

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement



MEMOIRE

En vue de l'obtention du

DIPLOME DE MASTER

Thème

**Complexes de cuivre avec des ligands de type
salen : synthèse et caractérisation**

Présentée par : M^{elle} MORTAD Ikram Rabab

Soutenue le 16/06/2015 devant le jury composé de :

Présidente	Mme KARA SLIMANE Sofia	Maître de Conférences A Université de Tlemcen
Examinatrice	Mme LOUHIBI Samira	Maître de Conférences A Université de Tlemcen
Rapporteur	Mme GUELLIL-CHIBOUB FELLAH Fatima Zohra	Maître de Conférences A Université de Tlemcen

Année universitaire : 2014-2015

Dédicace

Je dédie ce travail:

*À mes très chers parents pour le soutien, l'amour, la
patience,*

l'écoute, et la bonne humeur.

À mes chers grands parents.

À mon frère et mes sœurs : Mustapha. Imane.

Douâa.

À Mon oncle : Alla Eddine.

À toute ma famille.

À tous mes amis.

Remerciements

En tout premier lieu je remercie ALLAH tout puissant de m'avoir donné la force et le courage pour résister aux moments difficiles pour dépasser tous ces obstacles.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Recherche de Chimie Inorganique et l'Environnement (LCIE) à l'université Abou Baker Belkaid-Tlemcen.

Je tiens à remercier vivement **Mme GUELLIL-CHIBOUB FELLAH Fatima Zohra**,
Maître de Conférence A à l'université Abou Baker Belkaid-Tlemcen, qui a initié et dirigé mes travaux de recherche avec beaucoup de patience, de pédagogie et de bonne humeur et pour sa permanente disponibilité.

Je la remercie aussi pour m'avoir transmis son savoir scientifique.

Je témoigne toute ma gratitude au **Mme KARA SLIMANE Sofia** Maître de Conférence A à l'université Abou Baker Belkaid-Tlemcen, pour avoir mobilisé son temps et sa compétence, afin d'accepter de présider le jury.

Toute ma gratitude revient à **Mme LOUHIBI Samira**, Maître de Conférence A à l'université Abou Baker Belkaid-Tlemcen, pour avoir bien voulu examiner ce travail.

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

Je tiens également à remercier tous mes ami(e)s de la promo de mastère 2014-2015 et tous les membres du laboratoire LCIE.

Merci à toutes ces personnes, et aussi à tous ceux qui m'aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail

MERCI à tous

Abréviations

IR	: Infrarouge
UV-vis	: Ultra-violet visible
DRX	: Diffraction des rayons X
DMF	: Diméthylformamide
DMSO	: Diméthylsulfoxyde
m	: moyen
f	: faible
F	: Fort

Table des matières

Introduction	8
I. Les complexes	12
I.1. Définition	12
I.2. Types de complexes	12
I.3. Structures géométriques des complexes	13
II. Le cuivre	13
II.1. Introduction	13
II.2. Cuivre	13
II.3. Applications	14
III. Les bases de schiff	15
III.1. Définition	15
III.2. Synthèse	15
III.3. Type des complexes de bases de Schiff	16
III.3.a. Complexes symétriques	16
III.3.b. Complexe non-symétrique	17
III.4. Propriétés complexantes des bases de Schiff	18
III.5. Ligand salen	19
III.5.a. Structure générale	19
III.5.b. Synthèse des ligands et complexes salen	20
IV. Applications	21
IV.1. Biologie	22
IV.2. Pharmacologie	23
IV.3. Catalyse	24
IV.4. Magnétisme	24
Partie expérimentale	26
I. Réactifs et produits utilisés	27
II. Méthodes d'analyses et appareillages utilisées	29
II.1. Spectrophotométrie infrarouge IR	29

II.2.Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible.....	29
II.3.Analyse élémentaire.....	29
II.4.Diffraction des rayons X.....	30
III. Synthèse des différents ligands et complexes.....	31
III.1.Synthèse des ligands.....	32
III.1.a.Ligand H_2L_1	32
III.1.b.Ligand H_2L_2	32
III.2.Synthèse des complexes de cuivre.....	33
III.2.a.Synthèse de CuL_1	33
III.2.b.Synthèse de CuL_2	35
Résultat et discussion.....	37
I. Caractérisations des ligands base de Schiff.....	39
I.1.Spectroscopie infrarouge.....	39
I.2.Analyse élémentaire.....	40
I.3.DRX poudre.....	40
II. Caractérisations des complexes.....	41
II.1.Spectroscopie infrarouge.....	41
II.1.a. CuL_1	41
II.1.b. CuL_2 :.....	44
II.2.Caractérisation par UV-Visible.....	50
II.2.a. CuL_1	50
II.2.b. CuL_2	51
III. Essais de solubilité.....	53
IV. Essais de cristallisation.....	54
Conclusion et perspectives.....	55
Annexe.....	57

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La chimie des complexes a fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi elles, celle concernant la complexation des ions métalliques par des molécules organiques, type base de Schiff. Ces ligands, qui portent jusqu'à présent le nom de leur inventeur Hugo Schiff, constituent une famille de composés organiques connus et étudiés depuis fort longtemps.

Le grand intérêt accordé à ces composés est dû principalement à leur procédé facile de préparation, réalisé des fois en une seule étape, leur obtention avec de bons rendements, leur grande stabilité thermique ainsi que leur grand pouvoir de coordination, en solution ou à l'état solide.

Vu leurs propriétés physico-chimiques très variées, ces systèmes sont appliqués dans différents domaines de la chimie, à savoir, la catalyse, l'extraction liquide-liquide et en corrosion, où ils sont utilisés comme inhibiteurs dans de nombreuses réactions (polymérisation...). Leurs propriétés antibactériennes, anti-inflammatoires et anticancéreuses ont été testées avec succès.

On trouve que les ligands type base de Schiff ont été utilisés avec plusieurs métaux : Cu^{2+} , Au^{3+} , Fe^{3+} , Li^+ , Cr^{3+} ,

Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif, ce qui explique probablement qu'il fut le premier métal utilisé par les hommes. Il a été trouvé dans plusieurs sites, et notamment à Chypre, ce qui lui a donné son nom : Aes Cyprium (métal de l'île de Chypre) simplifié par la suite en Cuprum. Il est difficile de situer exactement le moment de l'apparition des premiers objets en cuivre et la division classique en âge de Pierre, de Bronze et de Fer n'est pas nettement délimitée. Il est vraisemblable que des outils et des armes de chasse en cuivre sont apparus dès l'époque néolithique, vers 5000 ans avant J.C. Des objets en cuivre datant du neuvième millénaire ont été découverts en Irak.

De nos jours, le cuivre joue un rôle majeur pour diverses applications. Il est rarement utilisé pur, sauf pour les conducteurs électriques et dans le cas où l'on souhaite il peut présenter une grande conductivité thermique. Par ailleurs les alliages de cuivre, sont très largement utilisés dans de nombreux domaines. Les plus célèbres sont certainement le laiton (Cu-Zn) et le bronze (Cu-Sn).

Nous nous sommes proposé dans ce travail, de réaliser dans le cadre de la préparation de notre master en chimie inorganique, la synthèse, la caractérisation des complexes symétriques en choisissant un type de métaux de transition : le cuivre. Ces derniers sont obtenus par la complexation du métal sur des ligands bases de Schiff tétradentés possédant dans leurs structures une symétrie géométrique.

Le présent mémoire est réalisé dans le laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE). Il se présente sous forme de trois chapitres.

➤ Le premier donne un aperçu bibliographique sur la synthèse des ligands bases de Schiff, ainsi que les complexes de métaux de transition obtenus à partir de ces ligands. Dans cette partie bibliographique, nous aborderons une description générale des notions de base concernant les complexes et les métaux de transition spécifiquement le cuivre, Puis on accorde une attention particulière aux complexes symétriques tétradentés. Ces derniers sont obtenus à partir des ligands bases de schiff symétriques tétradentate spécialement de type salen et salphen. On donne ensuite un rappel sur les applications de ce type de complexes.

➤ Le second chapitre débute par les différents produits utilisés. Ensuite les techniques de préparation des deux bases de Schiff de type salen et de leurs complexes de cuivre(II). En plus on cite les principales méthodes d'études spectroscopiques usuelles comme la spectroscopie infra rouge, UV-Visible, l'analyse élémentaire et la diffraction des rayons X en poudre ainsi que les essais de solubilités et de cristallisations.

➤ Le troisième chapitre sera consacré à la présentation des résultats réussis lors de cette étude, ainsi que la discussion et la comparaison entre nos résultats obtenus et celle évoqués lors de l'étude bibliographique.

➤ La dernière partie de ce manuscrit est une conclusion générale sur nos travaux.

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie 1 : Les complexes	12
Partie 2 : Le cuivre	13
Partie 3 : Les bases de schiff	15
Partie 4 : Applications	21

Le présent chapitre est une étude bibliographique sur les complexes et les métaux de transition précisément le cuivre, ainsi qu'une généralité sur la synthèse et les applications des ligands bases de Schiff plus spécifiquement les ligands de types salen.

I. Les complexes

I.1. Définition

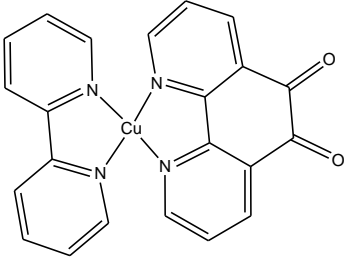
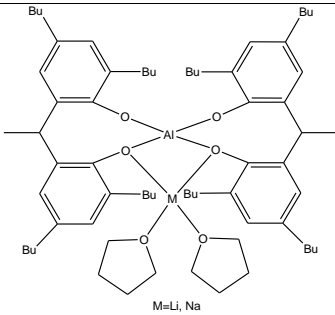
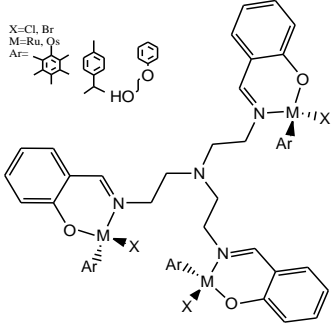
En chimie, un complexe est constitué d'un atome ou d'un ion central, qui est généralement métallique et qu'on appelle le centre de coordination, et d'un réseau périphérique de molécules ou d'ions qui l'entourent, ils sont à leur tour connu en tant que ligands ou d'agents complexants. De nombreux composés contenant des métaux, en particulier ceux des métaux de transition, sont des complexes de coordination.

Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands.

I.2. Types de complexes

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions ou d'atomes centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont données dans le tableau 1 sont organisés autour d'un seul ion central. Ce sont des complexes monométalliques (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétallique (binucléaire), trimétallique (trinucléaire), polymétallique (polynucléaire).

Tableau 1: Exemple des complexes mononucléaires

Monométallique ¹	Bimétallique ²	Trimétallique ³
		

Dans les exemples ci-dessus, les ions métalliques sont éloignés les uns des autres. Lorsque la distance diminue, il peut se former des liaisons métal-métal. Le complexe résultant est appelé Agrégat (cluster en anglais).

