cycle. Ils sont appelés aussi chélates lorsqu'un coordinaat multidenté peut se fixer au métal par deux ou plusieurs dents en formant une structure cyclique qui est particulièrement stable.

Pour qu'une molécule organique puisse former un chélate, elle doit remplir trois conditions :

- Présenter un atome d'hydrogène acide remplaçable par un ion de métal.
- Posséder un atome susceptible de s'unir au métal par coordination.
- Les deux atomes cités ci-dessus doivent occuper dans la molécule des positions de telle façon qu'il y ait possibilité de formation avec le métal, d'un cycle généralement pentagonal ou hexagonal.

I.5. Facteurs influençant la stabilité d'un complexe

Il est difficile de prévoir à priori la stabilité d'un complexe car celui-ci dépend de plusieurs facteurs :

-Un même cation métallique formera des liaisons plus ou moins stables avec des ligands différents.

Les paramètres qui influent sur la stabilité des liaisons formées sont:

-L'encombrement stérique du ligand, l'accessibilité de son doublet et la répulsion électrostatique dans l'édifice formé. Par exemple, les ions cyanure forment en général des complexes très stables car ils disposent d'une géométrie favorable et d'un doublet libre facilement accessible permettant d'obtenir un recouvrement important avec les orbitales atomiques du cation central.

-Un autre facteur, d'origine thermodynamique intervient dans le cas où les complexes contiennent des ligands polydentés. Par exemple, dans le cas de la réaction de complexation des ions métalliques hydratés avec l'éthylène diamine tétra acétique. Pour les réactions de ce

type, l'eau étant un ligand, le nombre de moles de corps chimiques indépendants augmente et l'entropie standard de réaction est positive.

Lors de la formation des complexes successifs, la stabilité relative des complexes formés sera fortement influencée par la répulsion électrostatique et la gêne stérique que peuvent exercer les ligands déjà liés au cation métallique sur d'éventuels nouveaux ligands. Ainsi, les ligands neutres et peu « volumineux » donneront fréquemment des complexes successifs de stabilité voisine alors que les ligands fortement chargés et très volumineux donneront des complexes successifs de stabilité rapidement décroissante. Le plus souvent, la stabilité d'un complexe diminue quand le nombre de ligands coordonnés au cation métallique augmente [2].

I.6. Aptitude des métaux à former des complexes

Les cations métalliques sont classés en trois groupes suivant leur tendance à se complexer.

a-Groupe A: Cation à configuration de gaz noble

Les métaux alcalins et alcalinoterreux ainsi que l'aluminium appartiennent à ce groupe. Les phénomènes purement électrostatiques prédominent; les forces entre de petits ions de forte charge sont particulièrement importantes et conduisent à des complexes stables. Le fluor et l'oxygène sont plus fortement liés à ces ions métalliques que les autres donneurs. La tendance à la formation des complexes est beaucoup plus marquée avec les métaux alcalinoterreux mais celle-ci décroît habituellement avec l'augmentation de la dimension de l'ion. Dans le troisième groupe du tableau périodique, le bore et l'aluminium donnent des complexes avec l'ion fluorure et l'ion hydroxyde.

b-Groupe B: Cations à sous couche d complète

La tendance à la formation des complexes est entièrement différente de celle des ions du groupe A. Ce ne sont plus la charge et le rayon de l'ion métallique qui sont les facteurs prédominants, mais la différence d'électronégativité de l'ion métallique et de l'ion donneur. Les complexes sont d'autant plus stables que le métal est plus noble et que l'atome donneur du coordinaat est moins électronégatif.

c-Groupe C: Métaux de transition à sous couche « d » incomplète.

On peut observer pour ces métaux les tendances caractéristiques des groupes A et B. La prédominance de l'une ou l'autre dépend essentiellement de trois facteurs: la charge, la dimension et le potentiel d'ionisation de l'ion. A partir de ces trois caractéristiques, il est souvent possible de prévoir qualitativement l'aptitude de ces différents ions à se complexer.

La série des métaux divalents Mn, Fe, Co, Ni, Cu a été la plus étudiée; ici le rayon ionique décroît et le potentiel d'ionisation croît jusqu'au cuivre; il en résulte que la stabilité augmente progressivement et atteint un maximum pour le cuivre. Cette règle a été proposée par Irving et Williams [3] et la série porte souvent les noms de ces deux auteurs.

I.7. Aptitude des coordinats à former des complexes

L'analyse s'intéresse tout particulièrement aux réactifs à très fort pouvoir complexant, cet aspect a été discuté par Schwarzenbach [4] dont nous résumons brièvement les conclusions.

- Les agents complexant les plus forts sont ceux qui sont multidentés et qui forment des cycles à cinq chaînons particulièrement stables, à l'exception si le métal, tel que l'argent, a un nombre de coordination faible, les complexes unidentés sont plus stables que les chélates.
- Les bons agents multidentés de ce type sont des molécules contenant à la fois de l'oxygène et de l'azote comme atomes donneurs. En se basant surtout sur les considérations de structure, Schwarzenbach a montré pourquoi l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) conduit à des complexes extraordinairement stables.

I.8. Généralités sur les métaux de transition

Les éléments du bloc « d » du tableau périodique ou éléments de transition tiennent ce nom de leur situation dans le tableau périodique placé entre les éléments du bloc s et du bloc p. L'une des caractéristiques la plus frappante des éléments de transition est leur aptitude à posséder des valences variables; ces variations se manifestent soit dans un domaine de valence étendu, soit dans le passage d'une valeur à une autre. Les éléments de transition forment de nombreux composés de coordination contrairement aux éléments du bloc s et p.

En effet ces éléments possèdent des petits ions, très chargés avec des orbitales vides et les énergies de ces orbitales possèdent des valeurs qui sont capables de recevoir des doublets électroniques, apportés par d'autres groupes appelés ligands ou coordinats.

I.8.1. Le zinc

Le zinc est un élément de transition de numéro atomique $Z = 30$, il appartient au groupe II B de la classification périodique des éléments. Sa configuration électronique de l'état fondamental est : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}$. Le zinc présente cinq isotopes stables : ^{64}Zn (48,9 %), ^{66}Zn (27,8 %), ^{67}Zn (4,1 %), ^{68}Zn (18,6 %) et ^{70}Zn (0,5 %) ; la masse atomique moyenne ressort à 65,38g /mol. Le zinc métallique cristallise dans le système

hexagonal compact, sa masse volumique est de 7130 Kg/m^3 , les températures de fusion et d'ébullition du zinc sont remarquablement basses pour un métal: fusion à $419,5^\circ\text{C}$ ($692,7\text{K}$) et ébullition à 907°C (1180K). Il est malléable entre 100 et 150°C et devient cassant au dessus de 200°C ainsi qu'au dessous de 5°C .

I.8.2. La géométrie de coordination des complexes de zinc

Les nombres de coordination de zinc sont le plus généralement quatre à six, avec trois pas tout à fait si commun, et deux, sept et huit moins souvent observés et plus dépendants des donneurs ou de types de ligands. Tordus tétraédriques, les géométries de cinq-coordinats et octaédrique sont les géométries fréquemment observées. La base de données structurale de Cambridge contient un grand nombre de complexes planaires carrés dus au vaste choix de porphyrine et de systèmes relatifs de ligand structurellement caractérisés avec le zinc.

On observe principalement un nombre de coordination de deux avec de l'amide, le silyle, et les donneurs allyliques. La géométrie planaire trigonale est plus commune pour le zinc particulièrement avec de l'alkyl, l'amide, et les ligands encombrants de phénolate et de thiophénolate. Des espèces dimères ou plus grandes peuvent être formées et la géométrie trigonale dépend beaucoup de la partie stérique des ligands. Des nombres plus élevés de coordination de sept et huit sont peu communs pour le zinc.

II. Généralités sur les ligands et complexes bases de Schiff

Les composés bases de Schiff occupent une place importante dans la chimie de coordination des métaux de transition, en particulier, les ligands appartenant à la famille des composés qui contiennent dans leur sphère un dérivé carbonyle. Cette classe représente les composés synthétisés par action d'une amine sur un dérivé carbonyle formant une fonction imine (base de Schiff). En 1933 Pfeiffer et ses collaborateurs [5] ont réalisé la première synthèse des complexes bases de Schiff avec des ligands tétradentés portant un pont éthyldène, selon la réaction suivante (voire Figure 1).

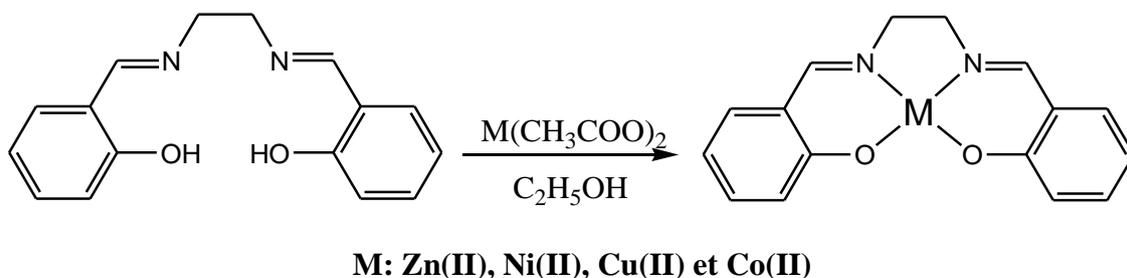


Figure 1: Synthèse des complexes bases de Schiff avec des ligands tétradentés.

Il est à noter que la structure de ces complexes est restée inconnue pendant longtemps. Après la deuxième guerre mondiale, les chercheurs ont réalisé un énorme progrès dans la détermination des structures moléculaires concernant les diverses formes de coordination issues des interactions entre les ligands bases de Schiff et les métaux de transition par des méthodes d'analyses spectrochimiques. Au cours de ces dernières années, les chercheurs ont donné une grande importance à la synthèse chimique et à la caractérisation des ligands bases de Schiff et de leurs complexes avec les métaux de transition à cause de leur application dans différents domaines. Parmi les travaux consacrés à ce type de synthèse, on peut citer les travaux effectués par A. Ghames et ses collaborateurs [6] concernant la détermination de la structure cristalline d'une nouvelle base de Schiff: 4,4'-bis(acétylacétone) diphenylethanediiimine (H_2L). Ces complexes avec le cobalt (II), nickel (II), cuivre (II) et cadmium (II) ont été caractérisés par l'utilisation des méthodes spectroscopiques telles que l'analyse élémentaire, IR, UV-vis, RMN¹H, Rayons X et la voltamétrie cyclique. Ces complexes sont formulés comme $[CoL](H_2O)_3$, $[(NiCl_2)_2(H_2L)]$, $[CuCl_2(H_2L)]$ et le $[(CdCl_2(H_2L))]$ respectivement. La coordination se produit à travers le système N_2O_2 , en utilisant plusieurs tautomères. Le complexe de nickel (II) est binucléaire par contre les complexes de Cu(II), Co(II) et Cd(II) sont mononucléaires. C. A. Sureshan et ses collaborateurs [7] ont synthétisé un nouveau ligand base de Schiff et son complexe binucléaire de M(II). Le ligand est obtenu par une réaction de condensation de pyridine-2-carboxaldhyde avec une diamine aromatique, la 4,4'-diamino diphenyle méthane et la 4,4'-diamino diphenyle éther. Ces composés sont caractérisés par des méthodes spectroscopiques telles que la résonance magnétique nucléaire du proton, l'analyse élémentaire et la spectroscopie de masse. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que ces complexes présentent une activité catalytique très efficace pour les réactions d'époxydation d'oléfines. Les bases de Schiff présentées dans la Figure 2 sont des ligands tridentés dans le cas des complexes avec le cobalt (II). Les atomes coordinateurs étant l'oxygène phénolique, l'oxygène de l'amide du groupement carbonyle et l'azote du groupement imine $C=N$. Le cobalt (II) forme avec ces ligands des complexes de formule $[Co(XHS)]_2$ ou $[Co(XHS)_2]$ avec ($X=NO_2$ ou Cl) en milieu basique, et des complexes de type $[CoBr_2(XHS)]$ en milieu acide ou neutre. Le complexe $[CoBr_2(XHSH)]$ montre une structure bipyramide-trigonale alors que les complexes $[Co(XHS)]_2$ ou $[Co(XHS)_2]$ présentent un arrangement octaédrique autour de l'ion Co (II) [8].

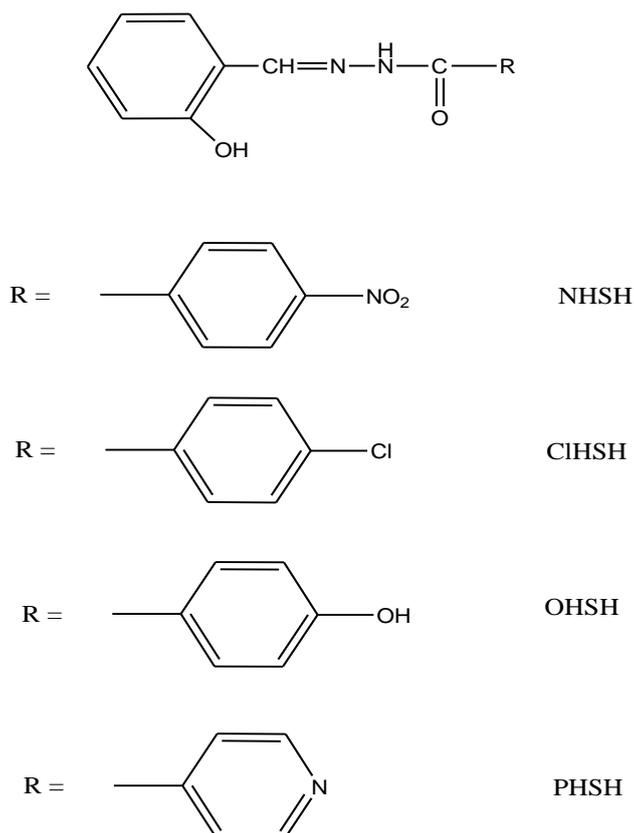


Figure 2: Schéma des ligands base de Schiff

Par ailleurs, la caractérisation par les techniques spectroscopiques a montré que les complexes linéaires se lient à deux atomes d'azote (2N) et deux atomes d'oxygène (2O) (sites donneurs) avec le Cu (II) et que les ligands tripodiques se coordonnent à l'ion métallique avec un seul atome d'azote suite à un arrangement de NO₃ (des groupements donneurs) sans déprotonation. L'influence de la nature des groupements donneurs et l'effet de la géométrie du ligand sur le déplacement du potentiel redox ont été étudiés par les mêmes auteurs en remplaçant le Cu (II) par le Co (II) comme cation métallique [9]. De leur côté, Y. Scharma et ses collaborateurs [10] ont synthétisé et caractérisé par des techniques spectroscopiques un ligand base de Schiff tétradentéle bis (2,5-dihydroxyacétophénone) éthyldiamine et ses complexes de cuivre (II) monomériques et dimériques. L'analyse par spectroscopie ultraviolet et visible montre une bande d'absorption du complexe entre 500 et 600 nm, due à la transition des électrons d'orbitales d-d. La spectroscopie infrarouge (IR) a confirmé l'attachement du Cu (II) aux sites d'oxygène (O) et d'azote (N) du ligand. Une géométrie tétraédrique et octaédrique de Cu (II) pour les deux structures respectivement a été proposée (voir Figure 3).

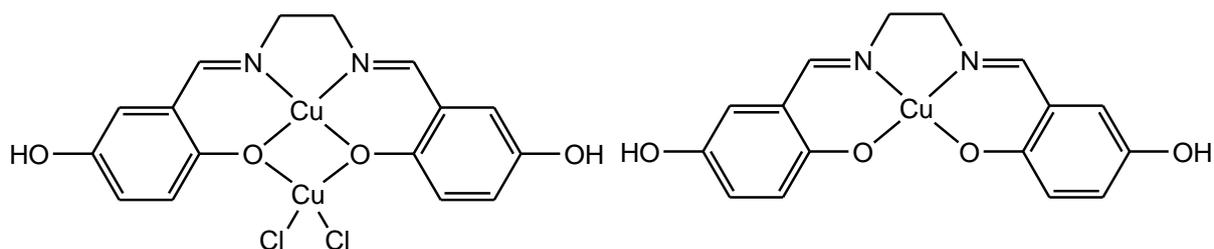


Figure 3: Complexes de cuivre (II) avec ligand base de Schiff tétradenté.

Plus tard, K. Hassan et ses collaborateurs [11] ont synthétisé deux ligands heptadentés bases de Schiff, le tris(3-salicylidèneimino)propyl amine, et le tri(3(4'hydroxy salicylidèneimino)-propyl)amine par une réaction de condensation d'une mole de tris(3-aminopropyl)amine avec 3 moles de salicylaldéhyde ou du 4'-hydroxysalicylaldéhyde suivie de leurs complexation par le Cu (II) et le Ni (II) dans l'éthanol. L'analyse spectroscopique par RMN-1H et IR montre que parmi les trois groupements hydroxyles du ligand, seulement deux sont déprotonés. Ces complexes sont insolubles dans l'eau.

M. M. Ardakani et ses collaborateurs [12] ont synthétisé un nouveau ligand type base de Schiff nommé 4'-4'-bis(thiophènnalméthylène)dianiline par une réaction de condensation entre le 4'-4'-méthylènedianiline et le 2-carboxaldéhyde thiophène et caractérisé par IR, RMN1H. Ce ligand est mélangé avec le poly(vinylchloride) (PVC) dans le but de l'utiliser comme membrane pour la détection des cations métalliques tel que le plomb (voir Figure4).

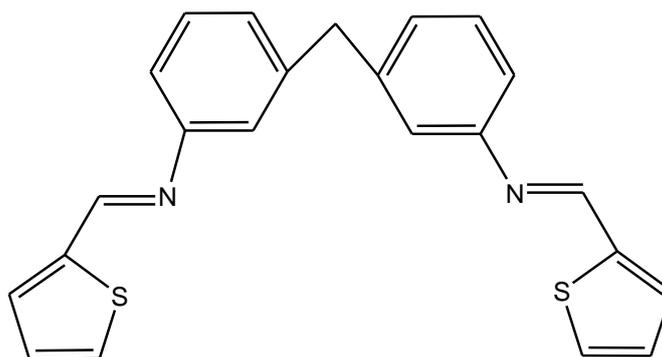


Figure 4 : Ligand base de Schiff nommé 4'-4'-bis(thiophènnalméthylène)dianiline.

L. C. Nathan et ses collaborateurs [13] ont étudié l'effet de la chaîne entre les groupements d'azométhine sur la structure des complexes obtenus avec le cuivre. Des bases de Schiff obtenues à partir du N,N'-(1R,2R)-1,2-cyclohexanediamine, du 2-hydroxy-3-méthylbenzaldéhyde et du 2-hydroxy-5-méthylbenzaldéhyde ont été employées comme

ligands pour les complexes de cuivre (II), cobalt (II) et nickel (II). Les résultats spectroscopiques ont indiqué que les ions centraux donnent une géométrie planaire avec le groupement NNO [14].

II.1. Les Amines

Les amines proviennent de la molécule d'ammoniac, dans laquelle un, deux ou trois atomes d'hydrogène peuvent être substitués par un, deux ou trois groupes d'alkyles ou aryles.

Les amines aromatiques sont moins basiques et plus stables que les amines aliphatiques à cause du doublet libre porté par l'atome d'azote qui est engagé dans un effet de délocalisation pour former une liaison entre le noyau aromatique et l'atome d'azote porteur d'une charge positive qui fragilise la liaison hydrogène azote en renforçant le caractère acide.

La présence d'un doublet libre sur l'atome d'azote confère à celui-ci un fort caractère nucléophile, il peut facilement attaquer des centres actifs de faible densité électronique tels que l'atome de carbone des groupes carbonyles et les ions des métaux de transition (Cd, Zn, Cu, Ni, Co...) [15-16].

II.2. Ligands bases de Schiff

Une base de Schiff est un type de composés chimiques contenant une double liaison carbone-azote en tant que groupe fonctionnel, où l'atome d'azote s'est relié au groupe aryle mais pas à l'hydrogène. La base de Schiff est synonyme d'azométhine. Ces composés ont été nommés par Hugo Schiff et ont la structure générale suivante (Figure 5):

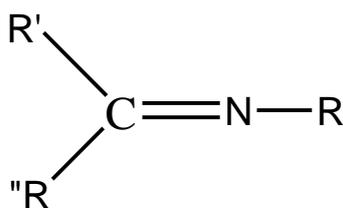
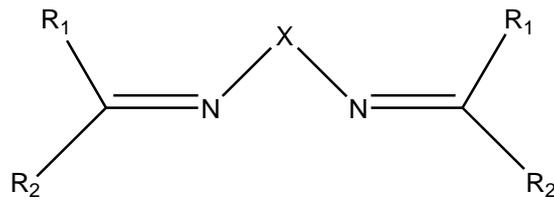


Figure 5: Structure d'une base de Schiff.

Le R est un groupe alkyle ou phénylique ce qui rend la base de Schiff une imine stable.

Ce genre de ligands peut se coordonner avec des ions métalliques par l'azote de l'imine et un groupe différent, habituellement liés à l'aldéhyde. Les bases de Schiff, plus précisément symétriques, ont la structure suivante (voir Figure 6) qui contient beaucoup de groupes fonctionnels capables de changer selon le but exigé.



Ou R' = H ou groupe alkyle

R₂ = phényle ou substitué phénylique, X = groupe alkylique ou arylique

Figure 6: Structures bases de Schiff symétriques.