I.3.Structures géométriques des complexes

La structure géométrique d'un complexe de coordination dépend de son nombre de coordination. Il est égal au nombre de ligands liés au métal. Les nombres de coordination les plus fréquents sont 4 et 6. Le nombre de liaisons métal-ligand dépend de la taille, de la charge et de la configuration électronique de l'ion métallique. La plupart des ions peuvent accepter plusieurs nombres de coordination, adoptant alors des géométries différentes.

De nos jours, le nombre de coordination d'un atome est compris entre 2 et 12. Pour les métaux de transition de la série 3d, qui incluent les métaux d'intérêt biologique tels que le fer, le manganèse, le zinc, le cuivre etc. le nombre de coordination est habituellement compris entre 4 et 6.

L'importance des propriétés des complexes est essentiellement imputable à la facilité de synthèse de ces composés ainsi que de leur versatilité structurale. Ces composés peuvent former des liaisons de coordination en particulier avec les métaux de transition à cause de leurs propriétés complexantes.

II. Le cuivre

II.1.Introduction

Les métaux de transition présentent une sous couche d'orbitale *d* incomplètement occupée en électrons. Les cinq orbitales *d* se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon la règle de Hund. C'est un principe empirique, lorsqu'une couche d'orbitale est occupée par des électrons, la distribution s'effectue de manière à ce que les électrons occupent un nombre maximal d'orbitales de cette couche.

II.2.Cuivre

Le cuivre est un métal de transition considéré comme un oligo-élément essentiel à la vie pour tous les organismes vivants. Il possède de nombreuses propriétés indispensables au monde d'aujourd'hui. Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29, il appartient au groupe (IB) de la classification périodique des éléments. Un métal de couleur rougeâtre, il possède une exceptionnelle conductivité thermique et électrique

c'est un métal très pur et très résistant à la corrosion, mais aussi très malléable. Le cuivre possède une orbitale S occupée par un seul électron sur des sous-couches totalement remplies, ce qui permet la formation de liaisons métalliques tandis que le nickel, le cobalt et le reste des métaux 3d ont l'orbitale S totalement occupée sur des sous-couches partiellement remplies. On le trouve usuellement, comme la plupart des métaux à usage industriel ou commercial, sous une forme polycristalline.

Les composés de cuivre présentent quatre états d'oxydation :

Cu(I) souvent nommé cuivreux : La coordination du cuivre(I) est liée à sa configuration électronique d^{10} produisant une répartition symétrique de la charge électronique. Cette situation favorise une disposition tétraédrique, exemple : chlorure de cuivre(I) CuCl

Cu(II) souvent nommé cuivrique : Le cuivre(II) est le plus utile en comparaison avec les autres composés, il adopte typiquement une géométrie de coordination plan carré, parfois octaédrique ; exemple : l'acétate de cuivre(II) $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4$

Cu(III) : Les composés de cuivre(III) sont peu courants mais sont impliqués dans une grande variété de réactions en biochimie non organique et en catalyse homogène. Le cuivre (III) peut avoir une géométrie octaédrique, exemple : Hexafluorocuprate de potassium (III) K_3CuF_6

Cu(IV) : Tels que les sels de CuF_6^{2-} l'hexafluorocuprate(IV), il est très rare.

II.3.Applications

On trouve les éléments de transition vraiment partout, de l'industrie mécanique comme éléments structuraux (fer, aciers, fonte) aux industries électriques et électrotechniques (conductivité magnétique), de l'industrie des pigments (fer-bleu de Prusse, titane, zinc...) à la catalyse homogène et hétérogène. L'utilisation des particules de cuivre noyées dans une matrice polymère permet le développement de nouveaux matériaux plastiques ayant un comportement antimicrobien contrôlé⁴. En outre c'est un élément indispensable à de nombreux processus vitaux, il est le coenzyme de nombreuses métalloprotéines comme l'acide ascorbique oxydase et la tyrosinase, mais son rôle principal est la stimulation de la synthèse de l'hémoglobine. Par ailleurs, les complexes du cuivre (II) ont particulièrement attiré l'attention comme des alternatives prometteuses pour agent anti tumoral⁵ et comme agents antiviraux et agents anti-inflammatoires⁶.

III. Les bases de schiff

Une grande famille de ligands et complexes de grand intérêt est celle des bases de Schiff qui furent ainsi nommées d'après le nom d'Hugo Schiff, chimiste Allemand (1834 – 1915).

III.1.Définition

Une base de Schiff est toute molécule comportant une fonction imine (C=N). Elle est le produit de condensation d'une cétone ou d'un aldéhyde sur une amine primaire^{7,8}. Dans cette définition la base de Schiff est synonyme d'azométhine lorsque le carbone n'est lié qu'à un seul hydrogène et possèdent donc une formule générale RCH=NR'. Le groupement imine C=N est lié à travers l'atome d'azote à un groupement aryle ou alkyle et non pas à un hydrogène : ce sont des imines secondaires⁹.

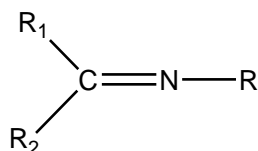


Figure 1 : Structure d'une base de Schiff.

Le R est un groupement alkyle ou phénylique ce qui rend la base de Schiff une imine stable. Les bases de Schiff obtenues à partir des aldéhydes aliphatiques sont relativement moins stables et facilement polymérisables¹⁰. Alors que celles des aldéhydes aromatiques exhibent des effets mésomères induisant une meilleure stabilité^{12,13}.

III.2.Synthèse

La figure 2 illustre à titre d'exemple le mécanisme de la réaction de synthèse d'une base de Schiff dans le cas général. En effet, une base de Schiff est le produit de la réaction entre une amine primaire et un composé carbonyle (aldéhyde ou cétone) accompagnée par l'élimination d'une molécule d'eau. La synthèse des bases de Schiff est réalisée généralement dans un milieu alcoolique et souvent sous reflux. Dans le cas des bases de Schiff aliphatiques, la réaction se produit en milieu acide comme catalyseur.

Cette réaction s'appelle l'addition nucléophile des amines sur les aldéhydes ou cétones, dans laquelle, au cours de la première étape, le carbonyle est protoné (catalyse acide).

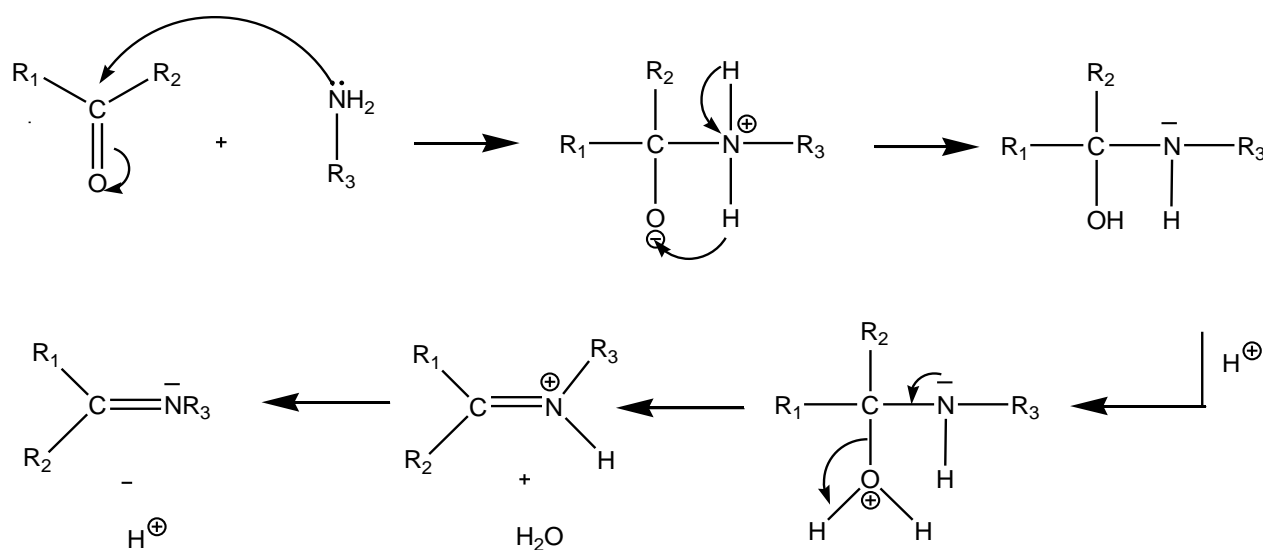


Figure 2 : Réaction de formation d'une base de Schiff ¹¹

III.3.Type des complexes de bases de Schiff

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 tétradentés sont les plus étudiés dans la littérature à cause de leur stabilité accrue, induite par la sphère chélatante qui englobe 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.

D'autre part, la classification de ces complexes se fait selon la nature du ligand, on distingue deux types de complexes : Complexe symétrique, Complexe non-symétrique.

III.3.a.Complexes symétriques

Les complexes bases de Schiff symétriques sont les plus étudiés et la grande partie des contributions de la littérature est focalisée essentiellement sur les complexes tétradentés, ils sont obtenus par condensation de salicylaldéhyde ou de ses dérivés avec une diamine selon la figure 3.

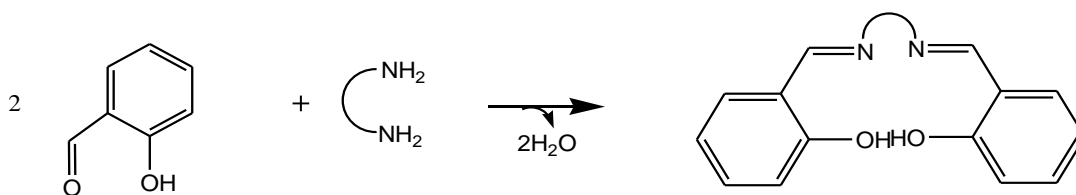
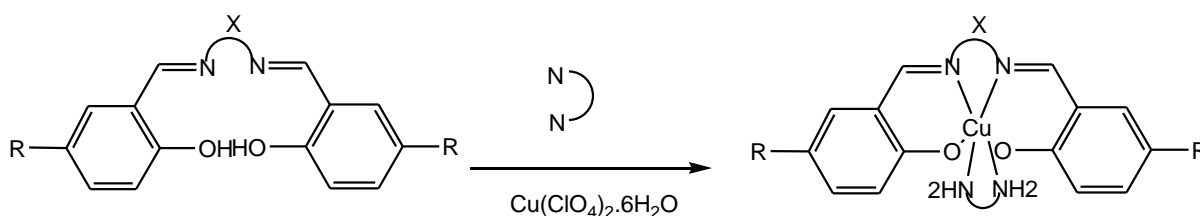


Figure 3 : Schéma de réaction entre la salicylaldéhyde et une diamine ¹²

Ces ligands symétriques ont été décrits avec différents substituants en ortho et en para des fonctions phénol ainsi qu'avec des connecteurs variés. Par extension les complexes correspondants sont appelés des complexes symétriques, ils sont connus pour être de bons chélateurs de métaux^{13,14}. Les bases de Schiff obtenues à partir de l'orthovanilline, peuvent être particulièrement utiles pour la synthèse de composés hétéro-métalliques associant un métal de transition $3d$ avec, soit un élément $4f$ ¹⁵, soit un alcalino-terreux¹⁶.