En fait, les bases de Schiff peuvent stabiliser beaucoup de différents métaux dans divers états d'oxydation commandant l'exécution des métaux dans une grande variété de transformations catalytique utile. Généralement les bases de Schiff ont les groupes NO ou N₂O₂-donneur mais les atomes d'oxygène peuvent être remplacés par les atomes de soufre, d'azote, ou de sélénium. Bien que les bases de Schiff soient connues pour être de bons agents de chélation, et facilement préparées et caractérisées, peu d'intérêt a été donné à leurs utilisations pour des buts analytiques en raison de deux inconvénients sérieux, elles sont insolubles dans les solutés et elles se décomposent facilement dans les solutions acides, limitant leur utilisation dans des milieux basiques. Cette famille peut être divisée en deux groupes de base de Schiff symétrique et asymétrique. SALEN peut être symétrique ou asymétrique mais les hydrazones sont des membres de bases de Schiff asymétriques.

II.2.a. Ligand SALEN

Quand deux équivalents de salicylaldehyde sont combinés avec de la diamine, une base de Schiff chélate particulière est produite. Les soi-disant ligands SALEN avec quatre sites de coordinations et deux sites axiaux s'ouvrent aux ligands auxiliaires. Bien que le terme SALEN fût employé pour décrire seulement à l'origine les bases de Schiff tétradenté dérivées de l'éthylènediamine, le type SALEN est employé actuellement en littérature pour décrire toute la classe [O, N, N, O] de ligands base de Schiff tétradenté.

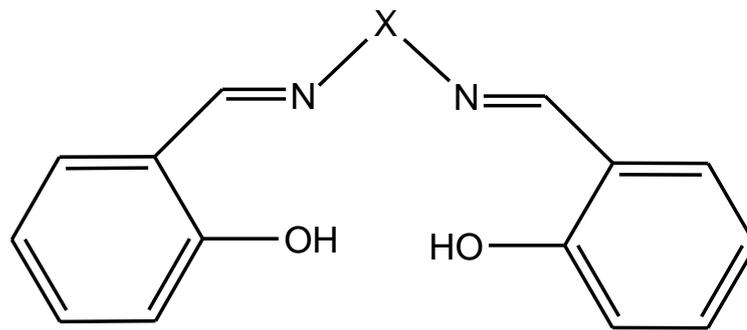


Figure 7: Structure des ligands SALEN.

Les composés SALEN sont insolubles dans les solutés et ils se décomposent facilement dans les solutions acides, limitant leur utilisation à l'état de base.

II.2.b. Ligand Hydrazones

Les hydrazones sont une classe de base de Schiff spéciale avec la structure générale de $R_2C=N-NR_2$ qui sont liés aux cétones et aux aldéhydes par le remplacement de l'oxygène avec le groupe NNR_2 fonctionnel. Ces composés sont généralement formés par la réaction de l'hydrazine avec des cétones ou des aldéhydes. Les bases de Schiff résultantes peuvent se coordonner avec les métaux par l'azoteimine, il y a une large utilisation de ces complexes en catalyse.

Q.SHAO-SONG [17] et coll ont synthétisé un ligand hydrazone nommé N'-(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)-2-methoxybenzohydrazide. La structure de ligand est représentée dans la figure suivante :

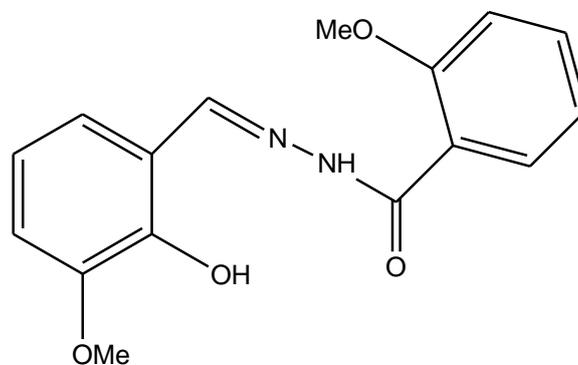


Figure 8: Structure du ligand hydrazone.

II.3. Synthèse des ligands base de Schiff

Il y a plusieurs processus réactionnels pour synthétiser les bases de Schiff. Le plus commun dans des conditions acide catalysée qui est une réaction de condensation d'amine avec de l'aldéhyde ou la cétone sous le reflux (Figure 9). La première étape dans cette réaction est une attaque nucléophile d'atome d'azote d'amine sur le carbone carbonyle, ayant pour résultat un intermédiaire normalement instable de carbinolamine. La réaction peut s'inverser aux produits de départ, or quand on élimine le groupe d'hydroxyle, le lien de C=N est formé et le produit s'appelle l'imine. Beaucoup de facteurs affectent la réaction de condensation, par exemple le pH de la solution aussi bien que les effets stériques et électroniques du composé carbonyle et de l'amine. Dans les solutions acides l'amine est protonée, ainsi il ne peut pas fonctionner comme un nucléophile et la réaction ne peut pas procéder. En outre, dans des conditions très basique la réaction est gênée car les protons ne sont pas disponibles suffisamment pour catalyser l'élimination du groupe hydroxyle de carbinolamine.

Généralement les aldéhydes réagissent plus rapidement que les cétones dans les réactions de condensation.

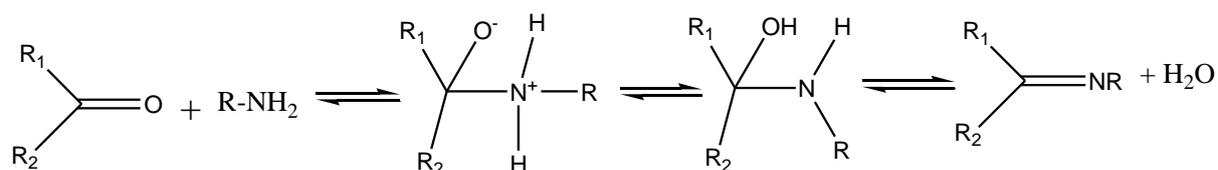
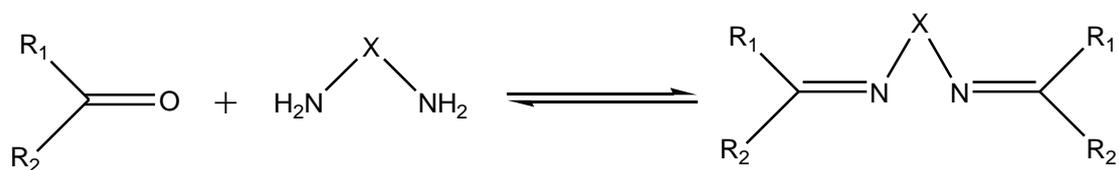


Figure 9: Préparation d'une base de Schiff.

Une molécule de diamine réagit avec deux molécules d'aldéhyde ou de cétone comme dans la réaction suivante (Figure 10) pour la préparation des bases de Schiff symétriques.



R₁ = H ou groupe alkyle

R₂ = phényle ou substitué phénylique, X = groupe alkylique ou arylique.

Figure 10: Préparation des bases de Schiff symétriques.

II.4. Classification des ligands bases de Schiff

A la base de nombreux sites de coordination, on peut classer les ligands, bases de Schiff, selon plusieurs structures: mono, bi, tri, tétra, penta, hexa et heptadenté comme suit:

II.4.a. Base de Schiff monodenté

C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison. Cette base est illustrée par l'exemple qui suit à savoir la réaction de la méthyl-amine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation:

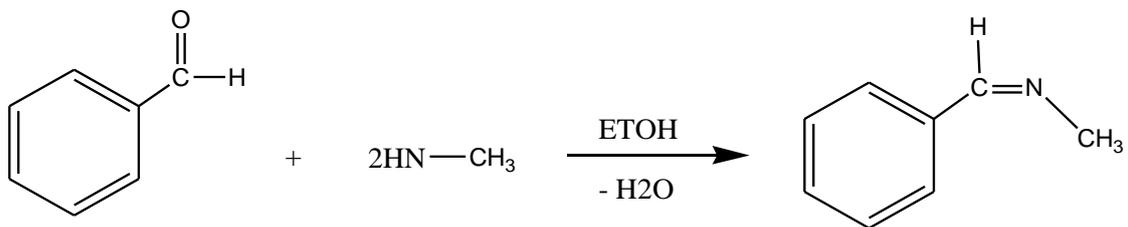


Figure 11: Exemple d'une base de Schiff monodenté.

Signalons toutefois que dans ce type de ligands, la présence d'un seul atome d'azote (N) comme donneur d'électron ne peut stabiliser le complexe [18], bien que Kuzmina et coll[19] aient pu former, avec les ligands illustrés en (Figure 12), un complexe de palladium stabilisé par l'interaction : Pd... .H.

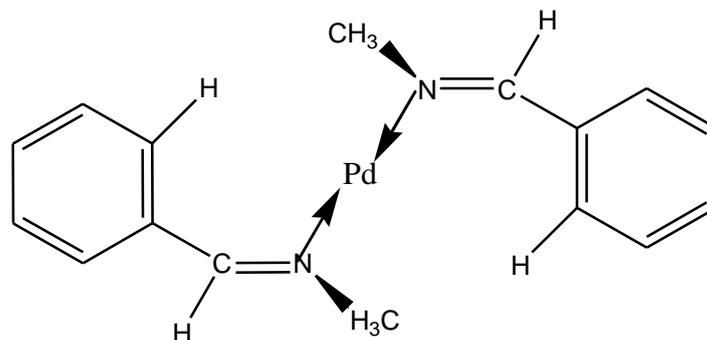


Figure 12: Complexe de Pd à base de Schiff monodenté.

II.4.b. Base de Schiff bidenté

Ce genre de base de Schiff peut exister sous forme de plusieurs types. Les bidentés peuvent être O,O ou bien N,N tels que les composés suivants :

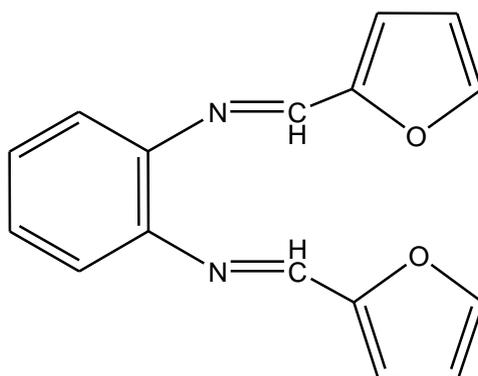


Figure 13 : Exemples de bases de Schiff bidentés [20].

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

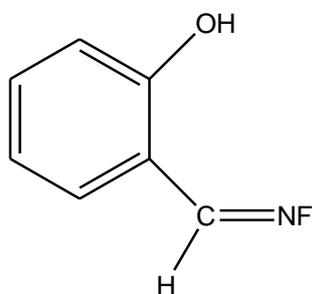


Figure 14: Exemple de base de Schiff bidenté NO donneurs [21].

II.4.c-Base de Schiff tridenté

L'utilisation des ligands tridentés dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs qui profitent de l'effet chélate [22]. Les ligands tridentés qui ont un site (ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables [23].

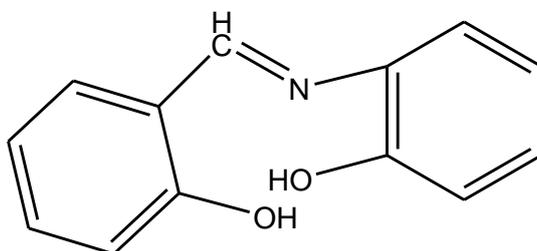


Figure 15: Exemple de Base de Schiff tridenté (ONO donneurs) [24].

On peut trouver également une base de Schiff tridenté (NON) qui peut être présentée par la réaction du salicyaldéhyde avec l'éthylène diamine dans un rapport 1:1.

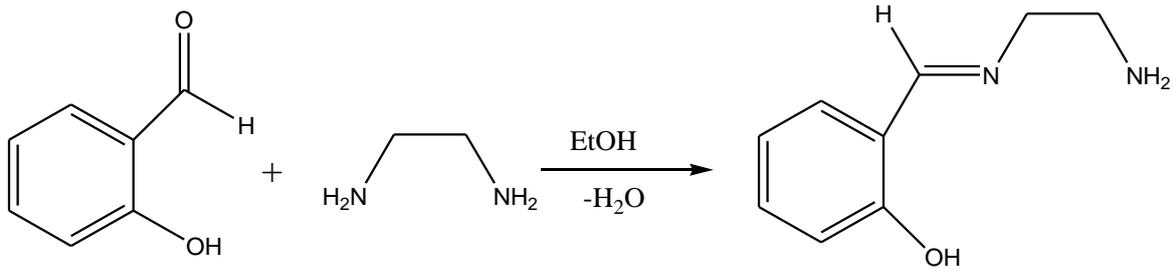


Figure 16: Exemple de base de Schiff tridenté (NON donneurs) [25].

II.4.d. Base de Schiff tétradenté

Les bases de Schiff tétradentés sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à coordonner les ions métalliques. Les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisés par leur structures relatives. Un grand nombre de ces bases de Schiff dérive de l'acétophénone, de salicylaldéhyde ou autres composés apparentés.

II.4.d.1. Type NNOO (N2O2) donneurs

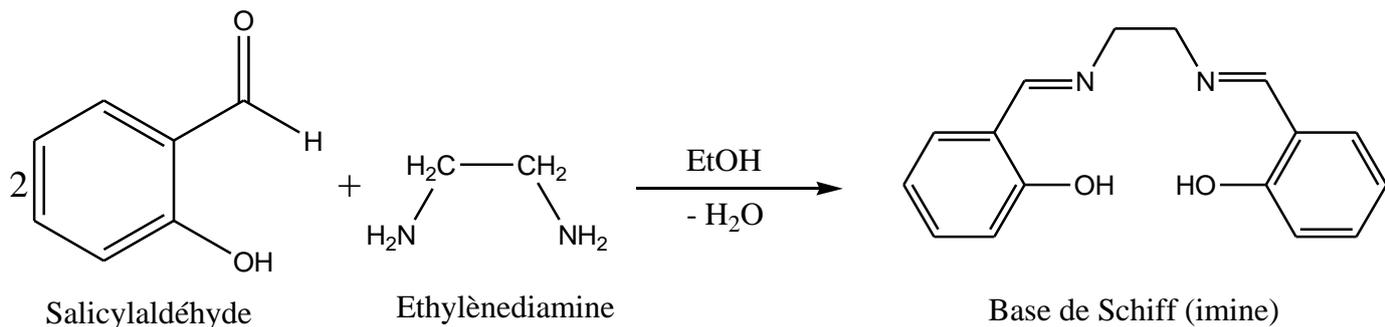


Figure 17: Exemple d'une base de Schiff tétradenté (NNOO donneurs) [26].

II.4.d.2. Type NNNO (N3O) donneurs

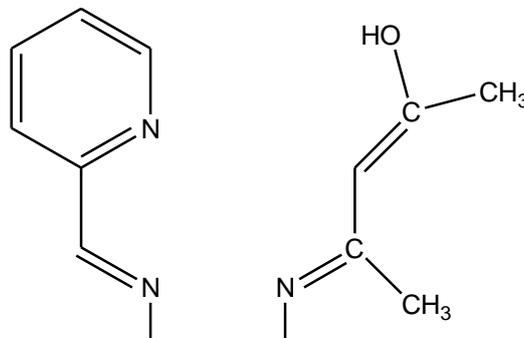


Figure 18: Exemple de base de Schiff tétradenté (NNNO donneurs) [27].

II.4.e. Base de Schiff pentadenté

II.4.e.1. Type NNOOO donneurs (N2O3)

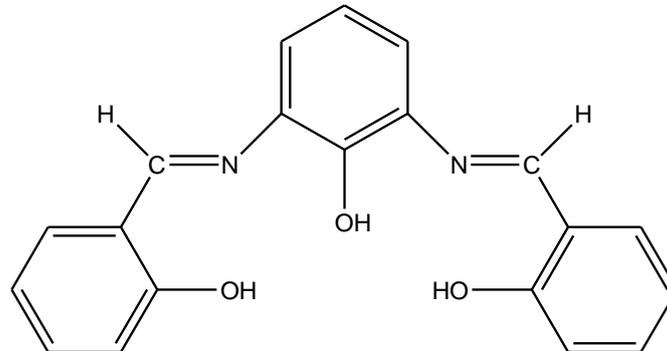


Figure 19: Exemple de base de Schiff pentadenté (N2O3 donneurs) [28].

II.4.e.2. Type N3O2 donneurs

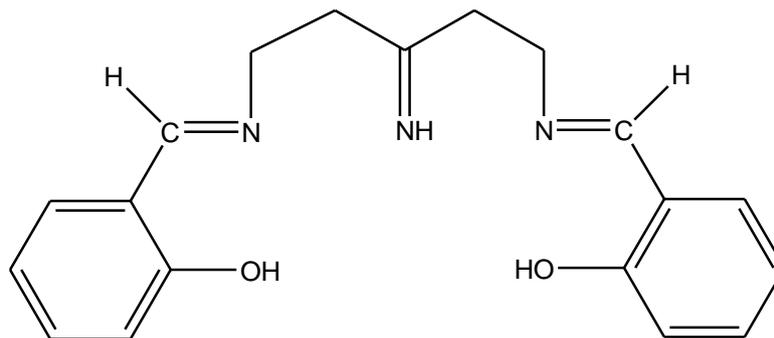


Figure 20: Exemple de base de Schiff pentadenté (N3O2 donneurs) [29].

II.4.f. Base de Schiff hexadenté

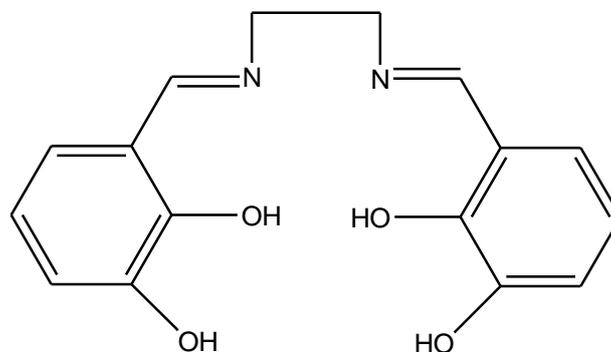


Figure 21: Exemple de base de Schiff hexadenté [30, 31].

III. Application des ligands à base de schiff et de leurs complexes métalliques

Grâce 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. Elles sont également utilisées comme antifertilisants et agents enzymatiques [32]. 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 [33-34]. Des complexes de Co(II) à la base de Schiff sont utilisés dans l'époxydation d'oléfines. Certains complexes de cuivre, attachés à des acides aminés, augmentent le taux d'hydrolyse (de 10 à 50 fois) plus que l'ion de cuivre (II) seul. 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 le Fe montrent une activité bactériostatique vers *B. Sublitis*, *E.Coli* et *S. Aureus* [35]. 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: anti fongique, anti viral, insecticide, anti inflammatoire, anti tumeur et cytotoxique. En polymère, utilisés notamment dans la dégradation de résines (gomme) naturelle, comme initiateur d'émulsion polymérique et la copolymérisation des monomères de diényl et vinyle.

Osowole et coll [36] ont préparé et caractérisé par analyse élémentaire, conductance molaire, IR et RMN des complexes asymétriques de base de Schiff [(HOC₆H₃(OCH₃)C(C₆H₅):N(CH₂CH₂)N:C(CH₃)CH:C(C₆H₅)OH)]. Il a été montré que ce ligand réagit de manière tétra dentée et se coordonne à travers le N iminique et l'O énolique. Les complexes obtenus ont la géométrie plane carrée suivante (Figure 22):

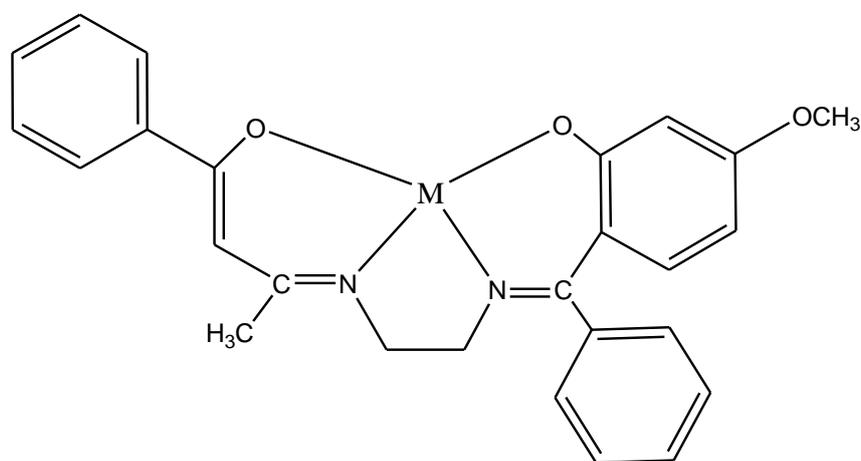


Figure 22 : Structure du ligand base de Schiff avec un métal M.

A.M. Hamil et coll. [37] ont synthétisé des complexes de Co(II) et de Cu(II) avec des bases de Schiff dérivés d'ophénylènediamine 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 (Figure 23). Ces complexes ont montré une meilleure activité antibactérienne par rapport aux bases de Schiff non complexées.