Il est à noter que ce modèle réactionnel a pour but la mise au point de nouvelles voies de synthèse permettant ainsi de nous éclairer sur le fonctionnement des systèmes biologiques¹⁷. Concernant les complexes correspondants aux ligands symétriques, on peut citer les travaux qui ont été rapportés par Gurumoorthy et coll¹⁸, qui ont synthétisé une série des complexes bases de Schiff de Cu(II).



X: ethylene diamine, ortho-phenylene diamine

R: CH₃, Br

Figure 4 : Schéma de réaction générale d'un complexe de cuivre

III.3.b.Complexe non-symétrique

Ils sont obtenus à partir des ligands non-symétriques dans lesquels on utilise des demi-unités comme précurseurs de synthèse. Les travaux consacrés à la synthèse et la caractérisation de ces composés sont peu nombreux, parmi eux : on signale que Adhikary et

coll¹⁹, ont étudié la synthèse des dérivés de bases de Schiff d'azido tridentates du complexe de Cu(II), ils ont isolé deux types de complexes ayant des propriétés magnétiques différentes.

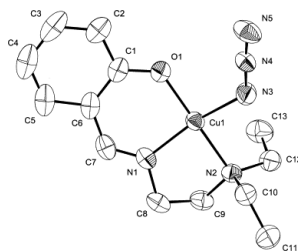


Figure 5 : Complexe de cuivre non-symétrique

En outre, Costes et coll²⁰ ont synthétisé des complexes de cuivre de base de Schiff non-symétriques d'un ligand ambidentate et des différentes diamines en absence et en présence d'une base.

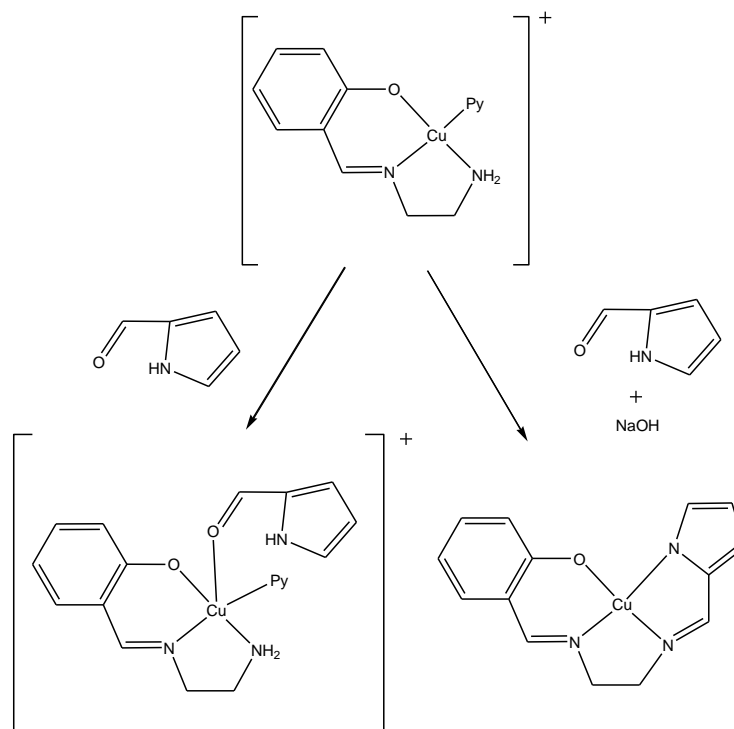


Figure 6 : Différents complexes non-symétrique de cuivre

III.4. Propriétés complexantes des bases de Schiff

Les propriétés complexantes des bases de Schiff sont intimement liées à leurs structures, leur stabilité ainsi qu'à leur caractère basique ou acide. De nombreux travaux et ouvrages ont illustré le pouvoir complexant des bases de Schiff vis-à-vis de toutes sortes de cations métalliques, aussi bien en solution qu'à l'état solide.

Il est à noter que la valence de l'ion métallique fixe le nombre de sites de coordination nécessaires pour former un complexe stable. Ce nombre est en général supérieur à la valence normale du cation métallique²¹.

Les premières synthèses des complexes ont été tout d'abord issu des bases de Schiff bidentées de type aniline salicylidène, avec différents ions métalliques tels que le nickel(II), cuivre(II), fer(III)... L'ensemble de ces études ont mis en relief un certain nombre de résultats concernant le mode de coordination de ces systèmes ainsi que leurs géométries^{22,23}.

Au cours des dernières années, le développement de cette chimie de coordination s'est orientée vers la synthèse et la caractérisation de ce type de complexes et particulièrement celles de type salen en vue d'inventer dans ce domaine notamment et proposer des matériaux ayant des propriétés intéressantes dans plusieurs applications en catalyse, électro-catalyse et les activités antimicrobiennes et anti-inflammatoires.

III.5.Ligand salen

La famille salen est une classe fondamentale de ligands en chimie de coordination, connue depuis 1933²⁴. L'intérêt porté à ces composés s'est intensifié dans les années 1990 lorsque les groupes de Jacobsen et Katsuki ont découvert que l'époxydation énantiosélective d'alcènes non fonctionnalisés pouvait être catalysée par des complexes chiraux Mn(salen)²⁴. Ceci a fortement contribué à l'accroissement du nombre de ces composés dans la littérature, et une attention particulière s'est portée sur l'étude des propriétés de ceux-ci.

III.5.a.Structure générale

Les ligands salens tétradentés sont constitués de deux moitiés salicylidènes jointes par un pont. Ces ligands sont capables de complexer de nombreux métaux via les deux atomes d'azote des imines (ou amines) et les deux oxygènes des phénols déprotonés. La nature du pont module la géométrie autour de l'ion métallique, voire figure 7.

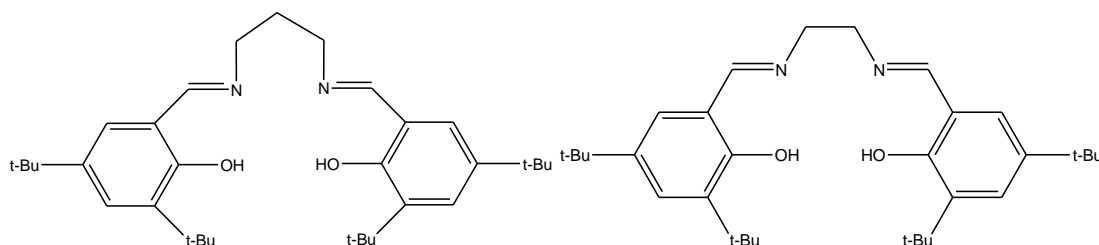


Figure 7 : Exemple de ligand salen tétradenté

D'autre part, le pont o-phénylènediamine rend le ligand plan et hautement conjugué, favorisant un environnement plan carré autour de l'ion métallique. Ce type de ligand qui contient un groupe phénolique dans l'amine, décrit le ligand salphen (figure 8).

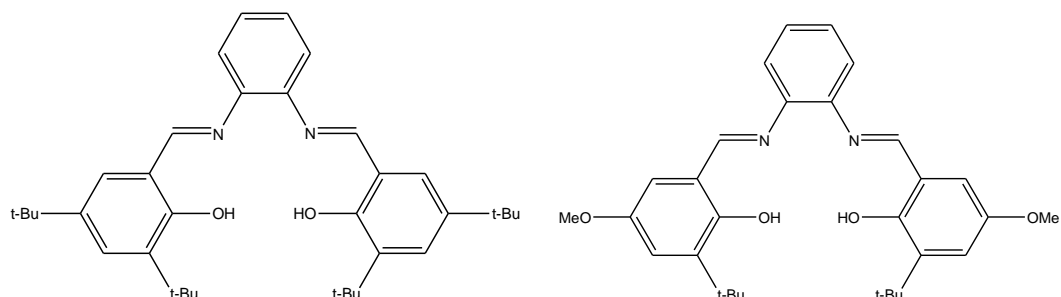


Figure 8 : Exemple de ligand salphen tétradenté

III.5.b.Synthèse des ligands et complexes salen

Les premiers complexes de base de Schiff de type salen ont été synthétisés en 1933 par condensation de deux équivalents de salicylaldéhyde avec l'éthylènediamine en présence de différents sels métalliques en une seule étape²⁵ le plus souvent dans un solvant protique polaire (méthanol ou éthanol) pour former les deux imines et libérer deux molécules d'eau. Plus tard, il est devenu plus commun de synthétiser et d'isoler dans un premier temps le ligand salen puis de le métaller avec le sel métallique désiré.

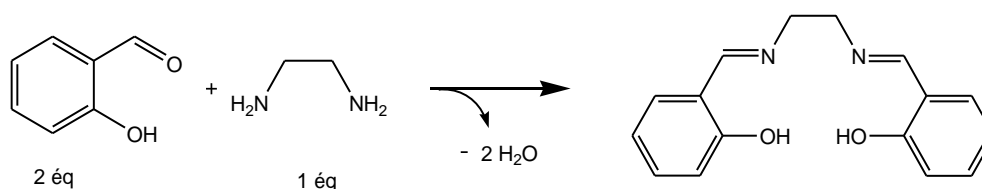


Figure 9 : Schéma réactionnel du ligand base de schiff

Ils sont souvent isolés directement de la solution de réaction par précipitation avec des rendements quasi quantitatifs. Des versions chirales de ces ligands peuvent être préparées par exemple en utilisant des diamines chirales faisant office de pont (Figure 10 : cas de la R,R-cyclohexanediamine).

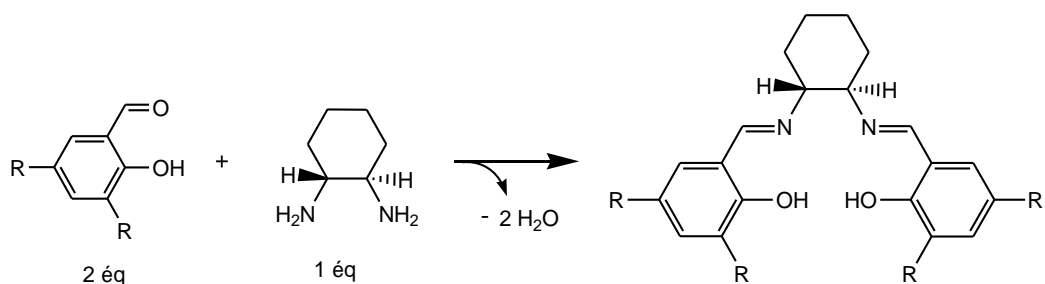


Figure 10 : Schéma réactionnel du ligand base de schiff chirale

Les complexes métalliques de ligands salen sont préparés facilement à partir d'une large variété de sels métalliques de métaux de transitions de la première et de la deuxième ligne ainsi que des métaux des principaux groupes. Habituellement, la réaction de complexation du ligand avec le sel métallique est réalisée dans un solvant de type alcool. Lorsque le complexe désiré est soluble dans les solvants organiques, un excès de sel métallique est typiquement utilisé pour favoriser la réaction, le reste du sel métallique pouvant être retiré par lavage avec de l'eau par exemple. Les complexes métalliques sont purifiés par recristallisation et parfois par chromatographie, bien que la plupart de ceux-ci se dégradent dans ces dernières conditions.