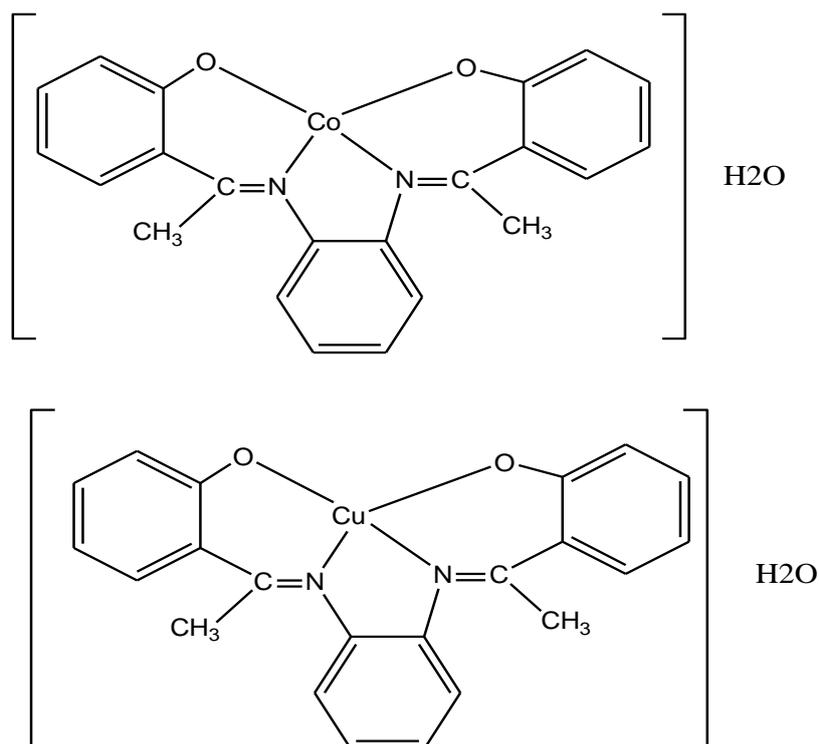


Figure 23: Structure complexes de Co(II) et de Cu(II) avec des ligands bases de Schiff.

F. M. Morad et coll [38] 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 $[NiLOH] H_2O$. Les spectres IR et UV visible, ont suggéré une géométrie plane carrée où le ligand se coordonne à l'ion Ni (II) de manière tridentée (Figure 24). 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.

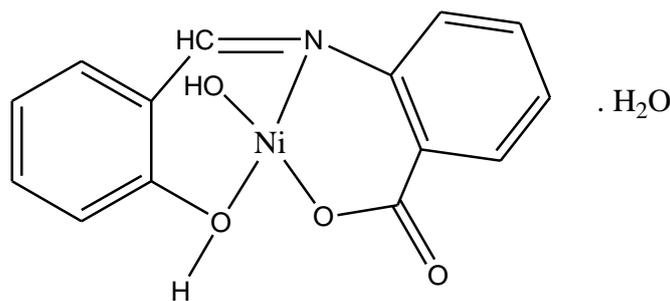


Figure 24: Structure complexe de nickel à base de Schiff.

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 où le ligand se coordonne à travers les groupes C=N et -OH [39].

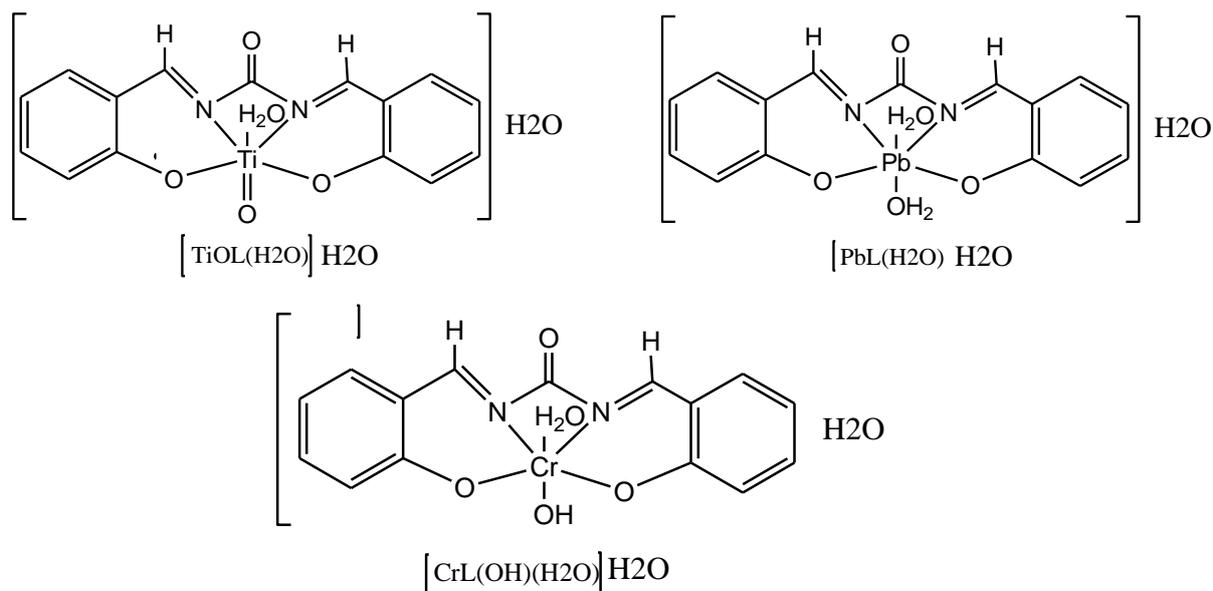


Figure 25: Structure des complexes de Cr(III), Ti(II) et Pb(IV).

S. R. Yaul et coll [40] ont pu synthétiser un ligand base de schiff ((E)-N-(1-(5-chloro-2-hydroxy-4-methylphenyl)ethylidene)-4-nitrobenzohydrazide), par la condensation de l'hydrazide 4-nitrobenzoyl et 2-hydroxy-5-chloro-4-méthylacetophénone, suivant la réaction suivante (Figure 25):

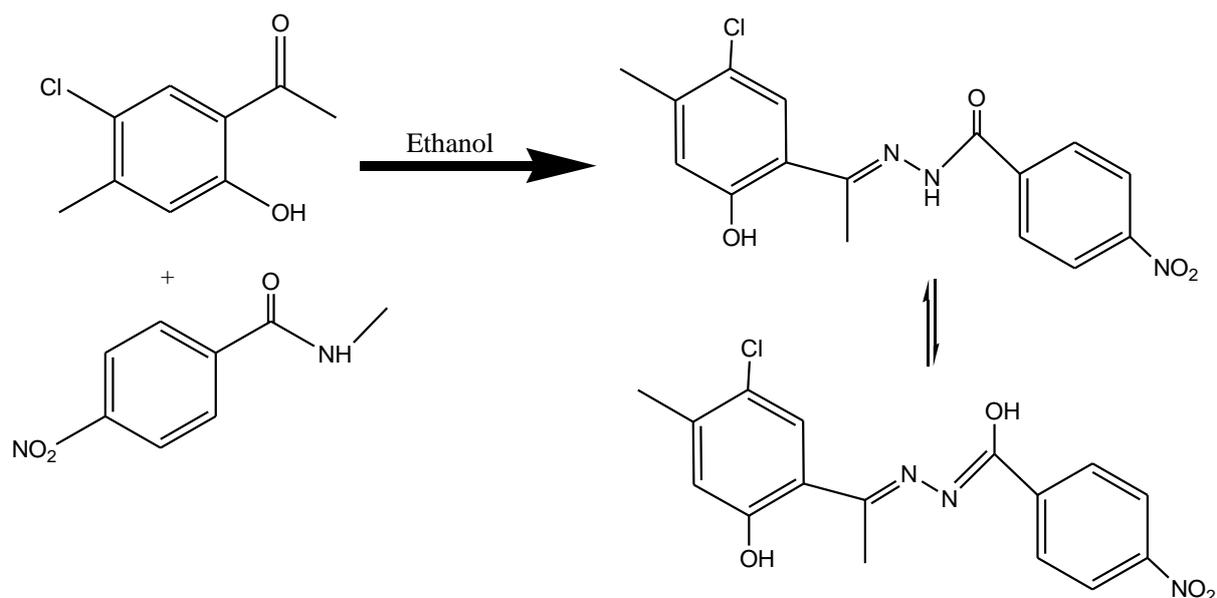


Figure 26 : Etapes de synthèse de la base de Schiff nommée :((E)-N-(1-(5-chloro-2-hydroxy-4-methylphenyl) ethylidene)-4-nitrobenzohydrazide).

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 stœchiométrie M : L de 1 : 1 . Un autre exemple de complexes à base de Schiff, dans lequel l'or a été utilisé comme métal central [41].

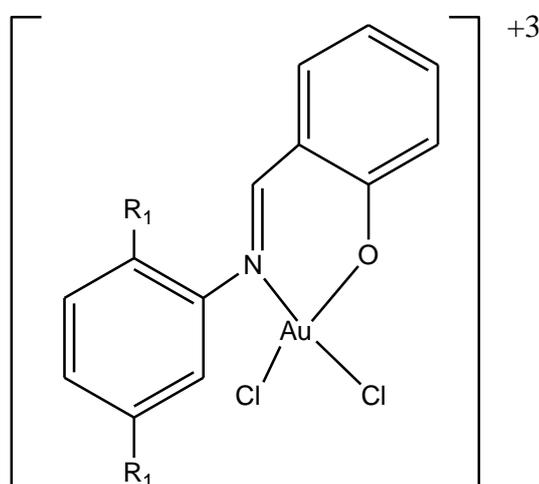


Figure 27: Structure du complexe d'or.

Une autre étude qui avait pour but la préparation de complexes à la base de Schiff (dérivée d'une 2-amino-4-éthyl-5-hydroxybenzaléhyde 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 $3060 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, dans la littérature elle est de l'ordre de $30\text{-}180 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) [42]. 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. Enfin, 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. Le ligand seul ($\text{C}_{19} \text{H}_{24} \text{N}_6 \text{O}_2 \text{S}$) (voire figure 28) montre une activité vers le fongique [43].

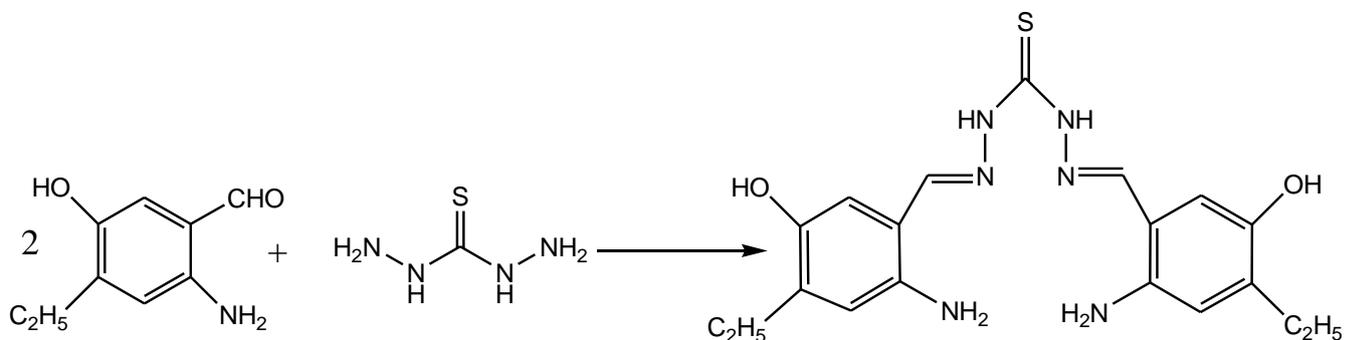


Figure 28: Schéma réactionnel de la synthèse du ligand.

Il existe un nouveau type de base de Schiff à chaîne linéaire (ouverte), appelé trenac ou N-(2-([(1E)-3-amino-1,3-diméthylbutylidène] amino)éthyl)-N-(2-aminoéthyl) éthane-1,2-diamine qui est utilisé comme ligand pour l'ion Cu (II) [44].

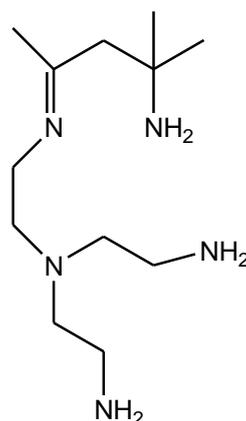


Figure 29: Structure du ligand base de Schiff à chaîne linéaire.

Concernant notre travail, l'application principale adaptée sur nos complexes est le magnétisme moléculaire. En effet, Dans notre vie de tous les jours nous utilisons très souvent des aimants sans nous en rendre compte : nous les retrouvons comme éléments constitutifs des moteurs électriques, des transformateurs, des mémoires d'ordinateurs, etc. Lorsque nous passons à des aimants magnétiques de dimensions nanométriques, les comportements sont profondément modifiés car la taille des aimants se rapproche de celles des atomes qui sont gouvernés par les lois de la physique quantique.

Depuis la découverte des propriétés structurales [45] particulières induisant des propriétés magnétiques intéressantes [46] d'un composé se comportant comme une particule magnétique monodomaine [47]. L'intérêt du chimiste moléculaire à synthétiser de nouvelles molécules contenant des centres paramagnétiques n'a pas cessé de croître [48]. Pour cela nous avons trouvé utile de donner quelques rappels sur le magnétisme moléculaire.

IV. Magnétisme moléculaire

IV.1. Introduction

Les matériaux magnétiques moléculaires sont synthétisés par les chimistes à partir de molécules bien choisies qui doivent posséder au sein de leurs structures un ou plusieurs électrons non appariés. Certaines propriétés découlent directement de la nature des interactions s'instaurant au sein de la structure à l'état solide entre les électrons non appariés. La compréhension du comportement magnétique d'un composé repose sur l'étude des interactions qui existent entre les différents électrons non appariés [49-50].

Origine du magnétisme

Tout corps, plongé dans un champ magnétique H_p acquiert une aimantation M_p telle que l'induction magnétique B_p à l'intérieur du matériau s'exprime par :

$$B_p = H_p + \pi M_p$$

La réponse du matériau vis-à-vis de ce champ est caractérisée par une grandeur qui résume les propriétés magnétiques du matériau qui est la susceptibilité magnétique χ . Et pour un système isotrope s'exprime par :

$$\chi = HM$$

M et H sont des grandeurs scalaires, en système cgs [51].

$$\chi : \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

H: Gauss (G)

M: $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

IV.2. Les comportements magnétiques

La susceptibilité magnétique χ est la somme de deux contributions distinctes associées à différents phénomènes :

$$\chi = \chi_D + \chi_P$$

χ_D et χ_P Représentent respectivement les susceptibilités diamagnétique et paramagnétique du composé. Lorsqu'une des deux grandeurs est majoritaire, le composé est nommé par ce comportement majoritaire.

IV.2.a. Le diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété intrinsèque de la matière [52 -53]. Il est dû à l'interaction du champ magnétique avec le cortège électronique. Ce dernier se comporte en effet comme un circuit électronique et induit un champ magnétique de sens opposé au champ externe appliqué. C'est équivalent à la loi de Lenz. La contribution diamagnétique est indépendante de la température et du champ appliqué, d'une valeur négative et faible ($\chi_{\text{dia}} = -10^{-6} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$); cette valeur est une constante pour un système donné et peut être calculée à l'aide des tables de Pascal [54,55,56,57,58], généralement, elle est calculée par simple addition des contributions diamagnétiques (χ_i^{Dia}) des atomes, groupes d'atomes ou ion métalliques constituant le composé, en corrigeant éventuellement de facteur (ϵ) tels que par exemple la présence de liaisons multiples ou l'aromaticité par exemple.

$$\chi^{\text{Dia}} = \sum_i n_i \chi_i^{\text{Dia}} + \sum \epsilon$$

La valeur de la contribution diamagnétique peut également être déterminée avec une grande précision expérimentalement par la mesure des constituants non paramagnétiques du composé.

IV.2.b. Le paramagnétisme

Le paramagnétisme est la propriété des molécules ou des ions comportant des électrons non appariés, qui de ce fait possèdent un moment magnétique de spin (s). Éventuellement couplé à un moment magnétique orbital. La susceptibilité paramagnétique est positive et supérieure en valeur absolue à celle observée pour un comportement

diamagnétique. En l'absence d'interaction entre les spins et de contributions orbitales, la susceptibilité paramagnétique varie en fonction de la température suivant la loi de Curie :

$$\chi = \frac{C}{T}$$

Où C est la constante de Curie et T la température.

$$C = \frac{Ng^2 \mu_B^2 s(s+1)}{3K}$$

Où g est le facteur gyromagnétique ($g \sim 2.0$ pour un électron libre), μ_B le magnéton de Bohr et K la constante de Boltzmann.

La susceptibilité est inversement proportionnelle à la température, ce comportement s'interprète de la manière suivante: En présence d'un champ magnétique, les moments magnétiques tendent à s'aligner dans le sens du champ, tandis que l'agitation thermique tend à l'empêcher. A très basse température l'agitation thermique étant minimal, les moments magnétiques des différents centres ont tendance à s'aligner avec le champ appliqué et le moment magnétique résultant est non nul. (Figure 30).

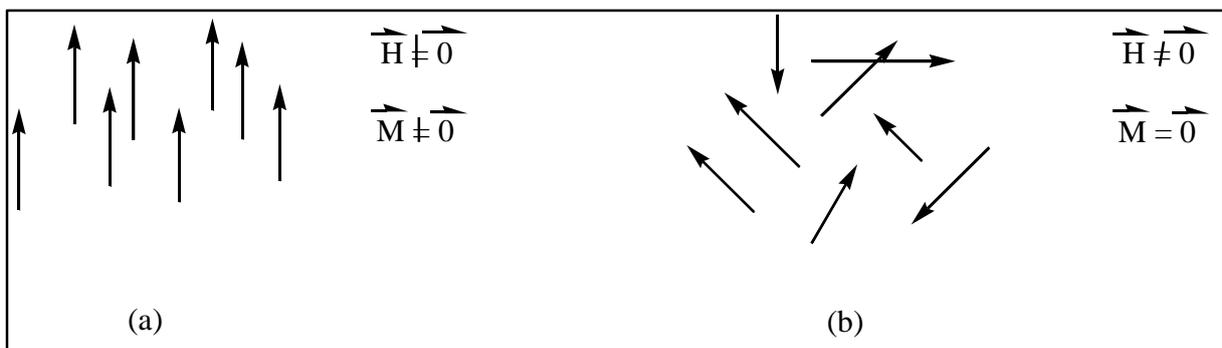


Figure 30 : Moments magnétique d'un matériau paramagnétique en présence d'un champ magnétique.

Dans la matière, les moments magnétiques ne sont pas libres mais interagissent entre eux. Cette interaction est appelée champ moléculaire ou d'échange et correspond à l'aimantation moyenne due à l'ensemble de tous les autres spins. La transition d'un \neq

comportement indépendant à un comportement coopératif est associée à une température caractéristique. Cette interaction peut être vue comme perturbation du système et décrite par la loi de Curie Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

Où θ est la constante de Weiss (Kelvin).

Le tracé de $1/\chi$ en fonction de la température pour un système obéissant à la loi de curie-weiss mené à l'étude de trois cas distincts est présenté dans la figure 29.

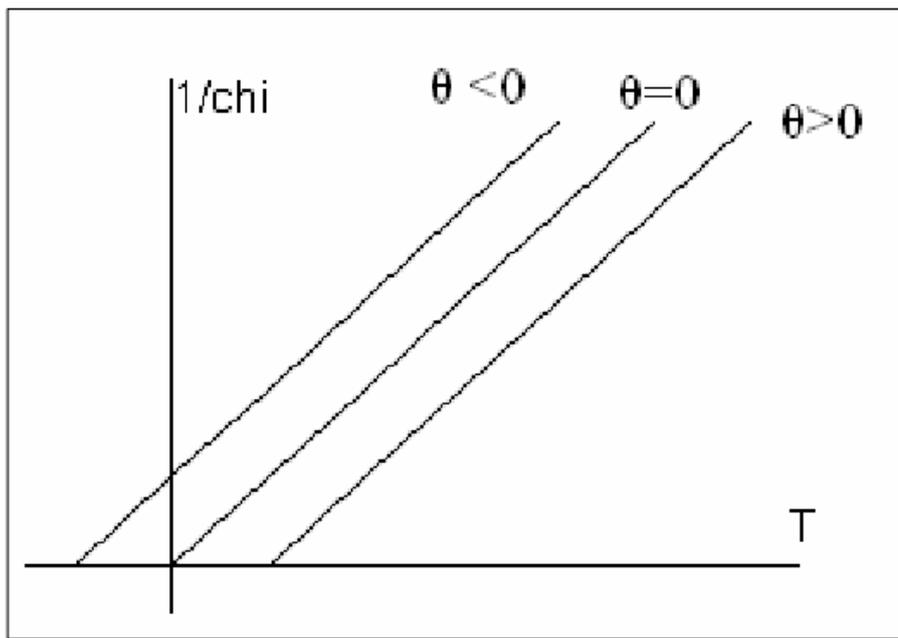


Figure 31: Représentation générale d'une loi du type curie weiss suivant le signe de θ .

Dans le cas où $\theta = 0$ on parle de la dépendance de l'inverse de la susceptibilité magnétique χ en fonction de la température pour un composé obéissant à la loi de curie. Dans le cas de $\theta > 0$, on parle d'interaction ferromagnétique entre les différents spins; alors qu'une interaction antiferromagnétique engendre une valeur de $\theta < 0$. Quand ces interactions deviennent assez fortes devant la température, un ordre magnétique à longue distance apparaît.

IV.2.c. Le ferromagnétisme

En dessous d'une certaine température, certains matériaux présentent une aimantation spontanée en l'absence de tout champ magnétique extérieur. Un tel comportement suggère un arrangement régulier des spins électroniques et des moments magnétiques. Cet arrangement est décrit par un alignement parallèle de ces spins dans une même direction générée par des interactions dites ferromagnétique (Figure 32). Ces interactions se propagent à longue distance au sein du matériau, et celui-ci est un aimant en dessous de la température dite de curie T_c . Son aimantation décroît lorsque la température augmente jusqu'à s'annuler pour $T = T_c$. Au dessus de T_c , il suit un comportement paramagnétique décrit par la loi de curie-weiss avec θ positif.[39,40].

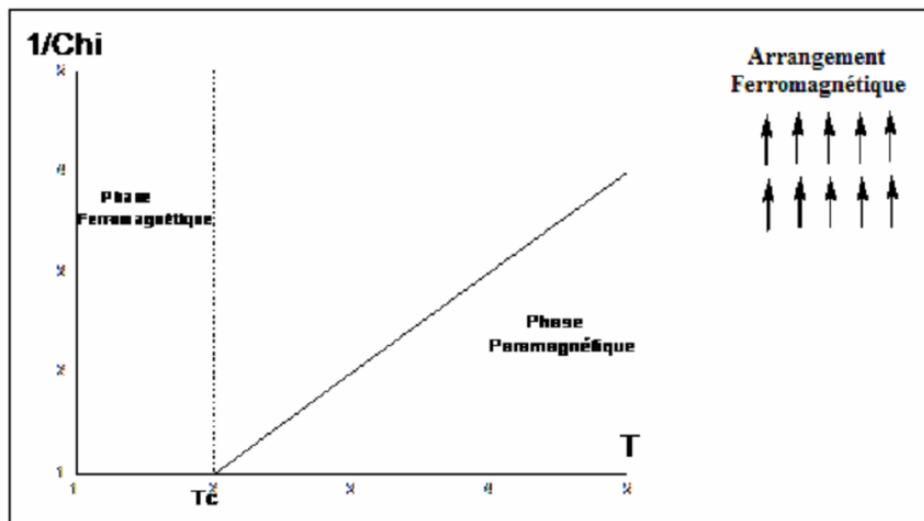


Figure 32: Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé ferromagnétique.

IV.2.d. L'antiferromagnétisme

La nature des interactions entre les centres métalliques peut varier au sein du matériau. Les interactions dites antiferromagnétiques peuvent tendre à aligner les moments magnétiques de façon antiparallèles les uns par rapport aux autres, aucune aimantation spontanée n'est alors observée. L'antiferromagnétisme se caractérise par une disparition des propriétés magnétiques du composé en dessous de la température de Néel (T_N). Au dessus de cette température le composé suit un comportement de type curie-weiss (figure 33) avec une valeur de θ négative.

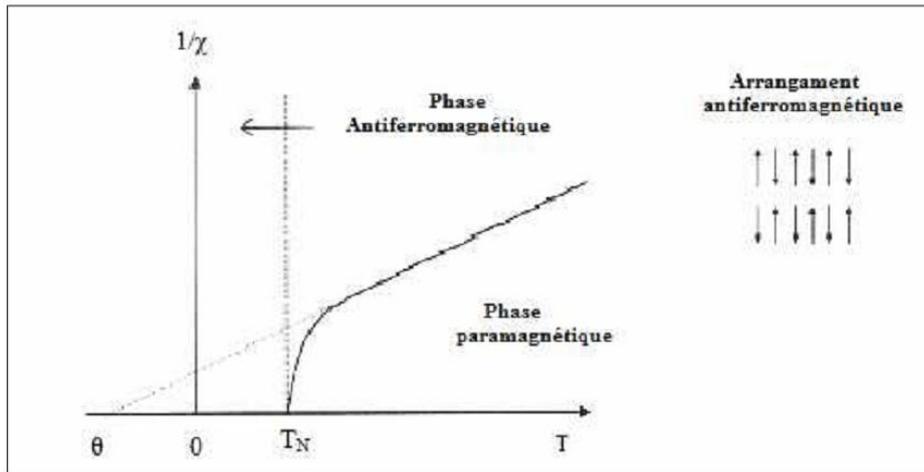


Figure 33: Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé antiferromagnétique.

IV.2.e. Le ferrimagnétisme

C'est un cas particulier de l'interaction antiferromagnétique ; il est alors observé lorsqu'on met deux spins différents au sein d'un même système. Cependant, en dessous d'une température critique T_c , les matériaux ferrimagnétiques diffèrent des antiferromagnétiques par le fait que dans ce cas on obtient un moment magnétique résultant non nul. Un composé ferrimagnétique présente également une aimantation spontanée en dessous de la température de Curie. Au dessus de la température T_c , le matériau suit la loi de Curie-Weiss (Figure 34), avec θ négative.

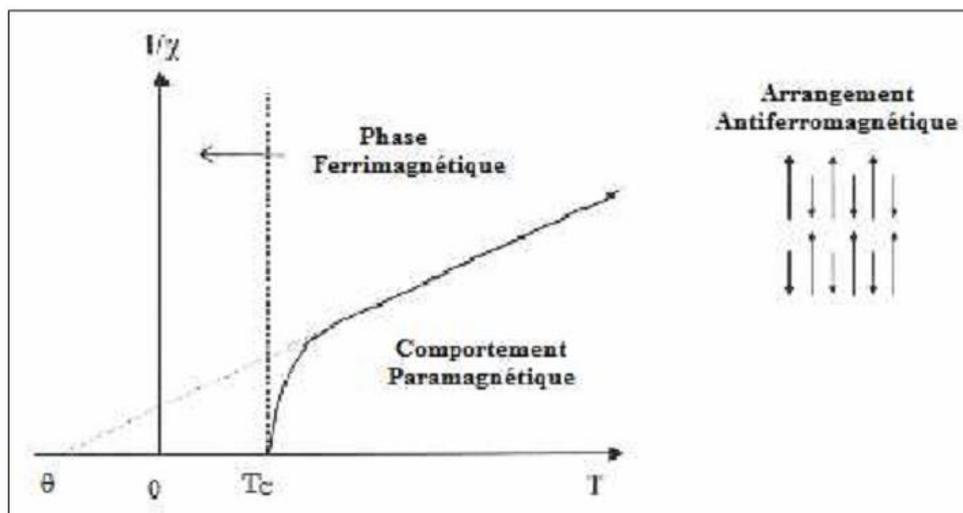


Figure 34: Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé ferrimagnétique.

Références

- [1] D. Commeruc: Catalyse de Coordination. Technique d'ingénieur (1990) 1220.
- [2] M. Roche, J. Desbarres, C. Colin, A. Jard, D. Bauer: Chimie des solutions. (1990) 125.
- [3] H. Irving, R.J.P. Williams. J. Chem. Soc. (1953) 3192.
- [4] G. Schwarzenbach, H. Senn, G. Andergg; Helv. Chem. Acta.(1953) 1886.
- [5] V. P. Peiffer, T.Tsumaki. J. Pract. Chem. 84 (1933) 503.
- [6] A. Ghames, T. Douadi, Dj. Haffar, S. Chafaa, M. Allain, M. A. Khan, G. M. Bouet. Polyhedron. 25 (2006) 3201.
- [7] C.A. Surishan, P, K .Bhattachrya, J. Molec. Cataly. 130 (1978) 73.
- [8] M. A. Mesubi et B. A. Omotowa. Synth. React. Inorg.Met-Org. Chem. 23 (1993) 435.
- [9] S. Djabbar-Sid, O. Benali-Baitichet J. P. Deloume. Polyhedron.16 (1997) 2175.
- [10] Y. Sharma, H. N. Pandeyet P. Mathur. Polyhedron.13 (1994) 3111.
- [11] H. Kapour, R. Sadegh, V. Parish. J. Molecules 7 (2002) 140.
- [12] M. MazlounArdakani, M. KhayatKashani, M. Salavati-Niasari, A. A. Ensafi. Sensors and Actuators. B 107 (2005) 438.
- [13] L.C. Nathan, J.E. Koehne, J.M. Gilmore, K.A. Hannibal, W.E. Dewhirst et T.D. Mai. Polyhedron. 22 (2003) 894.
- [14] E. Szlyk, A. Surdykowski, M. Barwiolek et E. Larsen. Polyhedron. 21 (2002) 2711.
- [15] P. Arnaud. Cours de chimie organique. 11ème édition; Bordas, Paris (1978).
- [16] C. Ouahes. Chimie Organique, Edition OPU (1988) 307.
- [17] SHAO-SONG QIAN, MIAO-MIAO ZHEN, YUE ZHAO, NA ZHANG, ZHONG-LU YOU, AND HAI-LIANG ZHU. J. Chil. Chem. Soc., 58, N° 1 (2013).
- [18].SantarupaThakurta et coll .Journal of Molecular Structure 929 (2009) 112–119.
- [19]. R.J. Burt, Leigh et C. J. Pickett; J. Chem. Soc. Chem. Comm.,940 (1996). Watkins, J.R. Behling, E.Kariv et L.L.MillerJ. An. Chem. Soc. 97 (1975) 35-49.
- [20] Université de Fribourg ; Chimie générale, campus virtuel suisse (CVS) (2005).
- [21] S. Dutta et A. Chakratvorty. Polyhedron 13 (1994) 1811.
- [22] C.Y.Wong et R.Mc Donald. Inorg. Chem. 35 (1996) 325.
- [23] Y.Li, Y. Liu, W. Buo, J. Guo, et Y.Wang. Chem. Commun (2000) 155.
- [24] V.Barda, J.Varquez, F.Lopez, R.Santillan, et N.Farfan.J.Org.-met.Chem. 23 (2005) 690.
- [25] R.Manchauda; Coord. Chem. Rev. 1 (1995) 144.
- [26] T.L.Sidall, N.Miyaura, J.C.HuffmanetJ.K..Kochi. J. Chem. Soc. Chem.Com. (1983) 1185.

- [27] M.S.Ray, R.BhaHacharya, S.Chaudhuri, L.Rigi, G.Bocelli, et G.Mukhopadhyay, A.Ghsosh. *Polyhedron* 22 (2003) 617.
- [28] M.Mikuriya et A.Kawamori. *Chem.Lett.* (1995) 1095.
- [29] M.Amirnasr, K.J.Schenk, Schenk, S.Meghdani, et M.Morshedi; *Polyhedron* (2005).
- [30] L.Salmonet all. *Chem. Com.* (2003) 762.
- [31] T.Le Borgne et all. *Chem, Eur, J.* 8 (2002) 773.
- [32] S.Kumar, D.NathDath, P.V.Saxena, *J. Sci. Indus. Res.* 68 (2009) 187.
- [33] A.Nishinaga, T. Yamada, H.Fujisawa, K.Ishizaki, *J.MolCatal.* 48 (1988) 24964.
- [34] R.Sreekala, K.K. Yusuff, *Chem. Abstr.* 130 (1999) 115551.
- [35] Y. Ma, Y. Fan, D.Y. Wang, *Chem. Abstr.* 143 (2005) 3996.
- [36] A. A. OSOWOLE. *J.Chem.* 5 (2007) 130-135.
- [37] A. M. Hamil, K.M. Khalifa, A. LHouni, M.M. Elajaily, *RASAYAN. J.Chem.2* (2009) 261-266.
- [38] F.M. Morad, M.M.EL.ajaily, S. Ben Gweirif, *J.Sci. Its App.* 1 (2007) 72-78.
- [39] F.A. Abdseed1, M.M. Elajaily. *Inter. J. Pharm.Tech. Res.* 1 (2009) 1097-1103.
- [40] S.R. Yaul, A.R. Yaul, G.B. Pethe, A.S. Aswar. *Amer.Eura. J.Sci. Res.* 4 (2009) 229-234.
- [41] X. Zhang, F.X. Llabres i Xamena, A. Corma. *J.Cata.* 265 (2009) 155–160.
- [42] R. Kumar, R. Singh, *Turk. J.Chem.* 30 (2006) 77.
- [43] B. Megaterium, la fungi K. Fragilis et la R. Rubra *J. Serb. Chem. Soc.* 75 (2010) 629–637.
- [44] C. Ouahes ; *Chimie inorganique, sciences biomédicaux et sciences de la nature* (1988).
- [44] Mehdi Bayat, SadeghSalehzadeh, GernotFrenking. *J. Organometl. Chem.* 697 (2012) 74-79.
- [45] S.A. AbdelLatif, H.B. Hassib, Y.M. Issa. *SpectrochimicaActa Part A* 67 (2007) 950–957.
- [45] T.Lis. *ActaCrystallogr.Sect. B* 36 (1980) 2042.
- [46] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novaca. *Nature* 365 (1993)141.
- [47] W. Wernsdorfer, *Adv. Chem. Phys.* 99 (2001) 118.
- [48] C. Beghidja, thèse de doctorat, université Louis Pasteur. France (2005).
- [49] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, (1993) .
- [50] C.J. O'Connor, *Prog. Inorg.Chem.* 30 (1982) 203.
- [51] P.W. Atkins, *Chimie Physique*, Deboeck Université (2000) 670.
- [52] L. Smart, E. Moore, *Introduction à la chimie du solide*, Masson (1995) 275.
- [53] A. Michel, *Magnétisme Généralité*, Masson et Cie Editeurs (1966).

- [54] W. E., Theory and application of molecular Paramagnétisme, Eds. E. A. (1976) 1835
- [55] A. Pacault, Rev. Sci., 19480, 86, 38.
- [56] P. Pascal, Ann. Chim. Et Phy. 19 (1912) 5.
- [57] P. Pascal, Ann. Chim. Et Phy. 25 (1912) 289.
- [58] P. Pascal, Ann. Chim. Et Phy. 29 (1913) 218.

Chapitre II

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Réactifs et produits utilisés

Salicyaldéhyde (2-hydroxybenzaldehyde), O-vanilline, 1-3-diaminopropane-1-2-diaminobenzène, Ethylène-1-2-diamine, Acétate de zinc, Triéthyléamine, Nitrate de baryum hexahydraté, Chlorure de manganèse dihydraté, Nitrate de calcium tetrahydraté.

I.1. Les solvants utilisés

Dans notre étude nous avons utilisé les solvants suivants méthanol et l'éthanol, leurs propriétés physicochimiques sont récapitulées dans le tableau

Tableau 1 : les propriétés physicochimiques des deux solvants utilisés

Solvant	Méthanol	Ethanol
Point d'ébullition	65°C	78°C.
Densité à 25 °C	0,79	0.78
Masse molaire (g/mol)	32	46
Formule brute	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ OH.

L'objectif de cette partie est de synthétiser trois ligands base de Schiff symétrique tertradenté à partir de trois différentes diamines, leurs complexes de zinc et finalement les complexes de zinc alcalino-terreux. Pour mieux comprendre les processus chimiques mis en jeu lors de la préparation des ligands base de Schiff et de leurs complexes, une connaissance des caractéristiques de ces derniers est nécessaire afin de suivre l'évolution des matériaux lors de leur synthèse, ceci implique des techniques comme :

II. Méthodes d'analyses utilisées

II.1. Spectrophotométrie infrarouge IR

II.1.1.Principe

Les techniques de spectrophotométrie infrarouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de proposer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée [1].

Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels constituant le composé sont exposés à un rayonnement électromagnétique.

Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [2] :

-proche infrarouge : $\lambda = 0.8$ à 2.5 mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).

-moyen infrarouge : $\lambda = 2.5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).

-lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

II.2.Résonance magnétique nucléaire du proton RMN-1H

II.2.1.Principe

La résonance magnétique nucléaire fut découverte en 1945. Elle est à la fois une analyse structurale et quantitative. L'enregistrement d'un spectre RMN ^1H correspond à des transitions à l'échelle du spin des noyaux atomiques (des énergies de très faibles intensités car les longueurs d'onde sont de l'ordre de 1 mètre ou plus). Les signaux mesurés dans les

spectres de la résonance magnétique nucléaire sont présentés sous forme d'un singulet, d'un doublet, d'un triplet, ou de multiplet selon la structure de la molécule. La RMN est une technique d'analyse chimique très utilisée pour déterminer la composition moléculaire et la pureté d'un échantillon. En mesurant la fréquence de résonance des spins nucléaires de certains noyaux atomiques lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique intense, on peut étudier l'environnement chimique de ces atomes. Ces informations permettent d'identifier les molécules, de déterminer leur structure et d'étudier certaines de leurs propriétés physiques (changement de conformation, de phase, solubilité, auto-diffusion...). Ils existent aujourd'hui une grande variété d'expériences RMN qui permettent de déterminer ou de corréler quantité de paramètres structuraux ou dynamiques, aussi bien en phase liquide qu'en phase solide.

II.3.Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

II.3.1.Domaine spectral

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm. Il est divisé en trois parties:

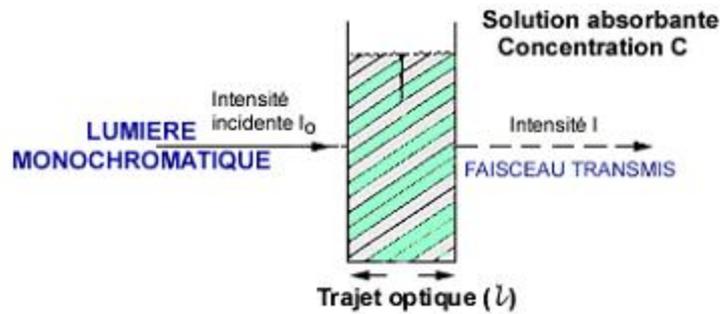
- le visible: 800 nm - 400 nm
- l'UV-proche: 400 nm - 200 nm.
- l'UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

II.3.2.Principe

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

I.3.3.Loi d'absorption de la lumière - loi de BEER-LAMBERT

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l .



Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I : *l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle* :

$$I = I_0 e^{-k l C}$$

- * I_0 est l'intensité de la lumière incidente
- * I est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)
- * l est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)
- * C est la concentration des espèces absorbantes
- * k est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire $\log(I_0/I) = k l C / 2.3 = \epsilon l C$

- * $\log(I_0/I)$ est appelé **absorbance (A)**
- * $I/I_0 = T$ est **la transmission**
- * % T est **la transmittance**
- * ϵ est le **coefficient d'extinction molaire** ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ϵ est en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

On obtient alors la relation connue sous le nom de **loi de Beer-Lambert** :

$$A = -\log T = \epsilon l C$$

II.4. La chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince est une technique d'analyse extrêmement utile. On l'utilise en générale pour suivre l'avancement des réactions, connaître la composition de fraction séparée sur colonne ou contrôler la pureté des produits. Il existe différentes sortes de plaques et d'adsorbants. Parmi les plaques commerciales, certaines sont traitées par substance fluorescente qui permet la révélation en UV. Les adsorbants peuvent être : les gels de silice, ce sont de loin les plus courants ; l'alumine, fréquemment utilisée pour l'analyse de substances basiques. L'adsorbant peut être déposé sur différents supports : plaques d'aluminium, de plastique ou de verre.

Les rapports des hauteurs de migration du composé et du front de l'éluant est appelé rapport frontale, noté R_f défini par le rapport suivant :

$$R_f = d_{\text{substance}} / d_{\text{solvant}}$$

Dans lequel:

$d_{\text{substance}}$: Distance parcourue par le composé (mesurée au centre de la tache)

d_{solvant} : Distance parcourue par le front du solvant.

L'éluant doit être choisi de telle sorte que produits et réactifs aient des R_f différents, afin de pouvoir les distinguer sur plaque.

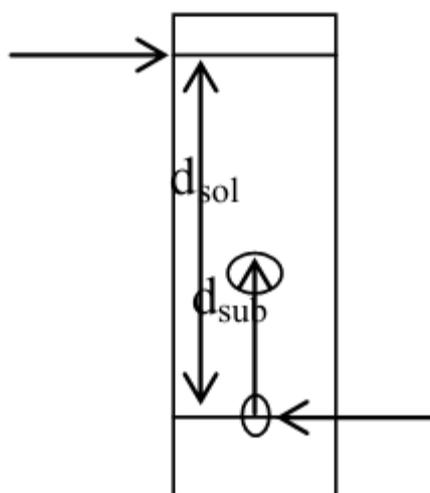


Figure 1: plaque de CCM (chromatographie sur couche mince).

II.5. Appareillages utilisés et conditions opératoires

II.5.1. Spectroscopie d'absorption infra rouge IR

Les spectres infrarouge des différents ligands et complexes ont été enregistrés dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000 cm^{-1} selon l'appareil utilisé. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une spectroscopie Infrarouge de type Matison Genes, du Laboratoire de Chimie Organique et Substances Naturelles et Analyses (COSNA), Spectromètre Perkin Elmer 1725 et Spectromètre Perkin Elmer GX 2000 du laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) du CNRS de Toulouse, avec et sans pastilles de bromure de potassium KBr selon l'appareil utilisé.

II.5.2. La résonance magnétique nucléaire

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire type **Bruker Avance 400WB**, au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse sur les échantillons solide en utilisant le DMSO comme solvant.

II.5.3. La Chromatographie sur couche mince

La pureté des ligands synthétisés a été contrôlée par la CCM en utilisant des plaques en gel de silice. La révélation des produits a été effectuée avec une lampe UV multi bandes 365 nm model VL-6.L.

II.5.4. L'analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées en France au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse sur un Analyseur PERKIN ELMER 2400 série II qui effectue la micro-analyse des éléments C,H,N et S.



PERKIN ELMER 2400 série II



Micro balance Sartorius

III. Synthèse des ligands

Généralement les bases de Schiff les plus étudiées, sont obtenues par condensation de salicylaldéhyde ou de ses dérivés avec une diamine. La première étape dans cette réaction est une attaque nucléophile l'atome d'azote d'amine sur le carbonyle du salicylaldéhyde ayant pour résultat un composé intermédiaire (carbinolamine) instable, l'élimination de ce dernier conduit à la formation d'une fonction imine [3].