La synthèse des complexes salen est facilement modulable ce qui permet par exemple de faire varier l'encombrement stérique ou les propriétés électroniques de ces ligands en modifiant le contre-ion (lorsque les complexes résultants ne sont pas neutres), la nature du pont ou encore la fonctionnalisation du salicylaldéhyde. Ce type de ligand permet donc d'accéder facilement à un très grand nombre de structures différentes ce qui a certainement contribué au succès de cette classe de ligands.

IV. Applications

Au cours de ces dernières décennies, les chercheurs ont prêté une grande importance à la synthèse et caractérisation des bases de Schiff et de leurs complexes métalliques, en vue de les appliquer dans différents domaines de la chimie, à savoir : la chimie analytique, la catalyse homogène et hétérogène²⁶, l'industrie pharmaceutique, la médecine ainsi que l'activité biologique²⁷ comme agents antibactériens et antifongiques²⁸. Ces applications ne se sont pas limitées à l'échelle de laboratoire seulement, mais elles ont été extrapolées à l'échelle industrielle, faisant partie des systèmes innovants les plus exploités dans le domaine de la recherche.

IV.1. Biologie

La vie se présente sous tellement de formes et à des échelles si différentes que la biologie couvre un très large spectre. On va suggérer quelques exemples.

Les bases de Schiff dérivées d'amine condensée avec salicylaldehyde ou orthovanilline et leurs complexes de nickel, zinc et de cobalt qui sont préparé par Hassan Keypour et coll²⁹, ont montré une activité antibactérienne vis-à-vis des trois bactéries Gram-positives, trois autres de Gram-négatives et aussi contre deux levures : *C. tropicalis* et *C. albicans*. Ils ont réalisé aussi le clivage de l'ADN qui a été examiné en utilisant des expériences d'électrophorèse sur le gel.

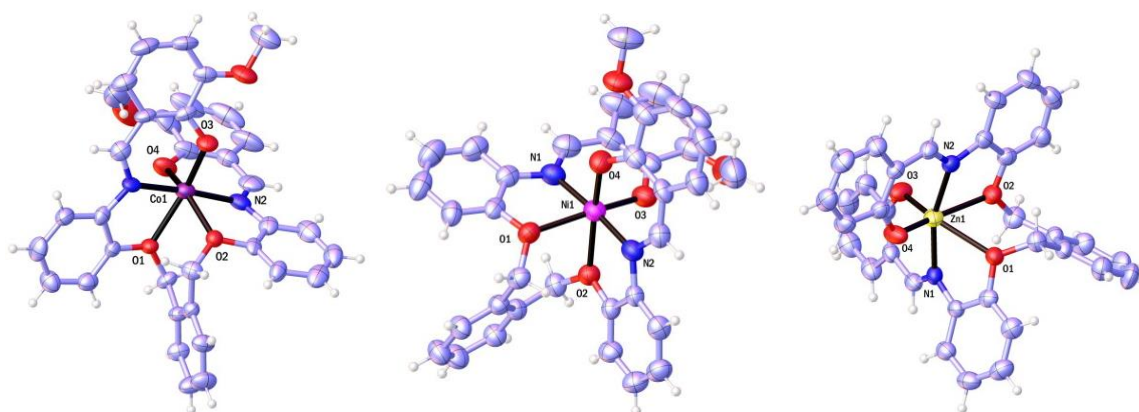


Figure 11 : Complexes du Co, Ni et Zn respectivement

Les complexes du Fe(II), Zn(II) et Ni(II) qui sont préparé par Charef et coll³⁰, à partir d'un dérivé d'amine et salicylaldehyde, sont utilisés comme un antioxydant, antibactérien et aussi un antimicrobien vis-à-vis des bactéries Gram-positives et Gram-négatives.

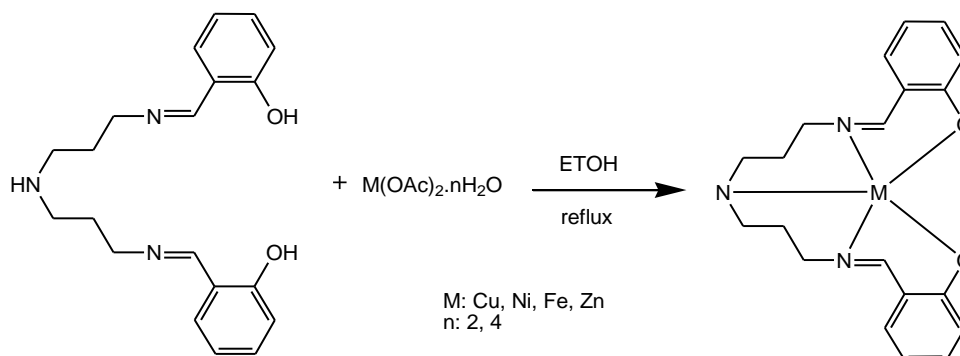




Figure 12 : Complexe du cuivre

IV.2.Pharmacologie

En pharmacologie, ces composés ont fait l'objet de nombreux travaux durant ces dernières décennies et acquièrent actuellement une importance primordiale, tant sur le plan de la recherche que sur le plan industriel, en s'intéressant principalement à leurs propriétés anti-inflammatoires³¹, antifongiques^{32,33}, activités antivirales³⁴, anti tumeur et activités cytotoxiques³⁵.

Khairul I. Ansari et coll³⁶, ont analysé l'activité d'apoptose et anti-tumorales de plusieurs complexes Mn(salen) et Mn(salphen) vers trois cellules cancéreuses humaines en culture et non-cancéreuses différentes. Plusieurs complexes Mn-salen et -salphen ont montré une sélectivité envers les cellules cancéreuses telles que des cellules MCF7 (cancer du sein), CCL228 (cancer du côlon) et sur une MCF10 de cellule non cancéreuse normale (cellules épithéliales du sein) indiquant leur application potentielle à la thérapie anti-tumeur.

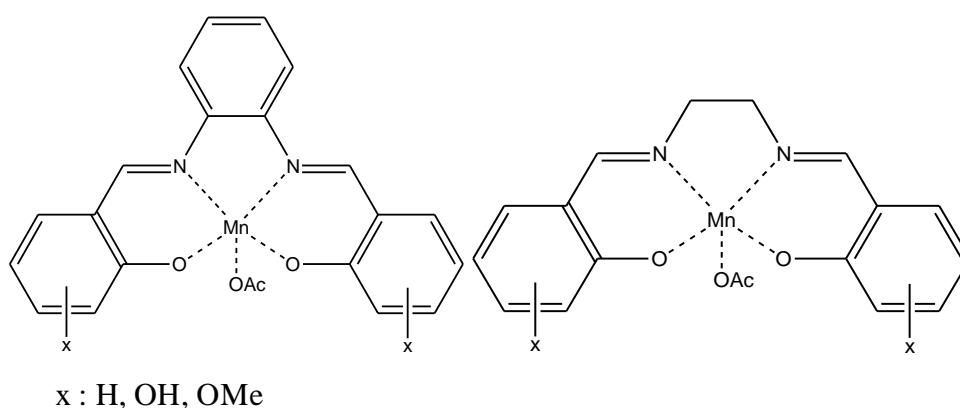


Figure 13 : Complexe de type salphen (à gauche) et de type salen (à droite)

IV.3.Catalyse

Dans le domaine de la synthèse chimique, les bases de Schiff sont souvent employées comme intermédiaires réactionnels et leurs complexes métalliques comme catalyseurs dans plusieurs types de réactions telles les réactions d'oxydation, de réduction, d'époxydation³⁷, d'hydrolyse et les réactions électrophiles.

Les travaux de S. Yousef Ebrahimipour et coll³⁸ sur l'activité catalytique ont été effectués principalement sur la réaction électrophile de l'indole avec aldéhydes dans le bromure de tétrabutylammonium (TBAB) fondu pour obtenir bis (indolyl) dérivés du méthane. Les résultats des études de ces complexes montrent que l'activité catalytique du premier complexe est meilleure que celle du second (voir figure 14).

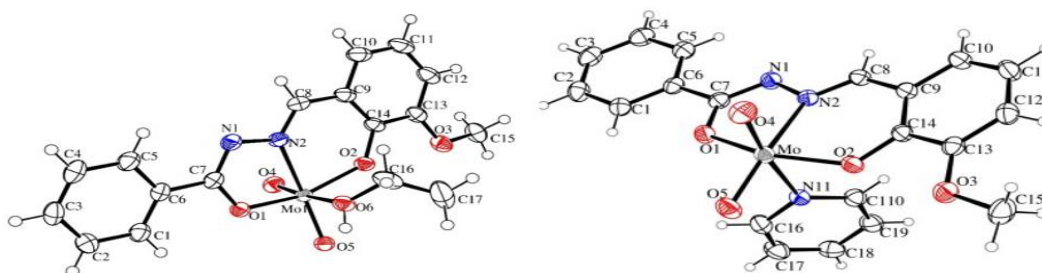


Figure 14 : Le premier complexe est à gauche, le deuxième est à droite

IV.4.Magnétisme

Le magnétisme moléculaire est un domaine de la chimie inorganique et organique à l'interface avec la physique. Cette recherche qui étudie les propriétés magnétiques des molécules a beaucoup évolué, elle ambitionne maintenant des aspects technologiques comme le stockage, le contrôle et le traitement de l'information au niveau moléculaire.

Mostafa El-Behery et coll³⁹, ont synthétisé des complexes de cuivre, nickel, cobalt et de fer à partir d'un seul ligand suivie de leur étude magnétique. Ils ont constaté que le moment magnétique du complexe binucléaire Fe (III) est très faible par rapport à la valeur calculée pour les deux autres complexes et ils ont prouvé par la suite qu'il montre des interactions antiferromagnétiques.

Susanta Hazra et coll⁴⁰, ont étudié les propriétés magnétiques des complexes cuivreux à des températures variables (2 à 300 K), les résultats indiquent qu'il y a une faible interaction ferromagnétique dans le premier complexe, tandis que les deux autres ont des interactions antiferromagnétiques faibles.