III.1. Ligand L1

Pour la synthèse du ligand L1, nous avons suivi la méthode décrite par Santarupa et coll. Ces derniers ont synthétisé un ligand base de Schiff symétrique tétradenté à partir de l'o-vanilline et la 1-3-diaminopropane sous reflux pendant 3 heures [4]. Dans notre synthèse, nous avons utilisé la salicylaldéhyde et l'éthylène-1-2-diamine.

Mode opératoire

Dans un ballon de 100 ml, on met 2 mmole de salicylaldehyde (0.244g) dissoute dans 10 ml d'éthanol, puis on ajoute 1 mmole de l'éthylène-1-2-diamine (0.060g) dissoute dans 10 ml d'éthanol. Enfin on ajoute 15 à 20 ml d'éthanol pour diluer le mélange et on le laisse sous reflux pendant 3 heures tout en maintenant la température de la solution à 50° C. Après refroidissement pendant environ une heure à température ambiante, on fait passer le produit au rot à vapeur, on obtient un précipité jaune clair, qui va être lavé par la suite avec de l'éther. La pureté du produit obtenu a été vérifiée à l'aide d'une analyse par spectrophotométrie infrarouge (IR).

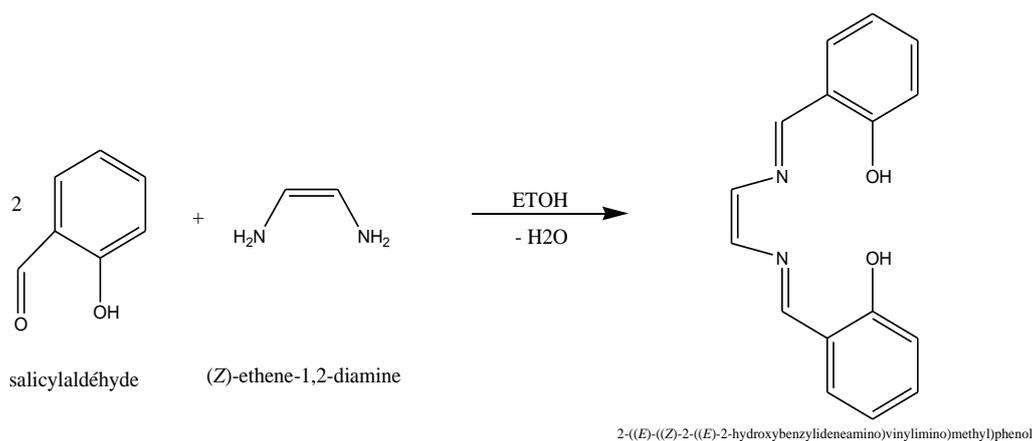


Figure 2: Schéma réactionnel du ligand L1

III.2. Ligand L2

Pour la synthèse du ligand L2, on suit la méthode décrite par Wing-kit et coll, dans la quelle Ils ont préparé un ligand base de Schiff symétrique tétradenté à partir d'o-vanilline et la 1-2-diaminobenzène. Ils ont laissé le mélange réactionnel sous reflux pendant 12 heures [5].

Mode opératoire

On mélange 2 mmole de salicylaldehyde (0.244g) dissoute dans 10 ml d'éthanol et 1 mmole de 1-2-diaminobenzène (0.108g) dissoute dans 10 ml d'éthanol dans un ballon puis on ajoute 25 a 30 ml d'éthanol et on laisse le mélange sous reflux pendant 4 heures tout en maintenant la température de la solution à 50° C. Après refroidissement pendant environ une heure à température ambiante, on fait passer le produit au rot à vapeur, on obtient un précipité jaune qui va être lavé par la suite avec de l'éther. La pureté du produit obtenu a été vérifiée à l'aide d'une analyse par spectrophotométrie infrarouge (IR).

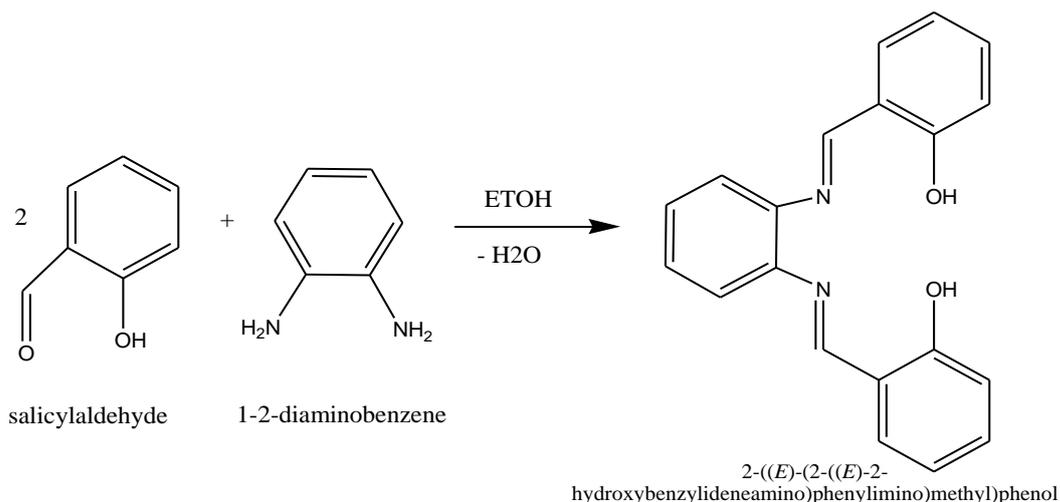


Figure 3: Schéma réactionnel du ligand L2

III.3. Ligand L3

Pour la synthèse du ligand L3, on procède de la même façon que précédemment mais on va utiliser 1-3-diaminopropan-2-ol comme diamine.

Mode opératoire

Dans un ballon bicol on met 2 mmole d'o-vanilline (0.304g) dissoute dans 40 ml de méthanol et on ajoute 1 mmole de 1-3-diaminopropan-2-ol (0.090g) dissoute dans 10ml de méthanol tout en maintenant la température de la solution à 50° C. Le mélange réactionnel est laissé à reflux sous agitation magnétique pendant 4 heures. Après refroidissement pendant environ une heure à température ambiante, on fait passer le produit au rot à vapeur. On remarque que le produit obtenu au fond du ballon n'a pas précipité. On lui ajoute du méthanol ainsi il devient soluble. On le laisse s'évaporer dans un bécber pendant une nuit. Le solvant s'est presque totalement évaporé, on obtient un précipité jaune avec très peu d'huile marron. On ajoute l'éther, on filtre sous vide et on obtient un précipité jaune. La pureté du produit obtenu a été vérifiée à l'aide d'une analyse par spectrophotométrie infrarouge (IR) et spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN 1H).

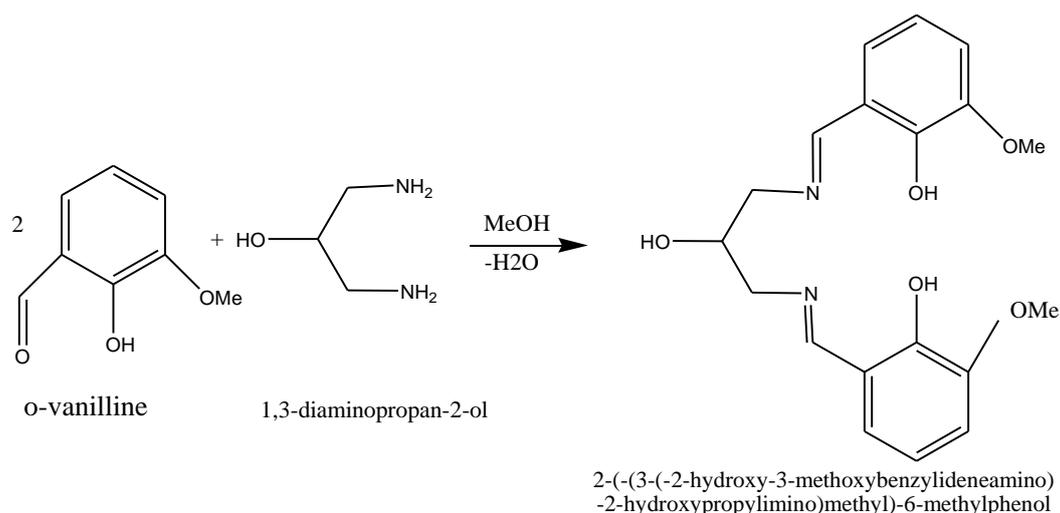


Figure 4: Schéma réactionnel du ligand L3

IV. Synthèse des complexes de zinc

Wing-kit et coll ont synthétisé des complexes de zinc à partir des ligands base de Schiff tétradentés en mettant en contact 1 mol de ligand et 1 mol de l'acétate de zinc sous reflux pendant une nuit [5]. Dans notre synthèse, deux voies peuvent être utilisées pour la synthèse de ces complexes. La première consiste à faire une synthèse du ligand d'abord ensuite le complexe et la deuxième est une synthèse directe du complexe. Pour les complexes ZnL1 et ZnL2 on a suivi la deuxième voie. Pour le complexe ZnL3 puisque il est synthétisé pour la première fois on doit procéder par les deux voies.

IV.1. Synthèse de complexe ZnL1

Mode opératoire

Après avoir laissé le ligand L1 sous agitation dans le méthanol pendant 30 min, on ajoute au mélange réactionnel 1 mmol d'acétate de zinc, un excès de triéthylamine, quelques gouttes d'eau et environ 40 ml de méthanol. On laisse le mélange sous agitation à température ambiante pendant 3 heures. Après filtration sous vide, on obtient un précipité jaune. Après quelques jours ce complexe a été caractérisé par spectrophotométrie infrarouge et analyse élémentaire.

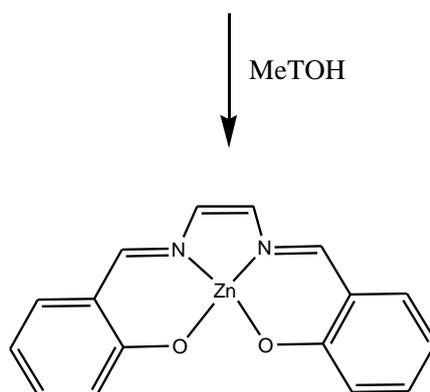


Figure 5: Schéma réactionnel du complexe ZnL1

IV.2.Synthèse du complexe ZnL2

Mode opératoire

Après avoir laissé le ligand L2 sous agitation pendant 30 min, on a ajouté au mélange réactionnel une 1 mmol d'acétate de zinc, un excès de triéthylamine, quelques gouttes d'eau et environ 40 ml de méthanol. Le mélange a été laissé sous agitation à température ambiante pendant 3 heures. Après filtration sous vide on obtient un précipité jaune. Le complexe a été caractérisé par : spectroscopie d infrarouge, RMN 1H et l'analyse élémentaire.

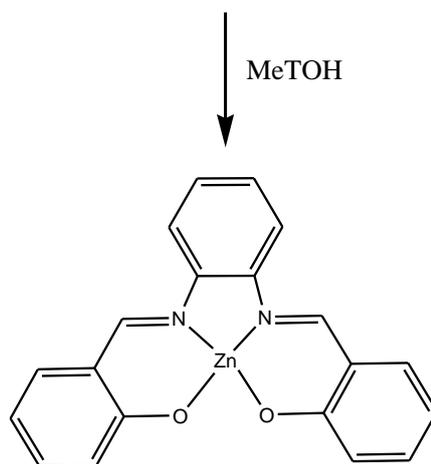


Figure 6: Schéma réactionnel du complexe ZnL2

III.3. Synthèse du complexe ZnL3

Mode opératoire (1^{er} voie)

Dans un ballon Bicol, on met 1 mmol de L3 puis on ajoute 30 à 40 ml de méthanol, 1 mmol d'acétate de zinc, un excès de triéthylamine et quelques gouttes d'eau. Le mélange réactionnel est laissé au reflux sous agitation magnétique pendant 3 heures. On fait passer le produit au rot à vapeur, on obtient un précipité jaune. La caractérisation du complexe a été faite à l'aide de spectrophotométrie infrarouge, spectroscopie RMN ¹H, une analyse élémentaire et la chromatographie sur couche mince (CCM).

Mode opératoire (2^{ème} voie)

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 dans un erlenmeyer, et on le laisse sous agitation pendant 30 min. Après on ajoute au mélange réactionnel une 1 mmol d'acétate de zinc, un excès de triéthylamine, quelques gouttes d'eau et environ 40 ml de méthanol et on laisse le mélange sous agitation à température ambiante pendant 3 heures. Après filtration on obtient un précipité jaune.

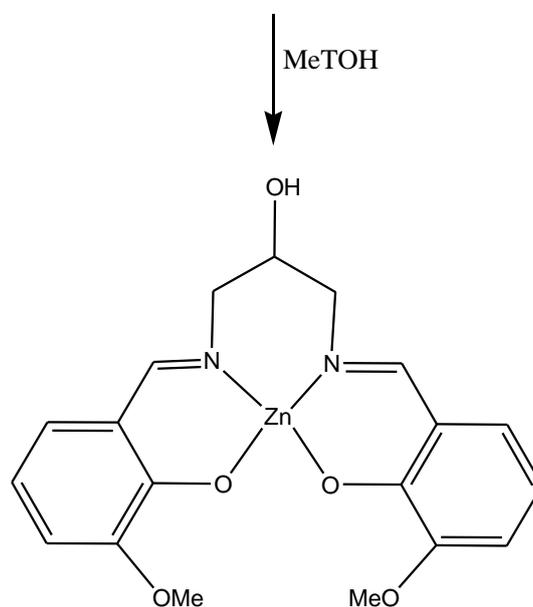


Figure 7: Schéma réactionnel du complexe ZnL3

V. Synthèse des complexes L3Zn-alkalino-terreux

V.1. En utilisant le nitrate de manganèse hexahydraté

Mode opératoire

Dans un erlenmeyer on met 0.12 mmole (0.05 g) de ZnL3 ; 0.12 mmole (0.02 g) de nitrate de manganèse hexahydraté et on ajoute 20 ml de méthanol. Le mélange est laissé sous agitation pendant une heure à température ambiante. Au début de la réaction le mélange était trouble, par la suite il devient homogène de couleur jaune. Le mélange est laissé à l'air libre pendant une nuit. La pureté du produit obtenu a été vérifiée à l'aide de la spectrophotométrie infrarouge et la chromatographie sur couche mince (CCM).

V.2. En utilisant le chlorure de baryum dihydraté

Mode opératoire

Dans un Erlenmeyer on met 0.12 mmole (0.05g) de ZnL3 ; 0.12 mmole (0.03 g) de chlorure de baryum dihydraté et on ajoute 20 ml de méthanol. Le mélange est laissé sous agitation pendant une heure à température ambiante. Au début de la réaction le mélange était trouble, par la suite il devient homogène de couleur jaune claire. Le mélange est laissé à l'air libre pendant une nuit. La pureté du produit obtenu a été vérifiée à l'aide de la spectrophotométrie infrarouge et la chromatographie sur couche mince (CCM).

V.3. En utilisant le nitrate de calcium tétrahydraté

Mode opératoire

Dans un erlenmeyer on met 0.12 mmole (0.05g) de ZnL3 ; 0.12 mmole (0.02 g) de nitrate de calcium tétrahydraté et on ajoute 20 ml de méthanol. Le mélange est laissé sous agitation pendant une heure à température ambiante. Au début de la réaction le mélange est trouble, par la suite il devient homogène de couleur jaune claire. Le mélange est laissé à l'air libre pendant une nuit. La pureté du produit obtenu a été vérifiée à l'aide de spectrophotométrie infrarouge et la chromatographie sur couche mince (CCM).

VI. Essais de cristallisation

Au début on a commencé par les testes de solubilité dans plusieurs solvants, on a constaté que le ligand L3 est soluble dans : MeOH, ETOH, CHCl₃, acétone, CH₂Cl₂ et on a laissé les solutions jusqu'à l'évaporation totale des solvants, on n'a pas pu obtenir de cristaux donc on a essayé d'autres méthodes comme la diffusion dans le diéthyler en utilisant les solvants précédents.

Pour le complexe de zinc ZnL_3 on a constaté qu'il est soluble à chaud dans le DMSO et il n'a pas donné de cristaux.

Dans le cas des complexes de zinc alcalino-terreux, après la synthèse, on a laissé les solutions jusqu'à l'évaporation des solvants. On note que pour les complexes ZnL_3Ba et ZnL_3Mg on a obtenu un précipité jaune et dans le cas du complexe ZnL_3Ca on a obtenu des cristaux mais on n'a pas pu connaître leurs qualités parce qu'on n'a pas un microscope polarisant au sein des laboratoires de Tlemcen.

Références :

- [1]. Horn A. (1998). Spectroscopy for surface science. Edition John Wiley, New York.
- [2]. Lecloux A. (1981). Catalysis science and technology. Edition Springer-Verlag, Berlin.
- [3]. R.J. Burt, Leigh et C. J. Pickett; J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1996) 940.
- [4]. V. Nesterova, V. N. Kokozay, V. V. Dyakonenko, O. V. Shishkin, J.
- [5] Wing-kit .Inorg chem, 45 (23) 9315-9328, 2006.

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSION

Depuis le premier rapport de leur coordination aux métaux, les bases de Schiff constituent une classe importante de ligands qui ont été étudiées largement dans la chimie. Ceci est dû principalement à la facilité de leurs synthèses et de leurs capacités catalytiques [1].

Il y a un grand intérêt de la recherche dans la chimie des complexes de métaux des bases de Schiff tétradentate N₂O₂ dû à leur capacité de former des composés avec un système dioxygéné et un pouvoir donc de catalyser la réduction des systèmes dioxygénés. Les ions métalliques dans les complexes forment un composé avec un système dioxygène par transfert de charges. Ces complexes sont donc comme attendus caractéristiques d'effets catalytiques: par exemple, le complexe de chrome et de ruthénium avec une large variété de bases de Schiff qui ont des atomes donneurs tels que N₂O₂ et N₄ autour de l'ion métallique ont été utilisés comme catalyseurs dans les réactions de carbonylation, d'hydrogénation, d'hydroformylation et d'époxydation [2].

Donc c'est à partir de tout ça, qu'il a été considéré valable de développer quelques nouveaux squelettes macrocycliques (base-métal) qui portent de multiples sites donneurs dans le but de les utiliser dans la complexation avec les métaux de transition. Le présent travail décrit la synthèse, la caractérisation de ligands base de Schiff et de leurs complexes de Zinc.

En ce qui concerne la synthèse, elle consiste à former aisément le ligand base de Schiff, car généralement les bases de Schiff tétradentates se forment en quelques minutes après la mise en contact des amines et des composés carbonyles en solution dans l'éthanol ou méthanol [3, 4, 5, 6].

La deuxième étape, consiste à la complexation du ligand (métal-base de Schiff) par action d'acétate de zinc à température ambiante sous reflux, suivie de la préparation des complexes zinc-alcalino-terreux.

I-Characterisation des ligands

I.1.Ligand L1

La molécule étudiée est obtenue par un simple mélange de salicylaldéhyde et l'éthylène-1-2-diamine dans l'éthanol (voir partie expérimentale), le rendement obtenu est de 82%. La caractérisation de ligand a été effectuée en utilisant la spectrophotométrie infrarouge IR. Le produit obtenu de cette réaction est représenté dans la figure 1.

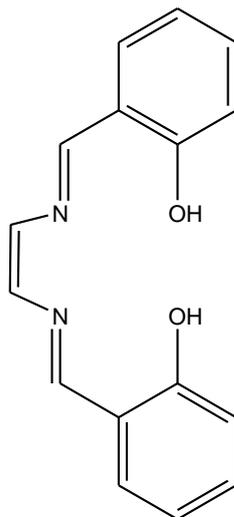


Figure 1: Structure du ligand L1

I.1.1. analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR)

Le spectre infrarouge du ligand représente une large bande aux alentours de 3331 cm^{-1} correspondante au groupement phénolique OH. Des absorptions entre 2831 cm^{-1} et 3056 cm^{-1} attribuées au (C-H) aromatique et une bande à 1550 cm^{-1} qui est assigné la C=C aromatique. L'absorption de la fonction imine (C=N) est persistante aux alentours de 1623 cm^{-1} alors que la fonction amine est présente à 1247 cm^{-1} .

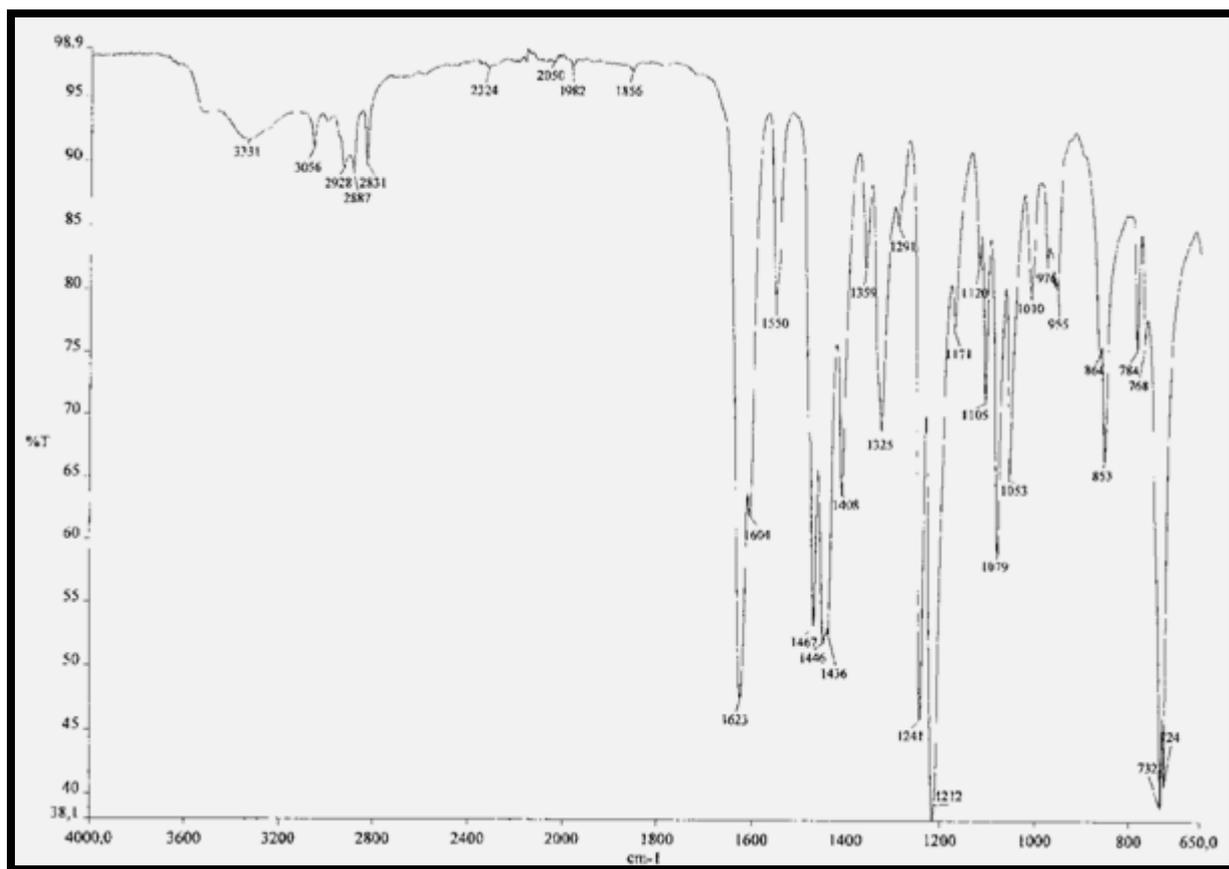


Figure 2 : Spectre infrarouge du ligand L1

La totalité des bandes de vibration de ce composé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Tableau1: bandes de vibration caractéristiques du ligand L1.

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Intensité de l'absorption
C = N	1623	Forte
C – N	1241	Forte
C – H _{arom}	2928	Faible
OH _{arom}	3331	Moyenne
C=C	1550	Faible

I.2. Ligand L2

La molécule étudiée est obtenue par un simple mélange de salicylaldehyde et la 1-2-diaminobenzène dans le méthanol (voir partie expérimentale), le rendement obtenu est de 86%. La caractérisation du ligand a été effectuée en utilisant la spectrophotométrie infrarouge.

Le produit obtenu de cette réaction est représenté comme suit :

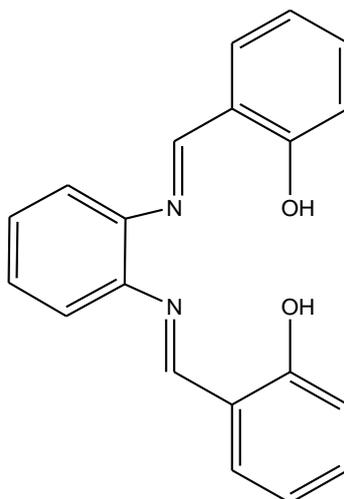


Figure 3: Structure du ligand L2

I.2.1. analyse par spectrophotométrie infrarouge (IR)

Le spectre infrarouge représenté sur la figure ci-dessous montre la présence d'une large bande aux alentours de 3365 cm^{-1} correspondante au groupement phénolique (OH). Des absorptions entre 2835 cm^{-1} et 3088 cm^{-1} attribuées au (C-H) aromatique et une bande à 1540 cm^{-1} qui est assignée au (C=C). L'absorption de la fonction imine (C=N) est persistante aux alentours de 1630 cm^{-1} alors que la fonction amine est présente à 1298 cm^{-1} .

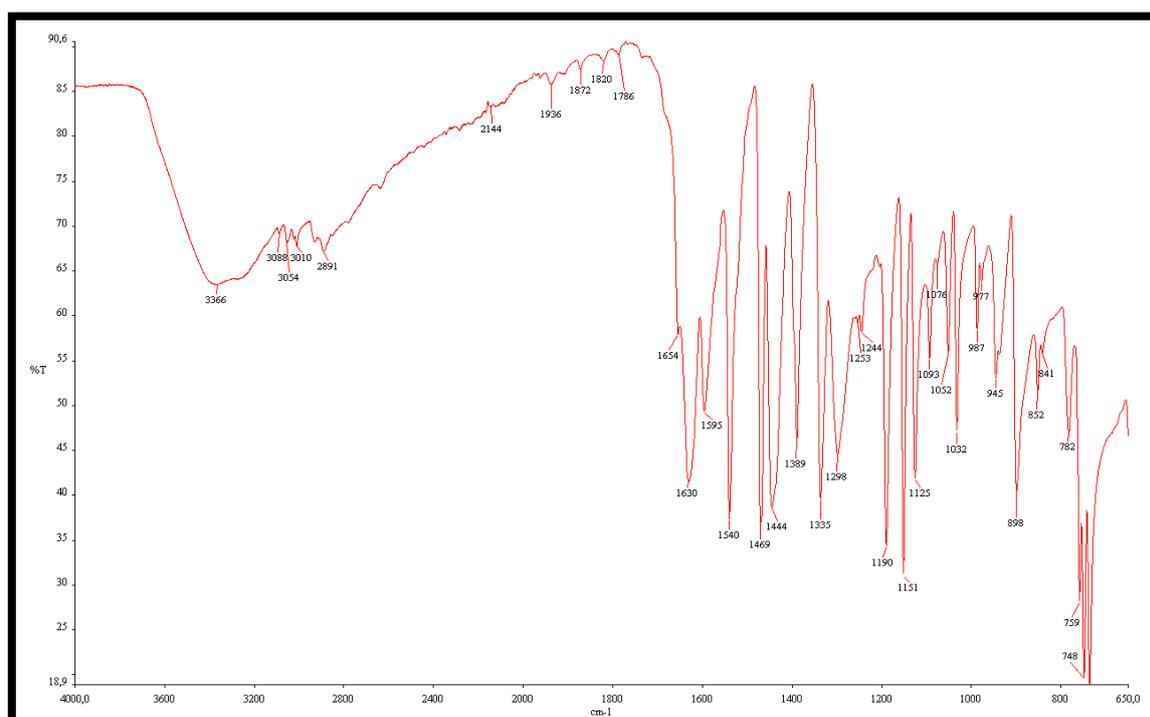


Figure 4: Spectre infrarouge du ligand L2

La totalité des bandes de vibration de ce composé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2 : les bandes de vibration caractéristiques du ligand L2.

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Intensité de l'absorption
C = N	1630	Forte
C – N	1298	Forte
C – H _{arom}	2891-3088	Faible
OH _{arom}	3366	Moyenne
C = C	1540	Moyenne

I.3. Ligand L3

La molécule étudiée est synthétisée par un simple mélange de l'o-vanilline et la 1-3-diaminopropan-2-ol dans de le méthanol (voir partie expérimentale). Le rendement obtenu est de 80%. La caractérisation de ligand a été effectuée en utilisant les techniques physico-chimiques d'analyse classique (spectroscopie RMN-1H, spectrophotométrie infrarouge IR). La figure suivante représente le ligand L3.

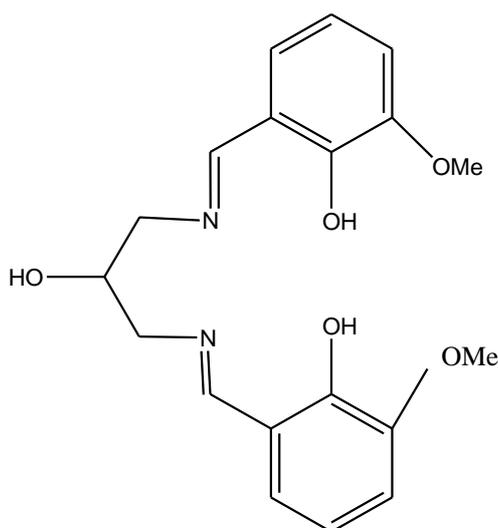


Figure 5: Structure du ligand L3

I.3.1. analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR)

Le spectre infrarouge représenté sur la figure ci-dessous montre la présence de deux bandes larges aux alentours de 3373 cm⁻¹ et 3229 cm⁻¹ correspondantes au groupement phénolique (OH) et au OH aliphatique. Des absorptions à 2935 cm⁻¹ attribuées au (C-H) aromatique et une bande à 1513 cm⁻¹ qui est assignée au (C=C). L'absorption de la fonction imine (C=N) est persistante aux alentours de 1634 cm⁻¹. La fonction amine (C-N) est présente aux alentours de 1249 cm⁻¹.

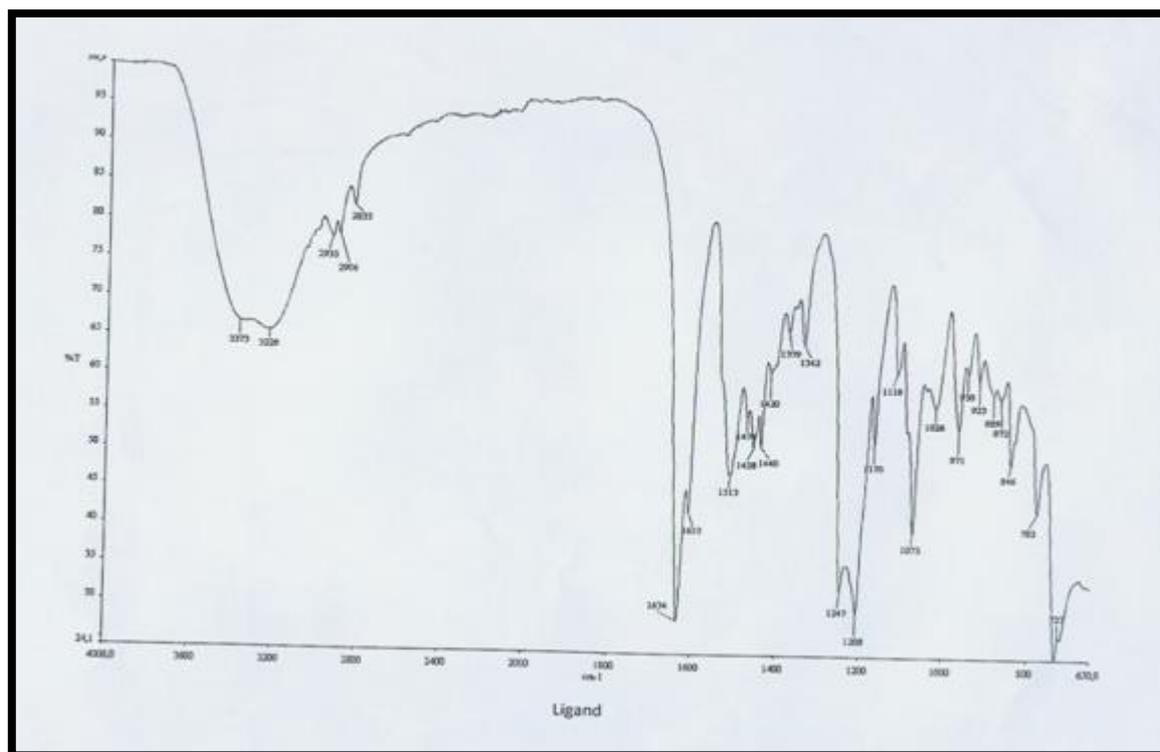


Figure 6: Spectre infrarouge du ligand L3

La totalité des bandes de vibration de ce composé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3 : bandes de vibration caractéristiques du ligand L3.

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm^{-1})	Intensité de l'absorption
C = N	1634	Forte
C – OMe	1075	Forte
C – N	1249	Forte
C – H _{arom}	2935	Faible
OH _{arom}	3373	Moyenne
OH _{aliph}	3229	Moyenne
C = C	1513	Moyenne

I.3.2. Analyse spectroscopique de résonance magnétique nucléaire RMN 1H

Le spectre RMN 1H de ligand L3 dans le CH₃Cl₃ présente les absorptions suivantes :

- Un singulier à 8.4 ppm (s, 1H, HC=N).
- Un singulier à 7.28 ppm (s, 1H, OH arom).
- Deux doublets à 6.95 ppm (dd, 2H, arom).
- Deux doublets à 6.91 ppm (dd, 2H, arom).
- Un triplet à 6.85 ppm (t, 2H, arom).
- Un multiplet à 3.7 ppm (m, 6H, OCH₃).
- Un double à 3.8 ppm (d, 2H, H₂C-CH(OH)-CH₂).
- Un double à 3.9 ppm (d, 2H, H₂C-CH(OH)-CH₂).

Les figures suivantes représentent le spectre RMN 1H de ligand L3 divisé en deux parties.

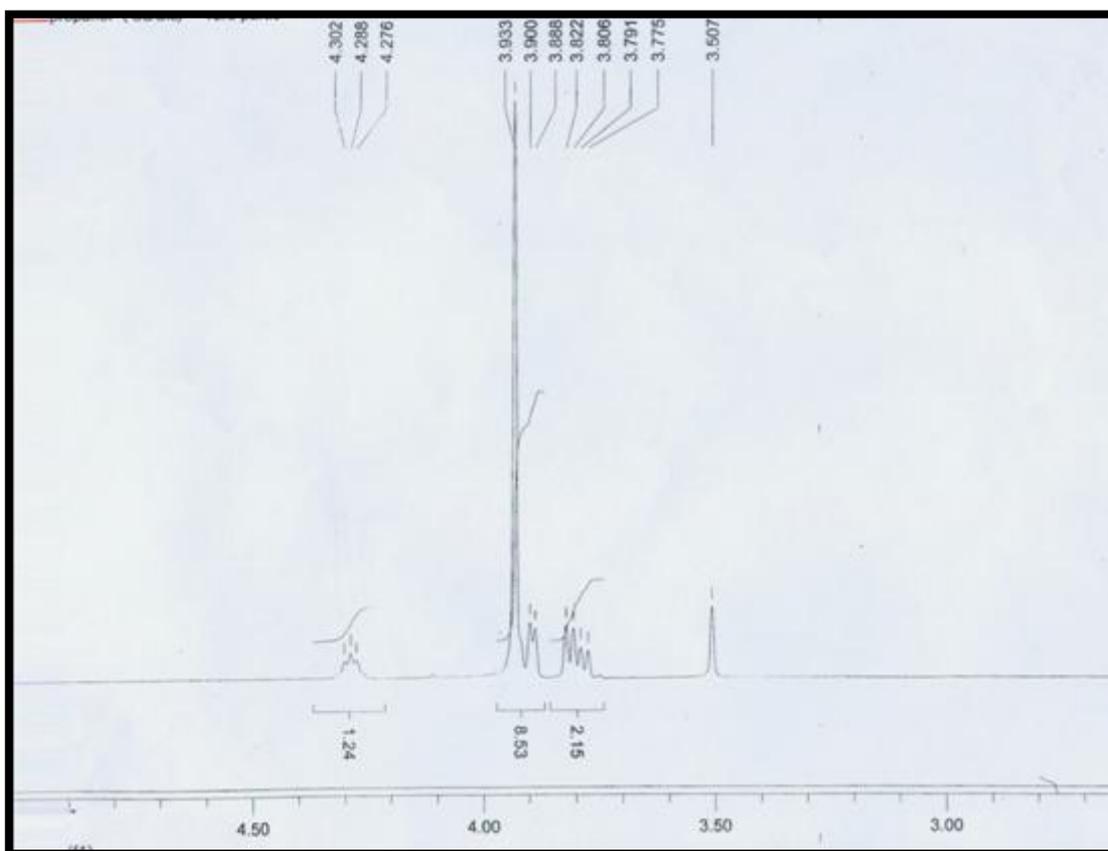


Figure 7: Spectre RMN 1H du ligand L3 1^{er} partie

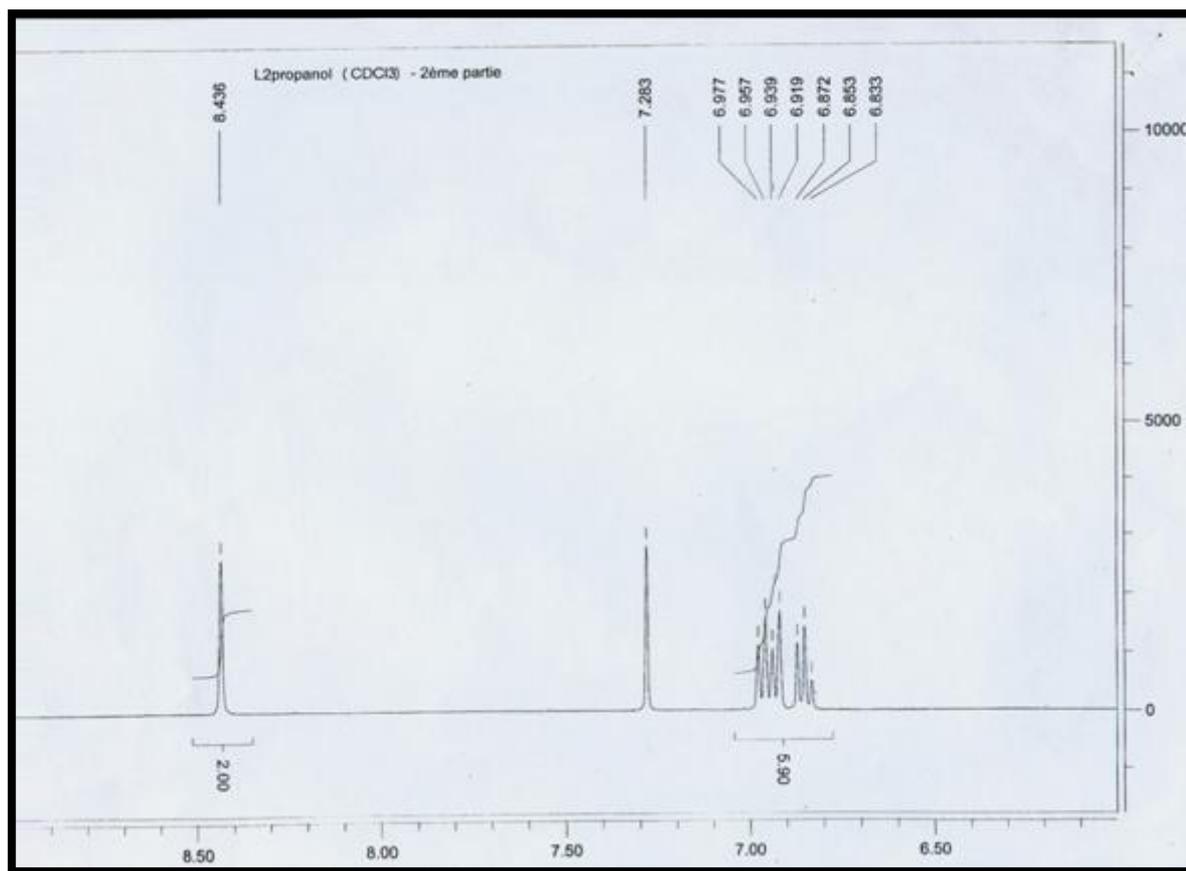


Figure 8: Spectre RMN 1H du ligand L3 2^{er} partie

II-caractérisation des complexes de zinc

II.1.Complexe de zinc ZnL1

La complexation de ZnL1 a été réalisée à partir du ligand L1 et le sel de zinc (acétate de zinc). Le rendement obtenu lors de cette réaction est de 86%. Le complexe a été caractérisé par spectrophotométrie infrarouge et analyse élémentaire. Le produit obtenu de cette réaction est représenté dans la figure suivante :

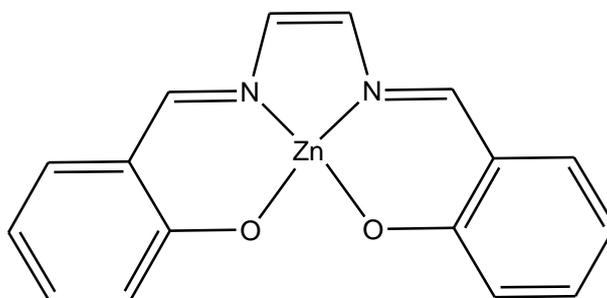


Figure 9: Complexe du zinc ZnL1

II.1.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR)

Le spectre infrarouge représenté sur la figure ci-dessous montre l'absence de la bande caractéristique OH aromatique ce qui confirme la formation de la liaison (Zn-O). La présence d'une bande large aux alentours de 3053 cm^{-1} correspondant au groupement (C-H) aromatique. L'absorption de la fonction imine (C=N) est présente aux alentours de 1609 cm^{-1} et la fonction amine (C-N) à 1129 cm^{-1} . Enfin une absorption aux alentours de 639 cm^{-1} correspondante au (Zn-N). La figure suivante représente le spectre IR du complexe.