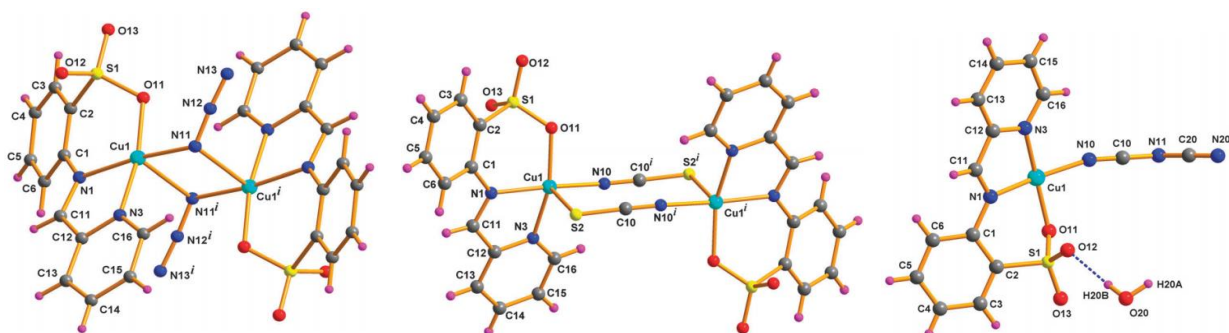


Figure 15 : Différents complexes cuivreux

SMMs : Single-Molecule Magnets (les molécules aimants en français) sont des composés métallo-organiques qui montrent un comportement paramagnétique au-dessous d'une certaine température.

Les études de ces matériaux sont plus récentes, plusieurs chercheurs⁴¹ s'intéressent à ce domaine. Parmi eux, Jean Pascal Sutter et coll⁴². Ils ont synthétisé des complexes hétéro nucléaires de type {3d-4f}, puis ils ont étudié les propriétés magnétiques de ces derniers et l'un des objectifs de leurs travail est d'étendre les fonctionnalités de type SMM à des températures plus élevées pour ses complexes {3d-4f}.

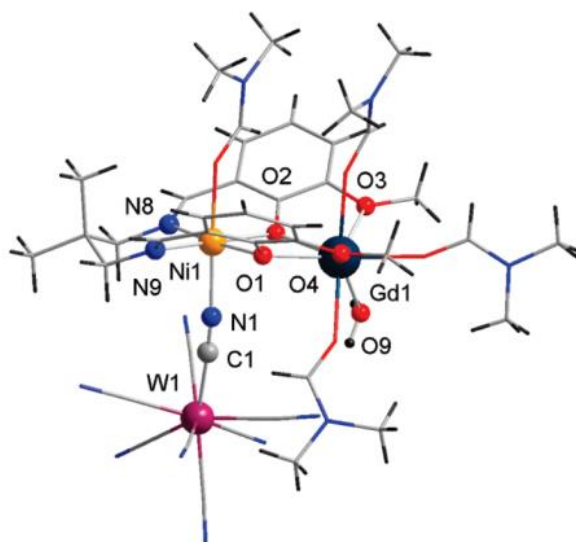


Figure 16 : Complexe 3d-4f : Nickel-Gadolinium

Chapitre II

PARTIE EXPERIMENTALE

Partie 1 : Réactifs et produits utilisés.....	27
Partie 2 : Méthodes d'analyses et appareillages utilisées	29
Partie 3 : Synthèse des différents ligands et complexes	29

I. Réactifs et produits utilisés

Pour réaliser ce travail nous avons utilisé les réactifs et les produits suivants:
Salicylaldéhyde, O-vanilline, Acétate de cuivre, ortho-phenylènediamine, ethanol.

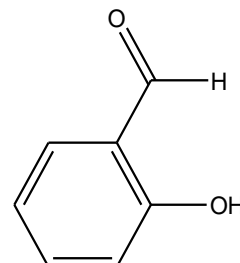
Salicylaldéhyde :

Nom selon UICPA : 2-hydroxybenzaldéhyde

Formule brute : $C_7H_6O_2$

Masse moléculaire : 122.12g/mol

Température d'ébullition : 197 C°



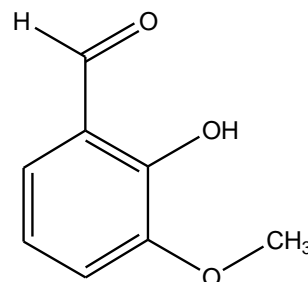
Ortho-vanilline

Nom selon UICPA : 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde

Formule brute : $C_8H_8O_3$

Masse moléculaire : 152.15g/mol

Température d'ébullition : 265 C°



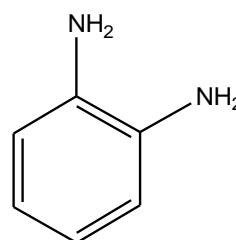
ortho-phenylènediamine :

Nom selon UICPA : benzène-1,2-diamine

Formule brute : $C_6H_4(NH_2)_2$

Masse moléculaire : 108.144g/mol

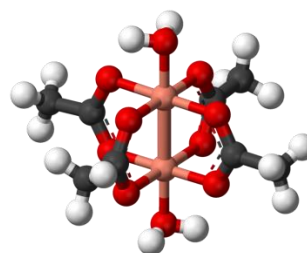
Température d'ébullition : 257 C°



Acétate de cuivre :

Formule brute : $(CH_3COO)_2Cu.H_2O$

Masse moléculaire : 199.65g/mol



Dans notre étude nous avons utilisé un seul solvant qui est l'éthanol, ses propriétés physicochimiques sont récapitulées dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Les propriétés physicochimiques de l'éthanol

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

II. Méthodes d'analyses et appareillages utilisés

II.1.Spectrophotométrie infrarouge IR

Les techniques de spectrophotométrie infrarouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de proposer la structure d'un composé. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions⁴³.

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 Inorganique et Environnement (LCIE), avec une pastille de bromure de potassium KBr.

II.2.Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible permet ainsi d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon (via l'ordre de grandeur de λ_{max} et ϵ_{max}) mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral (via la loi de Beer-Lambert). Pour l'analyse des complexes la spectroscopie UV-Visible admet a connaitre les différentes transitions électroniques⁴⁴.

Les spectres UV-visible des bases de Schiff et de leur complexes métalliques ont été enregistrés dans un spectromètre de type Perkin Elmer (Lambda25), entre 350 et 4000 nm, dans des solvants de polarités différentes, en utilisant des cuves en quartz d'environ 1 cm d'épaisseur.

II.3.Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire consiste à déterminer les proportions d'atomes de chaque élément chimique dans la composition d'une substance. Les techniques actuelles permettent de déterminer avec précision des teneurs pouvant aller jusqu'à des proportions de 10^{-9} avec des appareils commerciaux. L'instrument d'analyse ne sait mesurer que la composition atomique d'un milieu spécialement préparé.

Les spectres d'analyse élémentaire, ont été enregistrés au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) à Toulouse.

II.4. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique très puissante car elle permet de déterminer les positions des atomes dans un cristal, mais elle nécessite l'obtention de monocristaux. On a obtenu des cristaux de bons qualités mais tant qu'on n'a pas l'appareillage on a été obligé de faire la diffraction des rayons X sur poudre.

Le spectre de DRX du ligand H_2L_2 , a été réalisé au sein de Laboratoire de chimie des polymères à Oran. Les données ont été collectées sur un diffractomètre AXS D8.ADVENCE.BRUKER avec une anticathode en cuivre (raie K_α ; $\lambda=1.5418\text{\AA}$) à une tension de 40kV et une intensité de 40 mA. Le balayage de 2θ est effectué entre 1° et 69.99° , avec un pas de $0.02^\circ/s$, le temps est de 0.25 s.

III. Synthèse des différents ligands et complexes

L'objectif de notre travail est de synthétiser des complexes bases de Schiff de cuivre de type salphen symétrique. L'étude bibliographique sur ce type de complexes a révélé l'obtention de nombreux composés distincts obtenus par les mêmes réactifs selon des conditions opératoires différentes.

En effet, il y a trois types de ligand qu'on peut réaliser à partir de la même diamine et le même aldéhyde en changeant uniquement les conditions opératoires.

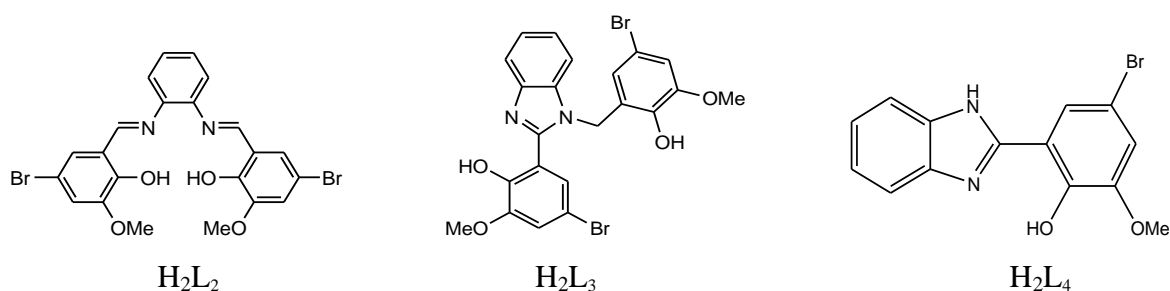


Figure 17 : Représentation des ligands

Dans ce domaine les travaux de Yang et coll⁴⁵, ont permis l'obtention de ligand de type H₂L₂ qui peut être préparé convenablement à température ambiante à partir des quantités molaires (1 :2) d'ophenylenediamine et 5-bromo-2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde respectivement.

Cependant, Xiaoping Yang et coll⁴⁶, ont pu synthétiser un autre ligand dans l'éthanol avec un reflux de dix heures, le résultat obtenu montre que ce dernier est converti en benzimidazole H₂L₃ avec un rendement de 60%.

Par ailleurs F.Z. Chiboub Fellah et coll⁴⁷, et dans le but de refaire le ligand H₂L₃ ils ont pu obtenir un autre ligand de type H₂L₄ avec un rendement de 44%. Ils ont montré que la meilleure façon de réaliser ce dernier est d'appliquer un chauffage au reflux de quelque heures suivie de refroidissement du filtrat de H₂L₃.

Dans notre travail nous nous sommes intéressés aux ligands H₂L₂ et ses complexes 3d symétriques. Suivant le concept de ces articles, on a synthétisé des complexes cuivreux avec différentes méthodes pour être comparé par la suite.

III.1.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 de l'atome d'azote de l'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 imine⁴⁸.

III.1.a.Ligand H₂L₁

Pour la synthèse du ligand L1, nous avons suivi la méthode décrite par Biyun Fang et coll⁴⁹. Ces derniers ont synthétisé un ligand base de Schiff symétrique tétradenté à partir de l'o-phénylènediamine et la salicylaldehyde sous reflux pendant 4 heures.

Mode opératoire

Dans un ballon de 250 ml, on met 2 mmole de salicylaldehyde (0.244g) puis on ajoute 1 mmole d'orthophénylènediamine (0.108g) le tout dissout dans 15 ml d'éthanol et on le laisse sous reflux sous agitation magnétique pendant 4 heures. Après refroidissement à température ambiante et filtration sous vide, on a obtenu un précipité sous forme d'une poudre cristalline orange clair, qui va être lavé par la suite avec du diéthyléther. Après évaporation à l'air libre du filtrat on a remarqué quelque grain brillant. La pureté du produit obtenu a été vérifiée à l'aide d'une analyse par spectrophotométrie infrarouge (IR) et l'analyse élémentaire (AE).

Le rendement : 86.7%.

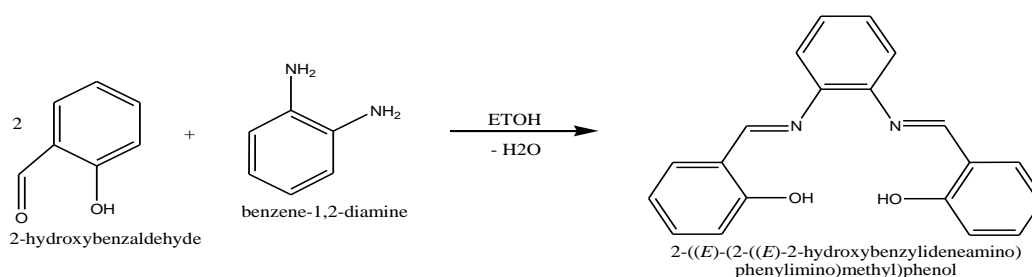


Figure18 : Schéma réactionnel de l'obtention du ligand L1

III.1.b.Ligand H₂L₂

Pour la synthèse du ligand L2, on a suivi la méthode décrite par Wing-Kit Lo et coll⁵⁰, dans laquelle 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 une nuit.

Mode opératoire

On mélange 2.2 mmole d'o-vanilline (0.335g) puis on ajoute 1mmol d'orthophénylènediamine (0.108g) le tout dissout dans 50 ml d'éthanol dans un ballon et on laisse le mélange sous reflux sous agitation magnétique pendant 6 heures. Après refroidissement à température ambiante et filtration sous vide, on a obtenu un précipité marron, qui va être lavé par la suite avec du diéther. Après évaporation à l'air libre du filtrat on a obtenu des baguettes cristallines de couleur orange. La pureté du produit obtenu a été vérifiée à l'aide d'une analyse par IR, l'AE et DRX poudre.

Le rendement : 88%.

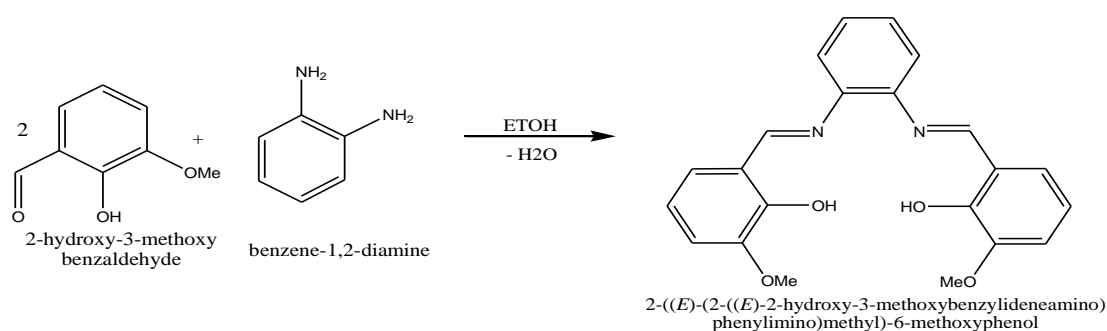


Figure 19: Schéma réactionnel de l'obtention du ligand L2

III.2.Synthèse des complexes de cuivre

Dans notre synthèse, deux voies peuvent être utilisées. La première consiste à faire une synthèse du ligand d'abord ensuite le complexe (à partir du ligand) en se basant sur la méthode de Wing-kit et coll⁵⁰ qui 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 d'acétate de zinc sous reflux pendant une nuit. La deuxième est une synthèse directe du complexe (effet de gabarit) suivant Leire San Felices et coll⁵⁰ qui ont synthétisé des complexes de nickel et de zinc à partir des dérivés de salicylaldehyde et des dérivés de diamine, la réaction se fait sous agitation sans chauffage pendant 16 heures. En outre on a aussi synthétisé les complexes par effet de gabarit sous reflux, pour obtenir la possibilité de comparer les résultats à la fin du travail.

III.2.a.Synthèse de CuL1

Synthèse : CuL1a

Mode opératoire (complexe de cuivre obtenu à partir du ligand) CuL1a

Dans un ballon Bicol, on met 0.1mmol de H_2L_1 puis on ajoute 15ml d'éthanol, 0.1mmol d'acétate de cuivre. Le mélange réactionnel est laissé au reflux sous agitation magnétique pendant 3 heures. Après refroidissement à température ambiante, on filtre sous vide, on obtient un précipité marron. La caractérisation du complexe a été faite à l'aide de spectrophotométrie infrarouge.

Le rendement : 65%

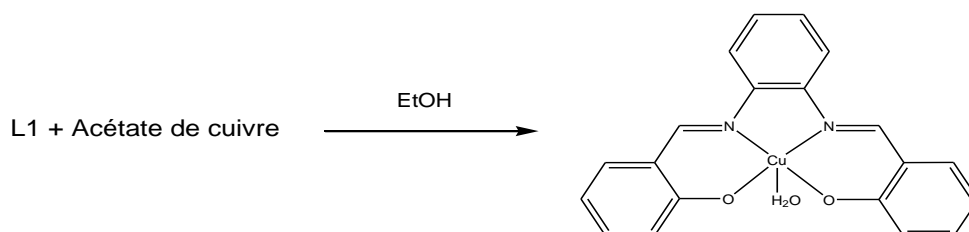


Figure 20: Schéma réactionnel de l'obtention du complexe CuL1

Mode opératoire Complexes de cuivre obtenus par effet de gabarit

Dans cette partie on essaye de synthétiser le même complexe que le précédent mais avec un protocole et des conditions différentes.

Synthèse : CuL1b'

Dans un ballon Bicol, on met 1.85mmol (0.200g) d'o-phénylènediamine et 3.79mmol (0.462g) de salicyaldehyde dissoute dans 30ml d'éthanol, puis on ajout 3.5mmol (0.696g) d'acétate de cuivre dissout dans 15ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé au reflux sous agitation magnétique pendant 6 heures. Après refroidissement à température ambiante, on filtre sous vide, on obtient un précipité marron et un filtrat vert.

Le rendement : 89%

Synthèse : CuL1b''

Dans un ballon Bicol, on met 1.85mmol (0.200g) d'o-phénylènediamine et 3.79mmol (0.462g) de salicyaldehyde dissoute dans 30ml d'éthanol, puis on ajout 3.5mmol (0.696g) d'acétate de cuivre dissoute dans 15ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation magnétique pendant 16 heures. Après refroidissement à température ambiante, on filtre sous vide par un verre de fritté, on obtient un précipité marron et un filtrat vert.

Le rendement : 90%

III.2.b.Synthèse de CuL2

Synthèse : CuL2a

Mode opératoire (complexe de cuivre obtenu à partir du ligand)

Dans un ballon Bicol, on met 0.1mmol de H₂L₂ puis on ajoute 15ml d'éthanol, 0.1mmol d'acétate de cuivre. Le mélange réactionnel est laissé au reflux sous agitation magnétique pendant 6 heures. Après refroidissement à température ambiante, on filtre sous vide, on obtient un précipité marron. La caractérisation du complexe a été faite à l'aide de spectrophotométrie infrarouge.

Le rendement : 60%

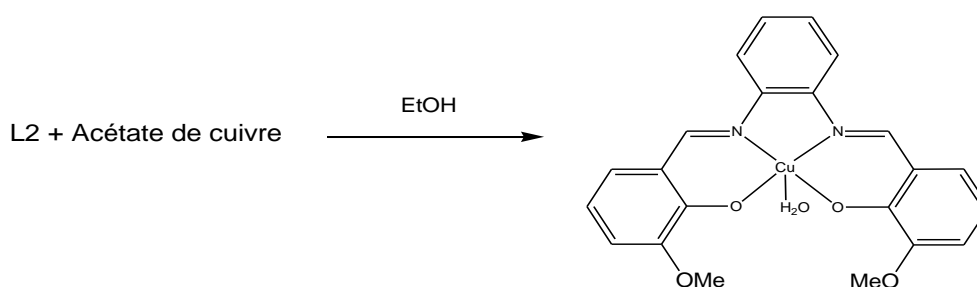


Figure 21: Schéma réactionnel de l'obtention du complexe CuL2

Mode opératoire Complexes de cuivre obtenus par effet de gabarit

Synthèse : CuL2b'

Dans un ballon Bicol, on met 1.85mmol (0.200g) d'o-phénylènediamine et 3.79mmol (0.576g) de o-vanilline dissoute dans 30ml d'éthanol, puis on ajout 3.5mmol (0.696g) d'acétate de cuivre dissout dans 15ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé au reflux sous agitation magnétique pendant 6 heures. Après refroidissement à température ambiante, on filtre sous vide, on obtient un précipité marron et un filtrat vert.

Le rendement : 80%

Synthèse : CuL2b''

Dans un ballon Bicol, on met 1.85mmol (0.200g) d'o-phénylènediamine et 3.79mmol (0.576g) o-vanilline dissoute dans 30ml d'éthanol, puis on ajout 3.5mmol (0.696g) d'acétate de cuivre dissoute dans 15ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation magnétique pendant 16 heures. Après refroidissement à température ambiante, on filtre sous vide, on obtient un précipité marron et un filtrat vert.

Le rendement : 82%

Chapitre III

RESULTAT ET DISCUSSION

Partie 1 : Caractérisations des ligands base de Schiff	38
Partie 2 : Caractérisations des complexes	41
Partie 3 : Essais de cristallisation.....	53
Partie 4 : Essais de solubilité.....	54

Les deux bases de Schiff élaborées, à savoir la 2-((E)-2-hydroxybenzylideneamino)phenylimino) methyl)phenol (L1) et la 2-(E)-2-hydroxy-3-methoxybenzylideneamino)phenylimino)methyl)-6-methoxyphenol (L2) (figure 18,19) ainsi que leurs complexes de cuivre(II) ont été caractérisés par les spectroscopies infrarouge (IR) et UV-visible.

Les spectres IR des deux ligands bases de Schiff L1 et L2 ainsi que ceux des réactifs de départ correspondants, à savoir l'orthophénylènediamine et l'orthovanilline ont été réalisés à l'état solide, dans une matrice de type KBr, entre 400 et 4000 cm^{-1} .

Le tableau 4 présente les bandes les plus caractéristiques des réactifs de départ correspondantes.