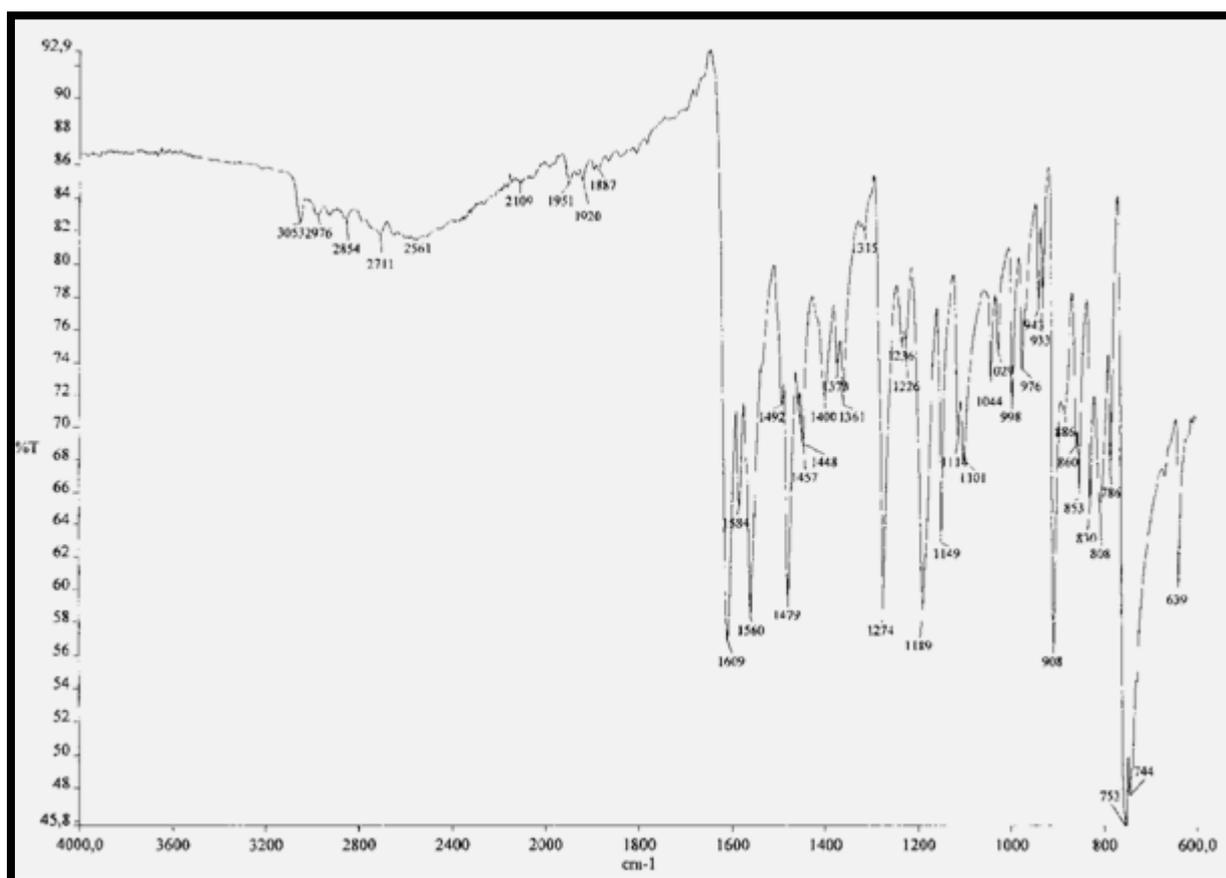


Figure 10: spectre infrarouge du complexe ZnL1

La totalité des bandes de vibration de ce composé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4 : bandes de vibration caractéristiques de complexe ZnL1.

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Intensité de l'absorption
C = N	1609	Forte
C – N	1129	Forte
C – H _{arom}	3053	Faible
Zn-N	639	Moyenne

II.1.2. Analyses élémentaires

Complexe C ₁₆ H ₁₂ O ₂ N ₂ Zn	C%	H%	N%
Analyses élémentaires trouvées	58.40	3.58	8.15
Analyses élémentaires calculées	58.29	3.67	8.50

II.2. Complexe de zinc ZnL2

La complexation de ZnL2 a été réalisée à partir du ligand L2 et le sel de zinc (acétate de zinc) le rendement obtenu lors de cette réaction est de 89%. La caractérisation du complexe a été effectuée en utilisant les techniques physico-chimiques d'analyse classique (analyse élémentaire, RMN-1H, infrarouge IR). Le complexe ZnL2 est représenté dans la figure suivante :

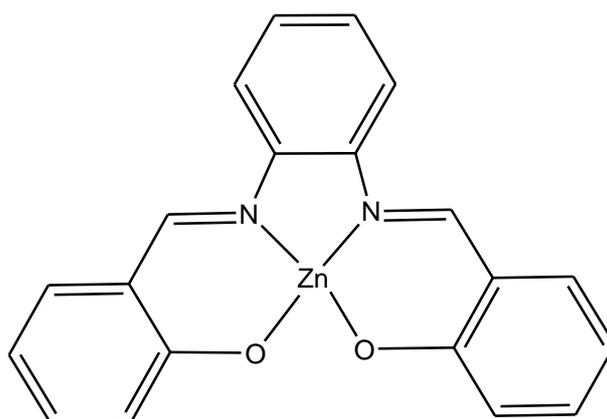


Figure 11: Complexe ZnL2

II.2.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR)

Le spectre infrarouge représenté sur la figure ci-dessous montre l'absence de la bande large du groupement OH aromatique, ce qui confirme la formation de la liaison (Zn-O). Des absorptions entre 3059-2922 cm^{-1} ont attribuées au (C-H) aromatique. La fonction imine (C=N) est présente aux alentours de 1610 cm^{-1} , le pic à 1171 cm^{-1} indique la présence de la fonction amine. L'absorption à 671 cm^{-1} correspond à la liaison zinc azote (Zn-N).

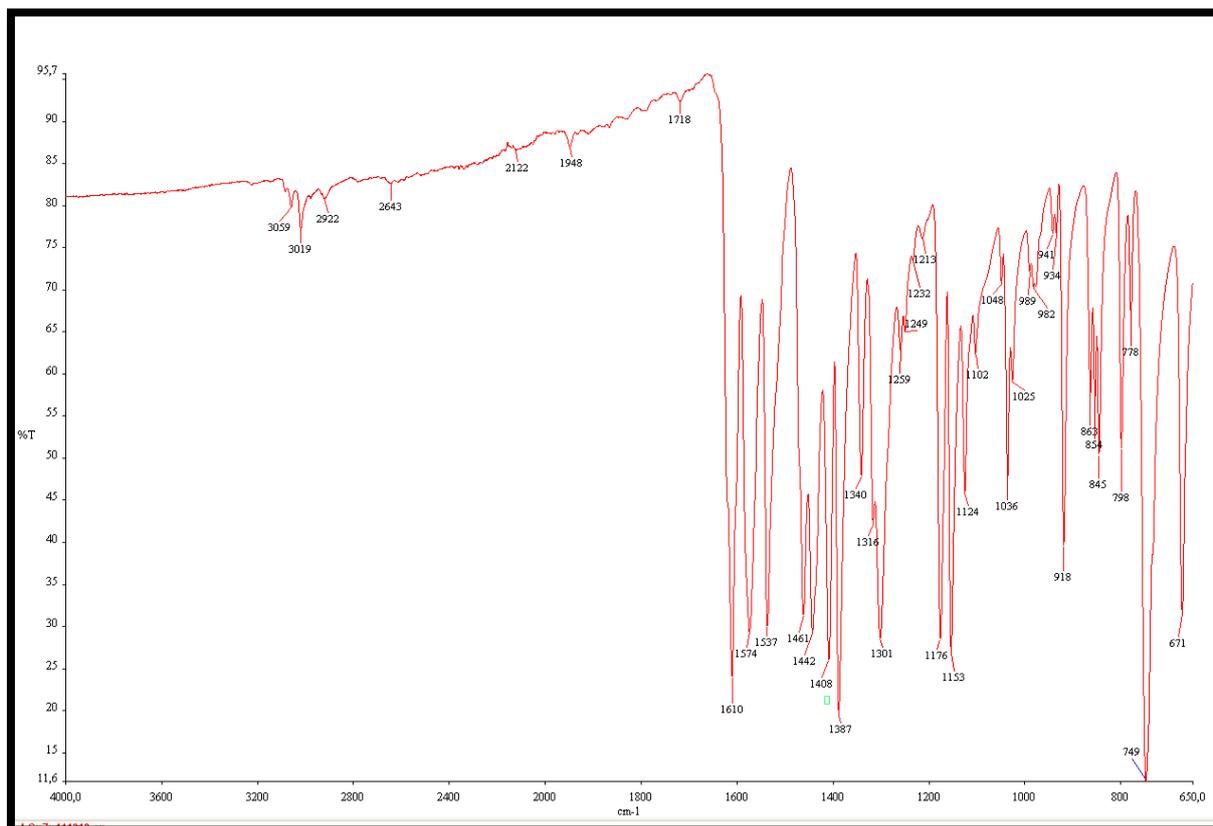


Figure 12 : Spectre infrarouge du complexe ZnL2

La totalité des bandes de vibration de ce composé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4 : bandes de vibration caractéristiques de complexe ZnL2.

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm^{-1})	Intensité de l'absorption
C = N	1610	Forte
C – N	1176	Forte
C – H _{arom}	3059-2922	Faible
Zn-N	671	Moyenne

II.2.2. Analyses élémentaires

Complexe C ₂₀ H ₁₄ O ₂ N ₂ Zn	C%	H%	N%
Analyses élémentaires trouvées	60.20	4.53	6.70
Analyses Elémentaires calculées	60.39	4.05	7.04

II.2.3. Analyse spectroscopique de résonance magnétique nucléaire RMN 1H

Le spectre RMN1H du complexe ZnL2 dans le DMSO présente des absorptions suivantes :

- Un singulier à 9.02 ppm (S, 2H, H C = N).
- Deux doublets à 7.90 ppm (dd, 2 H, arom).
- Trois doublets à 7.40 ppm (ddd, 4H, arom).
- Trois doublets à 7.25 ppm (ddd, 2H, arom).
- Un multiplet à 6.71 ppm (m, 2H, arom).
- Un multiplet à 6.51 ppm (m, 2H, arom).

La figure suivante représente le spectre RMN 1H du complexe ZnL2.



Figure 13: Spectre RMN 1H de complexe ZnL2

II.3.Complexe de zinc ZnL3

La complexation de ZnL3 a été réalisée à partir du ligand L3 et le sel de zinc (acétate de zinc), le rendement obtenu lors de cette réaction est de 92%. Le complexe a été analysé en utilisant les techniques physico-chimiques d'analyse classique (analyse élémentaire, spectroscopie RMN-1H, spectrophotométrie infrarouge IR, la chromatographie sur couche mince (CCM)). La figure suivante représente le complexe ZnL3 :

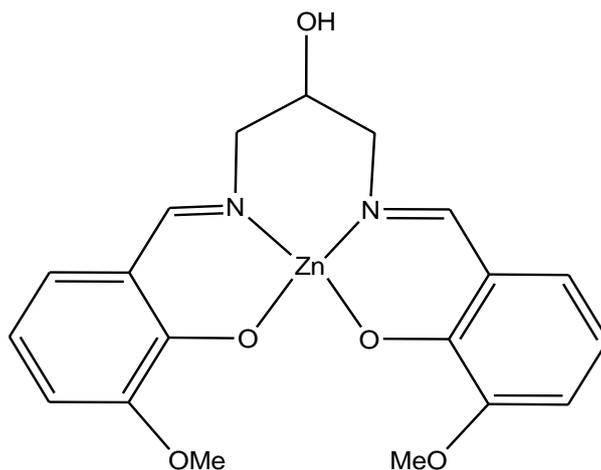


Figure 14: Complexe ZnL3

II.3.1. analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR)

Le spectre infrarouge représenté sur la figure ci-dessous montre la présence d'une bande large aux alentours de 3359 cm^{-1} correspondant au groupement OH aliphatique. Des absorptions entre $2830\text{-}3055\text{ cm}^{-1}$ attribuée au (C-H) aromatique. L'absorption de la fonction imine (C=N) est présentée aux alentours de 1623 cm^{-1} et la fonction amine à 1243 cm^{-1} . L'absorption à 1081 est attribuée au (C -OMe). La présence d'une bande moyenne aux alentours de 626 cm^{-1} correspondante au (Zn-N).

La figure suivante représente le spectre IR du complexe de zinc.

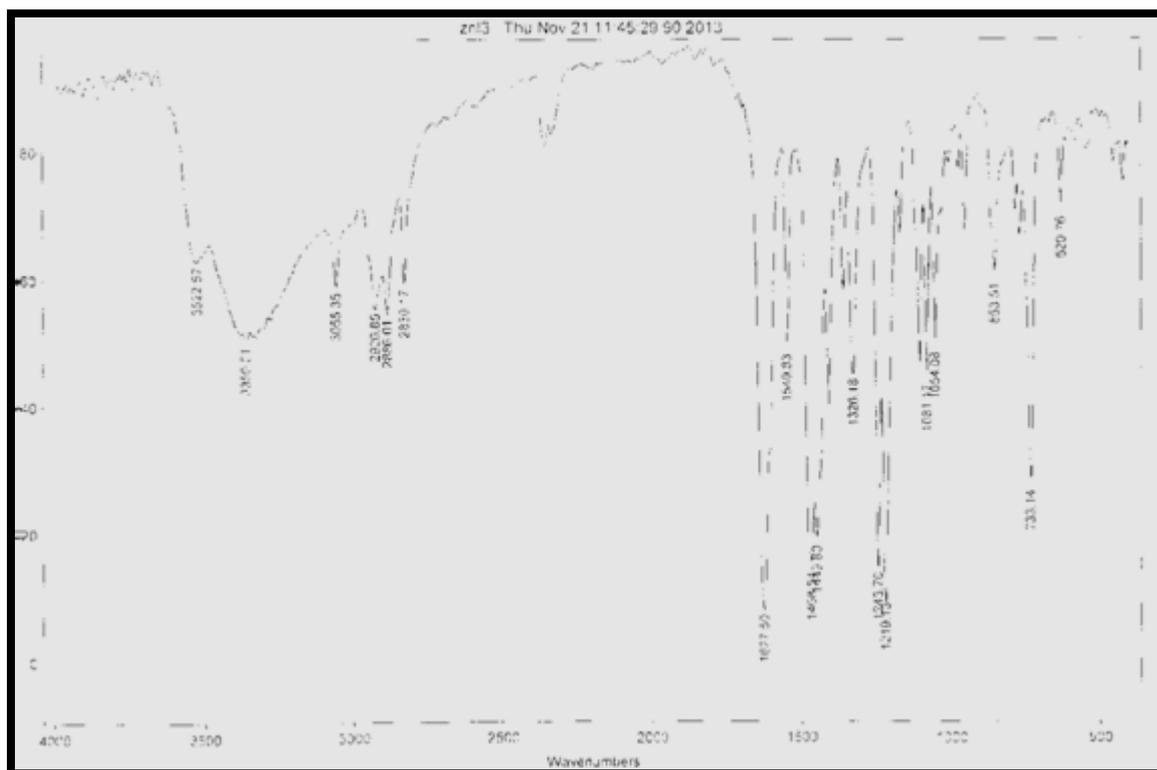


Figure 15: Spectre infrarouge de complexe ZnL3

La totalité des bandes de vibration de ce composé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 5 : bandes de vibration caractéristiques de complexe ZnL3.

Groupement fonctionnel	Nombre d'onde cm-1	Intensité de l'absorption
C = N	1627	Forte
C – OMe	1081	Moyenne
C – N	1243	Forte
C – H _{arom.}	2830-3055	Faible
OH _{aliph}	3359	Moyenne
Zn-N	629	Faible

II.3.2. Analyses élémentaires

Complexe C ₁₉ H ₂₀ O ₅ N ₂ Zn.H ₂ O	C%	H%	N%
Analyses élémentaires trouvées	51.77	4.53	6.20
Analyses élémentaires calculées	51.89	5.04	6.37

II.3.3. la chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince effectuée en utilisant le CH_2Cl_2 comme éluant, nous a permis d'évaluer la valeur du facteur rétention à 0.46 de la tache relative au complexe ZnL3.

II.3.4. Analyse spectroscopique de résonance magnétique nucléaire RMN 1H

Le spectre RMN1H du complexe ZnL3 dans le DMSO présente des absorptions suivantes :

- Un singulier à 8.20 ppm (S, 2H, $\underline{\text{H}}\text{C} = \text{N}$).
- Un multiplet à 6.76 ppm (m, 4H, arom).
- Un triplet à 6.32 ppm (T, 2H, arom).
- Un doublet à 5.19 ppm (d, 1H, OH).
- Un quadruplet à 4.04 ppm (q, 1H, $\text{H}_2\text{C}-\underline{\text{H}}\text{C}-\text{CH}_2$).
- Deux doublets à 3.86 ppm (dd, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2$).
- Un singulier à 3.71 ppm (s, 6H, OCH_3).
- Un multiplet à 3.53 ppm (m, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2$)

La figure suivante représente le spectre RMN 1H du complexe ZnL3.

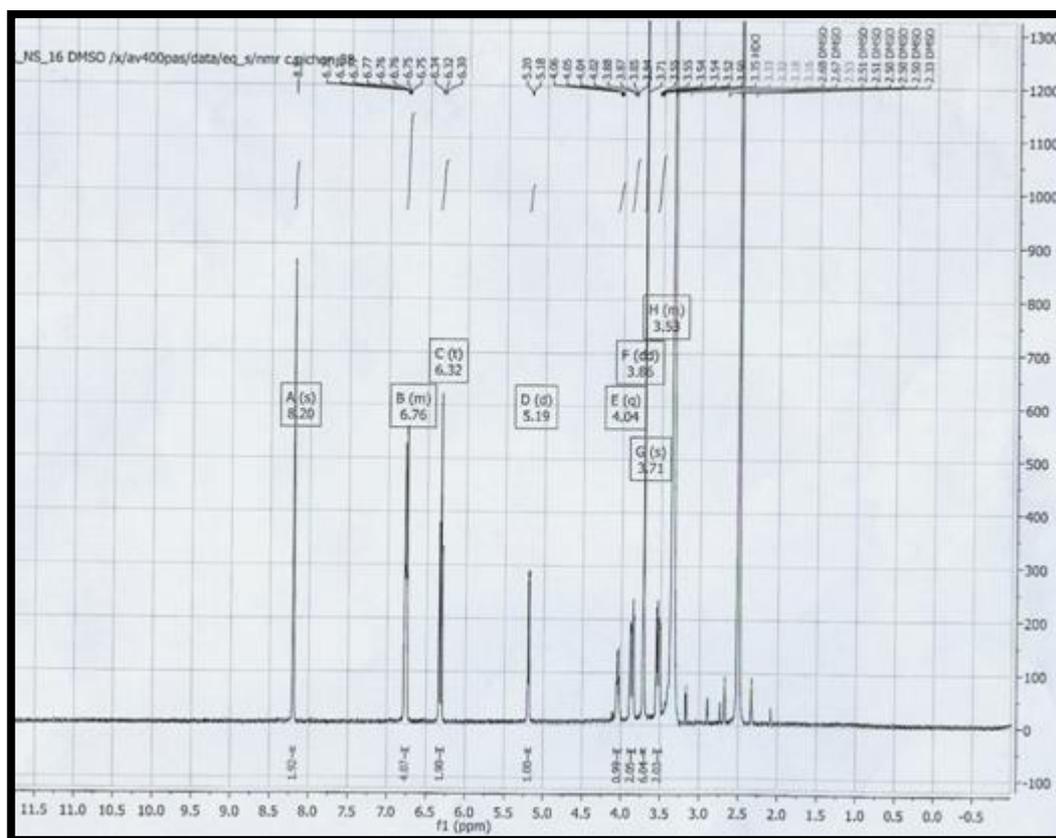


Figure 16: Spectre RMN 1H du complexe ZnL3

III. Caractérisation du complexe de zinc alcalino-terreux

III.1. Complexe L3ZnMg

Ce complexe a été obtenu en faisant réagir le complexe de zinc ZnL3 avec le nitrate de manganèse hexahydraté dans le méthanol. A la fin de cette réaction on a obtenu une solution jaune clair, on n'a pas pu obtenir un précipité donc on a laissé la solution à l'aire libre jusqu'à l'évaporation totale du solvant et on a récupéré une petite quantité de précipité. La pureté du précipité a été vérifiée l'aide de spectroscopie infrarouge IR et la chromatographie sur couche mince (CCM). La structure du complexe est représentée dans la figure suivante :

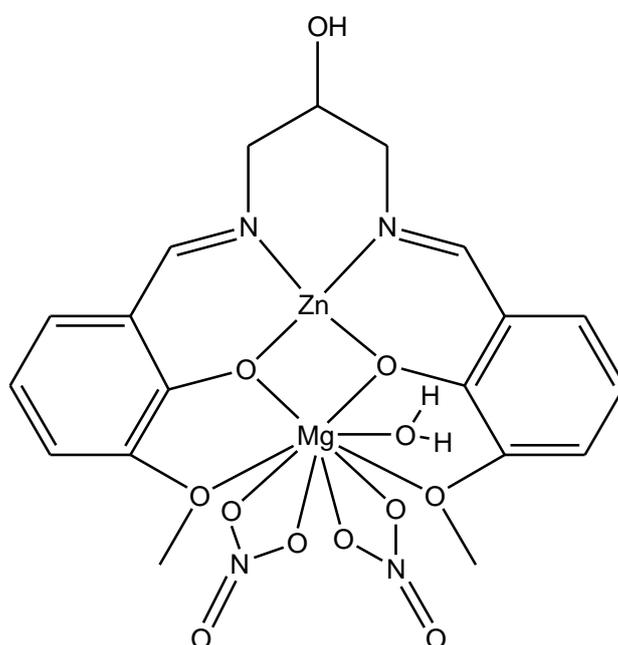


Figure 17: Structure du complexe L3ZnMg.

III.1.1. analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR)

Le spectre infrarouge représenté sur la figure ci-dessous montre la présence d'une bande large aux alentours de 3427 cm^{-1} correspondant au groupement OH aliphatique et probablement à des molécules d'eau. La fonction imine (C=N) est présente aux alentours de 1626 cm^{-1} . Ce qui est nouveau dans le spectre par rapport au spectre du complexe ZnL3 est la présence d'une bande forte aux alentours de 1384 cm^{-1} justifiant la présence des nitrates.

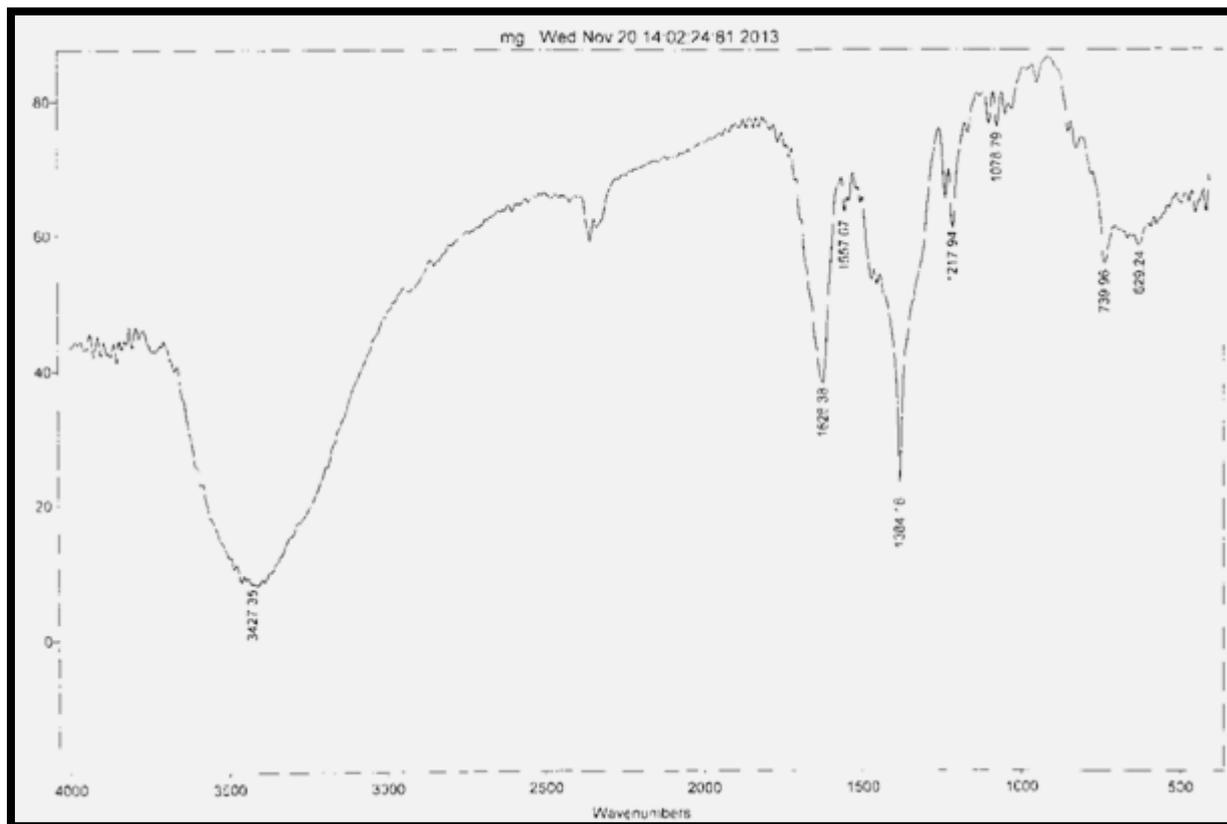


Figure 18: Spectre infrarouge de ZnL3Mg

III.1.2. la chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince effectuée en utilisant le même éluant précédent, nous a permis d'évaluer la valeur du facteur rétention à 0,20 de la tache relative au complexe ZnL3Mg.

III.2.Complexe L3ZnBa

Le complexe a été préparé à partir du complexe de zinc ZnL3 avec le chlorure de baryum dihydraté dans le méthanol. A la fin de cette réaction on a obtenu une solution jaune clair, on a laissé la solution à l'aire libre jusqu'à l'évaporation totale du solvant, on a récupéré le précipité puis on a fait une analyse à l'aide de spectrophotométrie infrarouge IR la chromatographie sur couche mince (CCM). La structure du complexe est représentée dans la figure suivante :

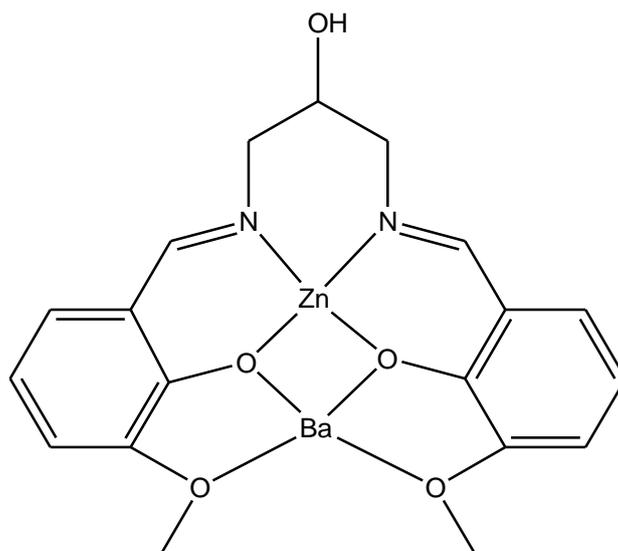


Figure 19: Structure du complexes L3ZnBa

III.2.1.analyse par spectrophotométrie d'infra rouge (IR)

Le spectre infrarouge du L3ZnBa montre la présence d'une large bande aux alentours de 3370 cm^{-1} correspondante au groupement OH aliphatique et aussi une bande forte à 1622 cm^{-1} correspondante à La fonction imine (C=N).

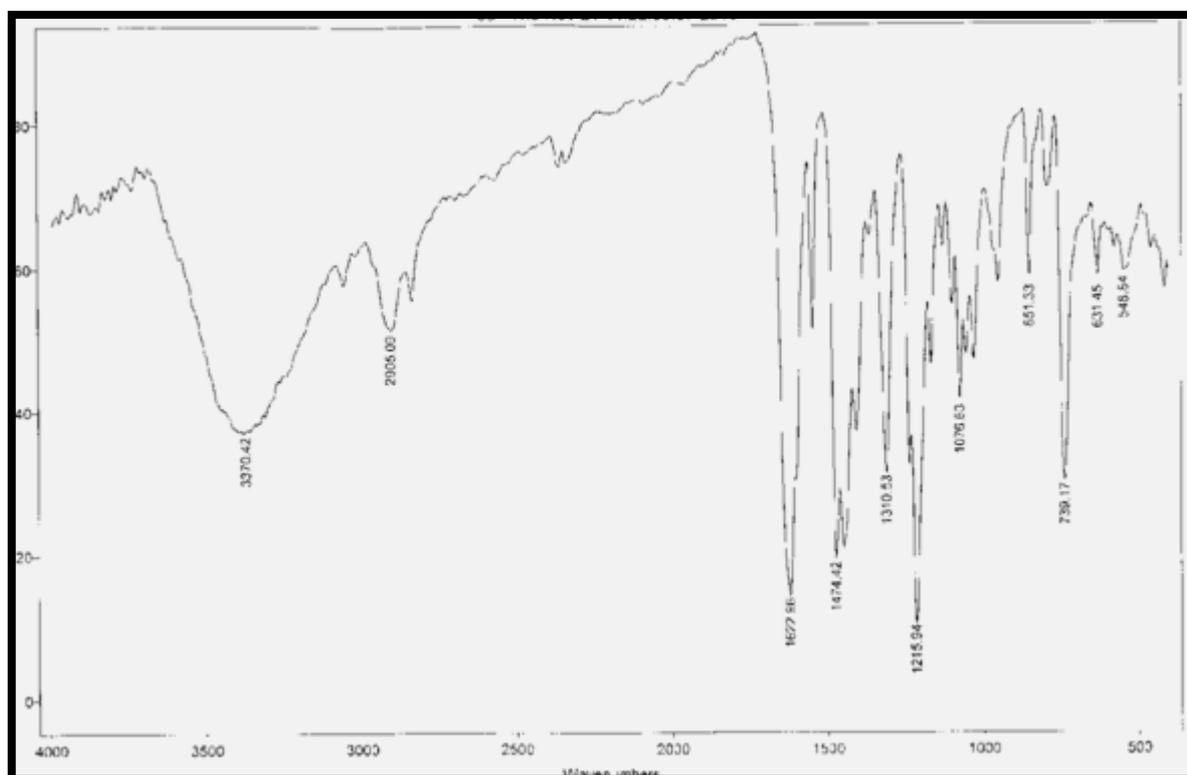


Figure 20 : spectre infrarouge de ZnL3Ba

II.2.2. la chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince effectuée en utilisant le même éluant précédent, nous a permis d'évaluer la valeur du facteur rétention à 0,14 de la tache relative au complexe ZnL3Ba.

III.3.Complexe L3ZnCa

Ce complexe a été obtenu en faisant réagir le complexe de zinc ZnL3 avec le nitrate de calcium tétrahydraté dans le méthanol. A la fin de cette réaction on a obtenu une solution jaune clair, après l'évaporation totale du solvant on a récupéré le précipité. La pureté du produit a été vérifiée à l'aide de la spectrophotométrie infrarouge IR la chromatographie sur couche mince (CCM). La structure du complexe est représentée dans la figure suivante :

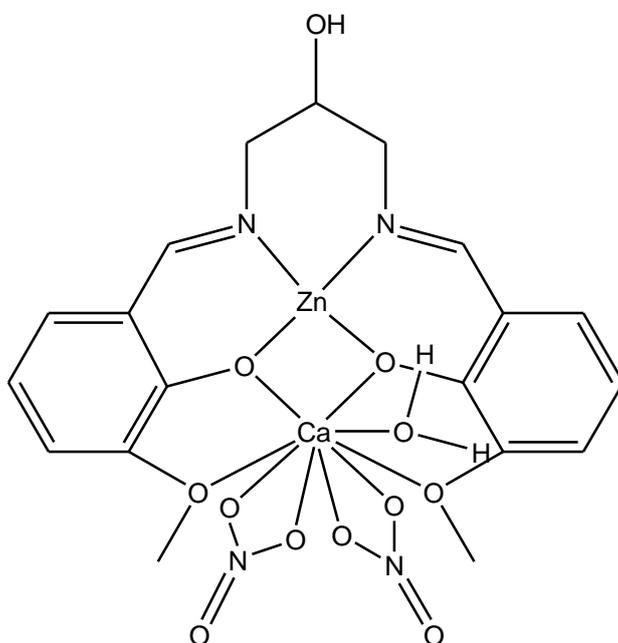


Figure 21 : Structure du complexe L3ZnCa.

III.3.1.Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR)

Le spectre infrarouge représenté sur la figure ci-dessous montre la présence d'une bande large aux alentours de 3418 cm^{-1} correspondante au groupement OH aliphatique. La fonction imine (C=N) est présente aux alentours de 1620 cm^{-1} . Une bande forte aux alentours de 1384 cm^{-1} justifie la présence des nitrates.

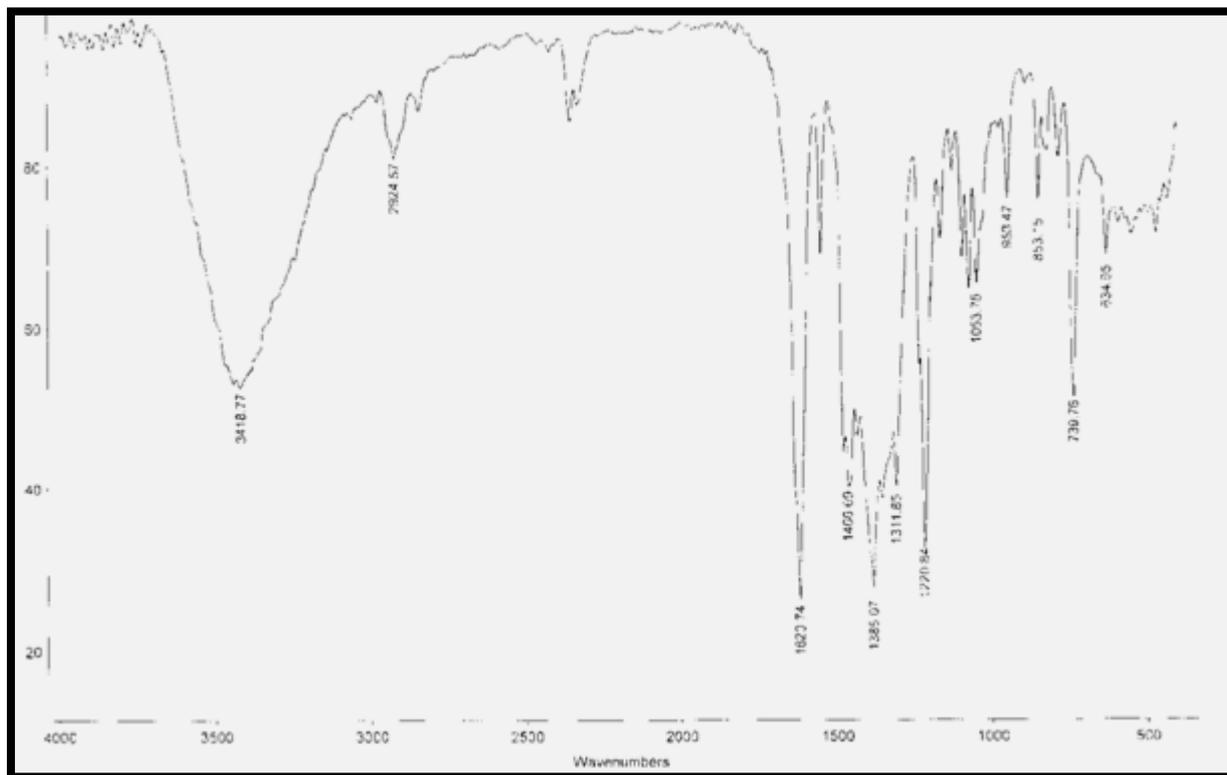


Figure 22 : le spectre infrarouge de ZnL3Ca.

II.3.2. la chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince effectuée en utilisant le même éluant précédent, nous a permis d'évaluer la valeur du facteur frontal à 0,11 de la tache verte relative au complexe ZnL3Ca.

Plusieurs essais de cristallisation ont été effectués sur le ligand, le complexe de Zinc L3Zn et les complexes L3Zn alcalino-terreux mais sans arriver aux résultats escomptés à part l'un des essais sur le complexe L3ZnCa semble être bon. Les cristaux obtenus apparaissent de bonne qualité à l'œil nu. Cette constatation ne peut pas être confirmée par manque de microscope polarisant au sein de notre laboratoire.

Références

- [1] V.P.Pfeiffer et O.Baner; J.Prakt.Chem., 163,129 (1931).
- [2] T. Katsuki; Coord. Chem. Rev., 140, 189 (1995). , M.A. Elmorsi, M. Gabor et E. Barendrecht, J. Appl. Electrochem., 21, 1005 (1991).
- [3] Santarupa Thakurta et coll .Journal of Molecular Structure 929 (2009) 112–119.
- [4] M.Amirasr, K.J.Schenk, Schenk, S.Meghdani, et M.Morshedi; Polyhedron (2005).
- [5] L.Salmon et all. Chem. Com. (2003) 762.
- [7] C.A. Surishan, P, K . Bhattachrya, J. Molec. Cataly. 130 (1978) 73.

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé et caractérisé des nouveaux composés de type base de Schiff. Ainsi, nous avons focalisé nos efforts sur la synthèse et la caractérisation des complexes du zinc.

Dans ce contexte, nous avons synthétisé trois complexes bases de Schiff du zinc et trois complexes zinc-alcalinoterreux.

La réalisation du présent travail de recherche nous a permis de :

- contribuer à une meilleure connaissance des réactions de condensation et de complexation des ligands de type bases de Schiff.
- apprendre et maîtriser les techniques de la synthèse organique ainsi que celles de la caractérisation des composés résultants en mettant en œuvre les techniques d'analyses spectroscopiques habituelles telles la RMN, l'infrarouge, l'UV-visible.
- Les données spectroscopiques des ligands et de leurs complexes montrent bien que la coordination des ions métalliques s'effectue avec les sites donneurs de l'azote du groupement imine et le groupement OH phénolique.

La synthèse des ligands se réalise par la condensation d'une diamine avec la salicylaldéhyde ou l'un de ses dérivés. Cette dernière est une méthode facile à exécuter, ainsi que la réaction de ce ligand avec les métaux de zinc dans un premier temps et avec les alcalino-terreux par la suite, en présence de la base triéthylamine est aussi simple et donne des bons rendements.

Les ligands que nous avons réalisés se sont coordonnés avec le zinc par 4 liaisons : deux azotes de la diamine et deux oxygènes phénoliques de l'aldéhyde d'où la formation d'un premier site N_2O_2 . L'existence d'un deuxième site de coordination plus grand nous a permis de développer notre étude et d'introduire un autre cation tel que les alcalino-terreux : calcium, magnésium et barium (Ca, Mg et Ba), ce site va partager quatre atomes d'oxygène de l'ortovanilline avec ces cations.

Ce travail nous a permis de mettre en évidence la synthèse d'un nouveau ligand et d'un nouveau complexe de zinc. Les différentes méthodes d'analyse (infrarouge, analyse élémentaire et RMN) montrent que ces composés sont purs. Ces résultats nous ont motivé de synthétiser une série de complexes Zn alcalino-terreux. L'interprétation des spectres IR de ces complexes s'avère bonne. Il y a à la fois apparition et disparition de toutes les bandes nécessaires, malheureusement nous n'avons pas pu terminer leurs caractérisations par manque

de moyens. Plusieurs essais de cristallisation ont été effectués sans arriver aux buts recherchés à part les cristaux du composé L3ZnCa qui semblent être de bonnes qualités.

Perspectives :

Ce ligand qui est le N,N'-bis(2-hydroxy-3-méthoxybenzylidene)-1,3-diaminopropan-2-ol mérite d'être étudié de façon plus approfondie dans la perspective de le voir utilisé comme agent complexant des métaux de transition pouvant donner lieu à des complexes prometteurs dans le domaine pharmaceutique, médical, biologique et magnétique.

Le deuxième site appartenant à ce ligand nous donne un grand choix pour varier le second élément qu'on peut introduire ce qui augmente ses propriétés et élargit les domaines d'application. En effet l'introduction d'un lanthanide le rend très intéressant du point de vue magnétique.

Orienter le travail vers la synthèse de complexes monomères doués de propriétés magnétiques en vue d'élaborer des films ayant des propriétés magnétiques susceptibles d'être appliqués dans le stockage de l'information.

Résumé

Notre travail de thèse a pour objectif la synthèse et la caractérisation spectroscopiques (IR, RMN-1H, analyse élémentaire et la chromatographie sur couche mince (CCM)) des ligands bases de Schiff tétradentates symétriques de type, 2-2-2-hydroxybenzylideneamino vinyliminométhylephénol (L1), 2-2-2 hydroxybenzylideneamino phenylimino méthyle phénol (L2), 2-3-2-hydroxy-3-methoxybenzylideneamino-2-hydroxypropylimin methyl-6-methylphenol (L3) et leurs complexes métalliques de : ZnL1, ZnL2 et ZnL3. Puis on s'intéresse, à partir du complexe ZnL3, à la synthèse des complexes 3d/alcalino-terreux en utilisant : le calcium, le magnésium et le baryum.

Mots clés : Base de Schiff, Complexes, ligand.

Abstract

Our work of thesis aims at the spectroscopic synthesis and the characterization (IR, RMN-1H, analyze elementary and thin layer chromatography (CCM)) of ligands symmetrical bases of Schiff teradentates of type, 2-2-2-hydroxybenzylideneamino vinyliminométhylephénol (L1), 2-2-2 hydroxybenzylideneamino phenylimino methyl phenol (L2), 2-3-2-hydroxy-3-methoxybenzylideneamino-2-hydroxypropylimin methyl-6-methylphenol (L3) and their metal complexes of: ZnL1, ZnL2 and ZnL3. Then we interest, with a complex ZnL3, the synthesis of the complexes 3d/ alkaline-earth using: calcium, magnesium and barium.

Keywords: Schiff base, complexes, ligand.

المخلص

الهدف من هذا العمل هو تركيب و دراسة (الطيفية المعتادة الأشعة تحت الحمراء، الطنين المغناطيسي النووي للبروتون، التحليل الجزيئي و الكروماتوغرافيا) الليقانات المتناظرة من نوع قاعدة شيف رباعية من نوع 2-2-2 هيدروكسي بنزيل ايدين أمين فنيل امين مثيل فنول (L1)، 2-2-2 هيدروكسي بنزيل ايدين أمين فنيل امين مثيل فنول (L2)، 2-3-2 هيدروكسي 3-ميتوكسي بنزيل ايدين امين-2- هيدروكسي بروبييل امين مثيل-6- مثيل فنول (L3) و معقداتها: ZnL1 و ZnL2 و ZnL3. اهتمنا خاصة بتركيب المعقدات d3/الألكالين الترابية باستعمال الكالسيوم، المغنيزيوم و البريوم.

كلمات المفتاح: قاعدة شيف، معقد، ليقان.