- Pour l'orthophénylènediamine, il s'agit essentiellement de deux bandes d'amine primaire (NH_2) situées vers 3365 cm^{-1} et 3386 cm^{-1} , une bande de C-N situées vers 1274 cm^{-1} , deux bandes de(C=C) aromatique situées vers 1592 cm^{-1} et 1458 cm^{-1} ainsi que celle de C-H aromatique situées vers 3232 cm^{-1}
- Pour l'orthovanilline, il s'agit principalement d'une bande forte et intense de la fonction aldéhyde située à 1660 cm^{-1} , une bande forte du groupement hydroxyle à 3415.79 cm^{-1} ainsi qu'une bande forte et intense du groupement (C-OMe) à 1070.90 cm^{-1} .
- Pour la salicylaldehyde, on n'a pas pu le réaliser à l'état liquide alors on a interprété le spectre théorique. La principale bande de la fonction aldéhyde située vers 1663 cm^{-1} elle est forte et intense ainsi que la bande du groupement hydroxyle qui est situé vers 3200 cm^{-1}

Tableau 3: Fréquences d'absorption infrarouge caractéristiques des réactifs de départ.

Réactifs	Nombre d'ondes ν (cm^{-1})		
	NH_2 (amine)	HC=O (aldéhyde)	C-OH
orthophénylènediamine	3365-3386	-	-
orthovanilline	-	1660	3415
salicylaldehyde	-	1663	3200

I. Caractérisations des ligands base de Schiff

I.1.Spectroscopie infrarouge

Pour les deux ligands bases de schiff, il s'agit principalement des deux bandes des groupements imine (C=N), situées vers 1613 cm^{-1} et 1612 cm^{-1} pour L1 et L2 respectivement. Ces nouvelles bandes caractéristiques qui sont absentes dans les spectres des réactifs de départ, justifie la formation des ligands.

Les deux bases de Schiff présentent en outre d'autres absorptions caractéristiques dont :

- Une bande large et intense aux alentours de 3446.54 cm^{-1} et 3446.82 cm^{-1} correspondante au groupement hydroxyle de L1 et L2 respectivement.
- Une bande intense aux alentours de 3147.43 cm^{-1} et 3157.79 cm^{-1} représentant le groupement fonctionnel N-C_{aromatique}.
- Deux bandes intenses pour chaque ligand à $1585, 1448\text{ cm}^{-1}$ et à $1586, 1469\text{ cm}^{-1}$ correspondantes aux C=C du cycle aromatique.
- Une bande intense situé à 1276.52 cm^{-1} et 1256.96 cm^{-1} du groupement C-OH de L1 et L2 respectivement.
- Une bande moyenne située vers 1077.17 cm^{-1} correspondante à l'OCH₃ du ligand 2.

Tableau 4: Fréquences d'absorption infrarouge caractéristiques des bases de Schiff .

Ligands	Nombre d'ondes ν (cm^{-1})	
	C=N	O-H
L1	1613.01	3446.54
L2	1612.51	3446.82

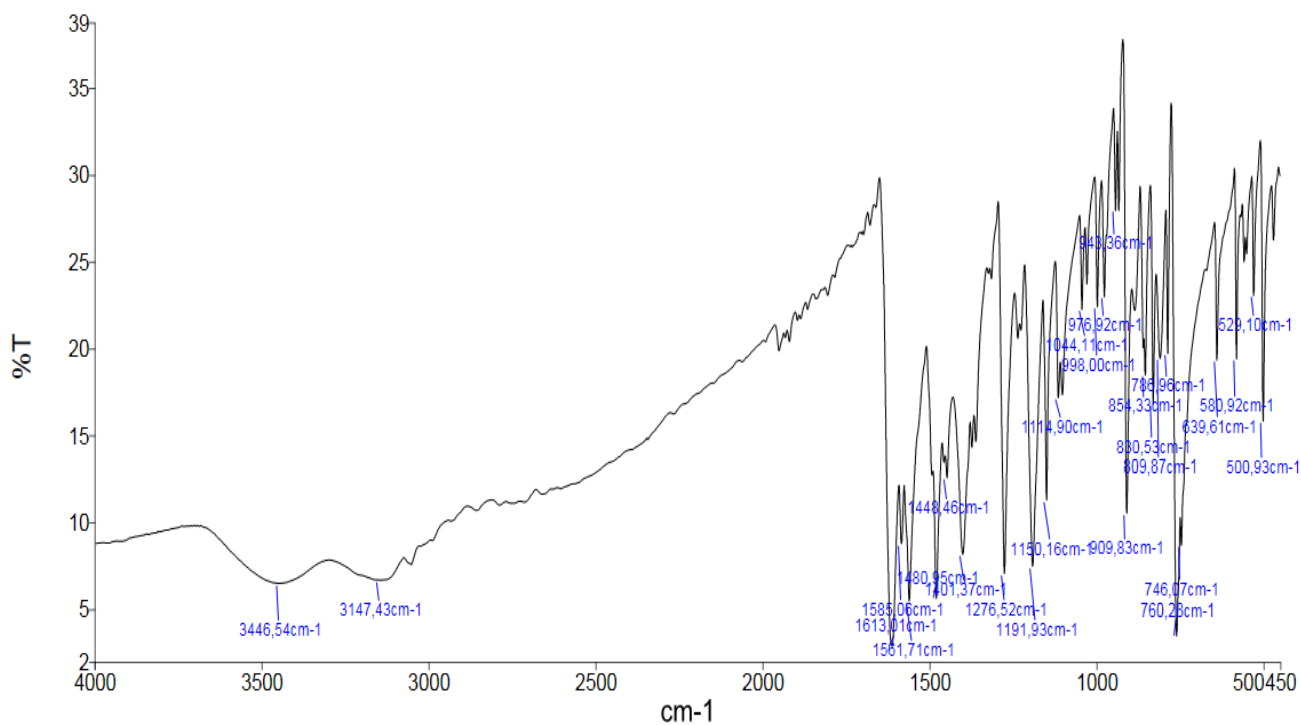


Figure 22 : Spectre IR du ligand L1

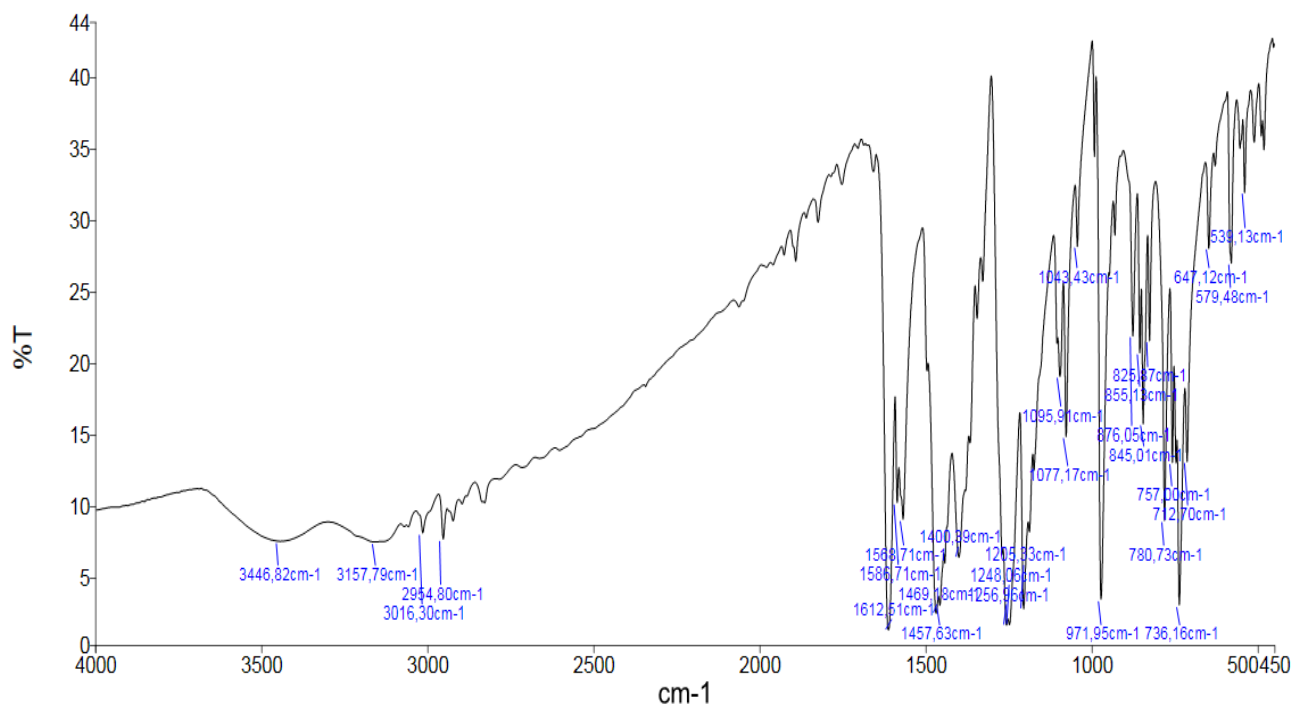


Figure 23 : Spectre IR du ligand L2

I.2. Analyse élémentaire



Tableau 5: Résultat de l'analyse élémentaire.

	%C	%H	%N
Expérimental	75.93	5.10	8.85
Théorie	75.68	5.42	8.64



Tableau 6: Résultat de l'analyse élémentaire.

	%C	%H	%N
Expérimental	70.20	5.36	7.44
Théorie	70.03	5.62	7.58

Les résultats expérimentaux sont comparables à celle de la théorie.

I.3. DRX poudre

Le spectre DRX de poudre pour H_2L_2 est représenté dans la figure 24 et le spectre théorique⁵⁰ dans la figure 25. Le tableau 8 reflète les principaux pics des deux spectres.

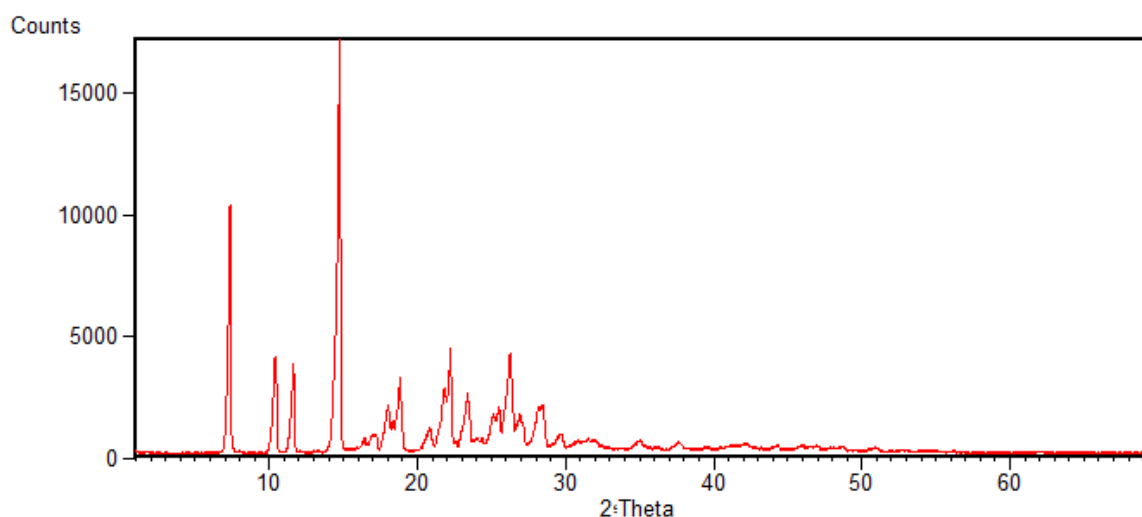


Figure 24: le spectre expérimental

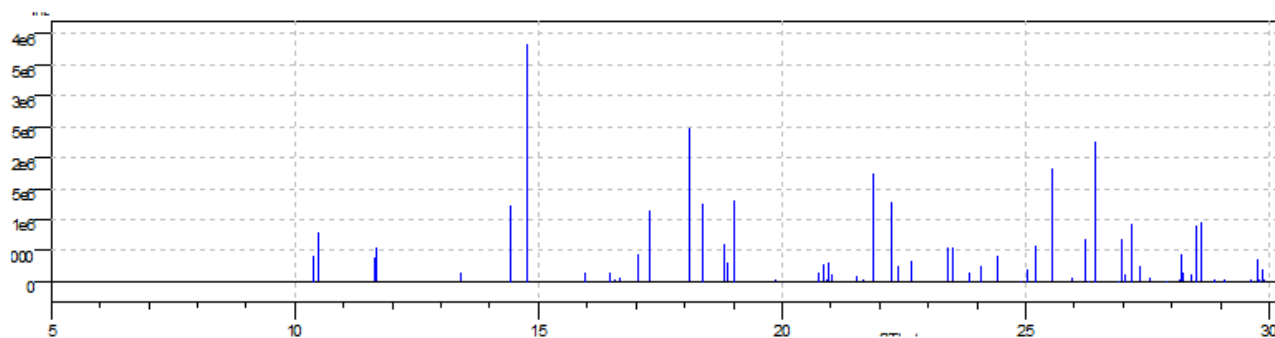


Figure 25: le spectre théorique

Tableau 7: les différentes valeurs de 2θ

	2θ												
Expérimentale	10	12	15	17	18	19	22	23	24	25	26	28	>29
	m	m	F	f	m	F	F	m	f	m	F	m	f
Théorie	10	12	15	17	18	19	22	22.5	24	25.5	26.5	28	>29
	m	m	F	m	F	m	m	m	f	m	F	m	f

m : moyen, f : faible, F : fort

Les résultats expérimentaux sont comparables à celle de la théorie, ce qui confirme que nous avons le même ligand.

II. Caractérisations des complexes

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent, la synthèse de ces complexes est basée sur trois méthodes différentes dans le but de faire une comparaison entre eux.

II.1.Spectroscopie infrarouge

II.1.a.CuL1

On a constaté un petit déplacement des fréquences d'absorption par rapport à la fréquence du ligand L1. En effet, de la fonction imine se situe aux alentours de 1608.15 cm^{-1} pour le complexe CuL1a, 1608.28 cm^{-1} pour le complexe CuL1b' et 1608.41 cm^{-1} pour le complexe CuL1b'', au lieu de 1613.01 cm^{-1} pour le ligand. Ce déplacement peut être interprété comme une évolution de la densité d'électrons du système aromatique en raison de sa complexation⁵².

Les bandes de vibration d'élongation de C-O phénolique ont été observées à 1243.68 cm^{-1} pour le complexe CuL1a, 1243.95 cm^{-1} pour le complexe CuL1b' et 1244.15 cm^{-1} pour

le complexe CuL1b''; ces valeurs sont faibles par rapport à celle du ligand 1276.52 cm^{-1} c'est-à-dire qu'on peut confirmer la participation du groupement phénolique dans la formation du complexe⁵³.

La disparition de la bande hydroxyle dans les spectres des complexes CuL1a et CuL1b' indique aussi la formation de ce dernier, par contre dans le spectre du complexe CuL1b'' on remarque la présence de cette bande on peut la suggérer comme une molécule d'eau liée (la valeur théorique 3400-3415 cm^{-1})⁵⁴.

On a fait une comparaison entre les trois spectres d'infrarouge des complexes CuL1 avec les différentes méthodes de synthèse utilisée, les spectres obtenus sont presque identiques, les nombres d'onde des groupements fonctionnels sont comparables à part pour le groupement hydroxyle qui est présent dans le complexe obtenu par effet de gabarit sous agitation qui est différent, on peut dire que ce dernier contient une molécule d'eau liée au cuivre et par là on obtient un complexe pentadenté. La totalité des bandes de vibrations de ces complexes sont rassemblés dans le tableau 9.

Tableau 8: Fréquences d'absorption infrarouge caractéristiques des complexes de salicylaldehyde.

	CuL1a	CuL1b'	CuL1b''
O-H	-	-	3436.54
N-C	3127.32	3130.96	3139.01
C=N	1608.15	1608.28	1608.42
C=C	1577.40	1577.63	1577.86
	1522.92	1523.14	1523.41
C-O	1243.68	1243.95	1244.15
C-H plan	1023.96	1024.30	1024.52

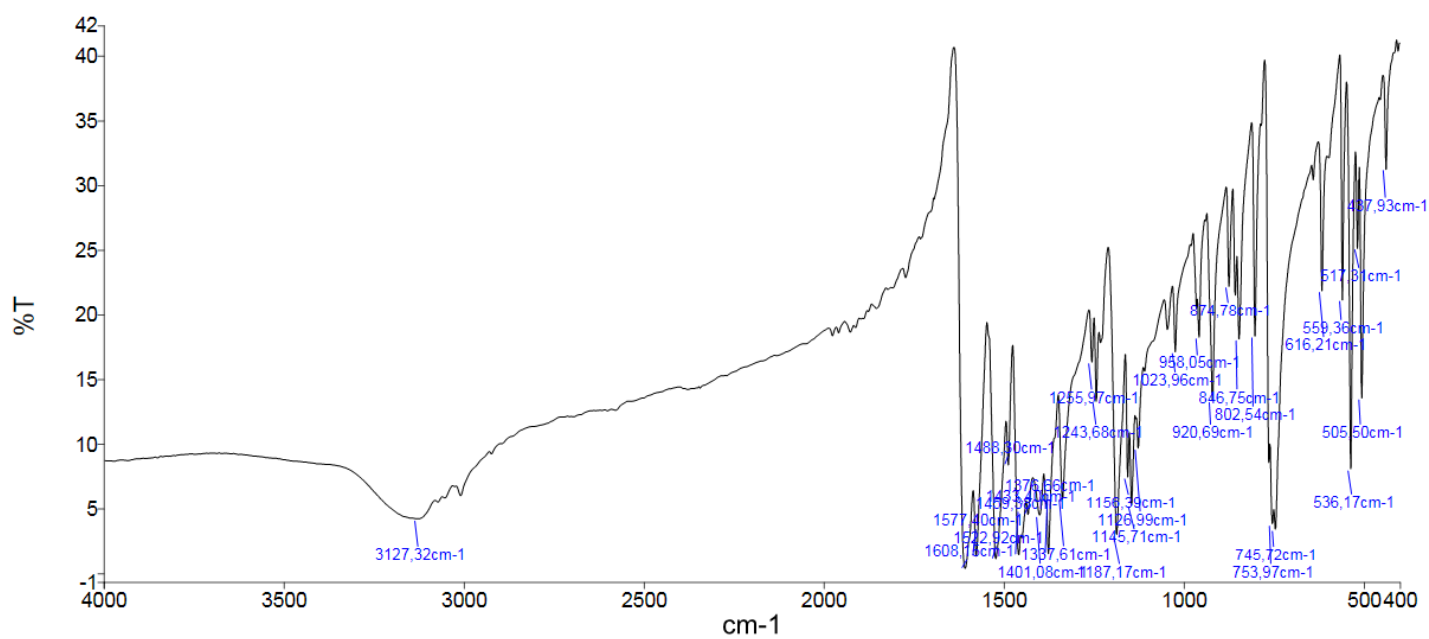


Figure 26: Spectre IR du complexe CuL1a

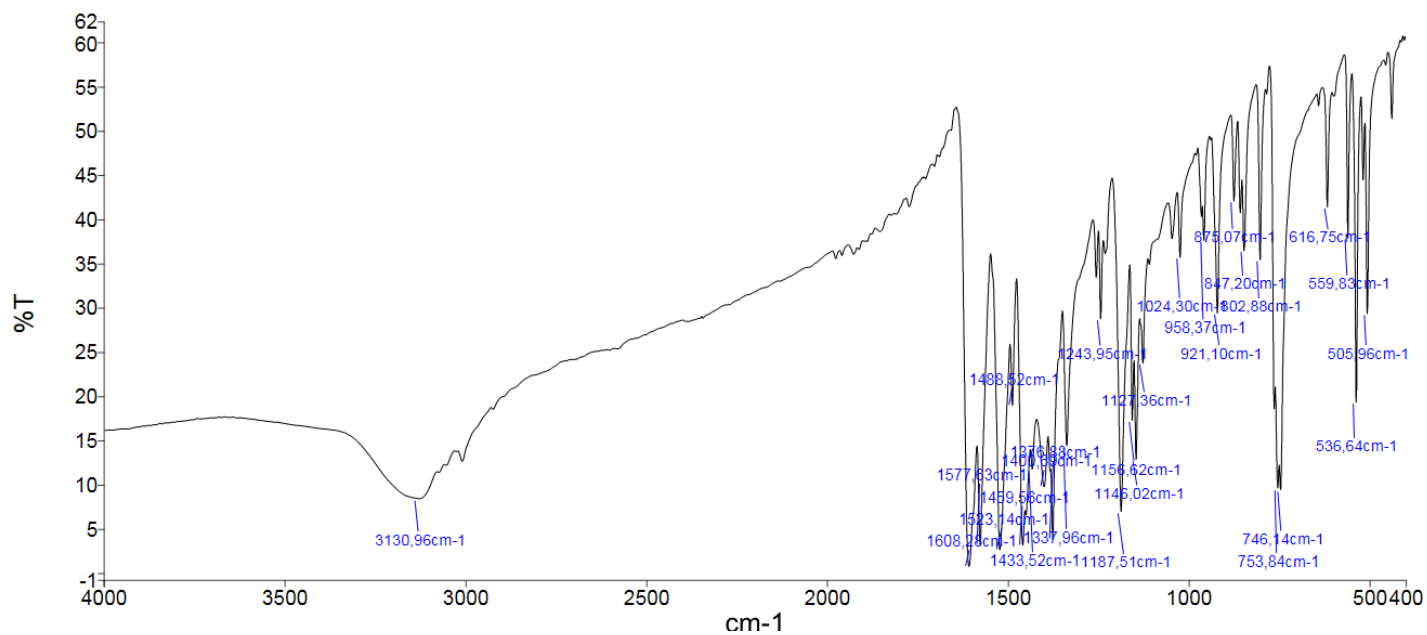


Figure 27: Spectre IR du complexe CuL1b'

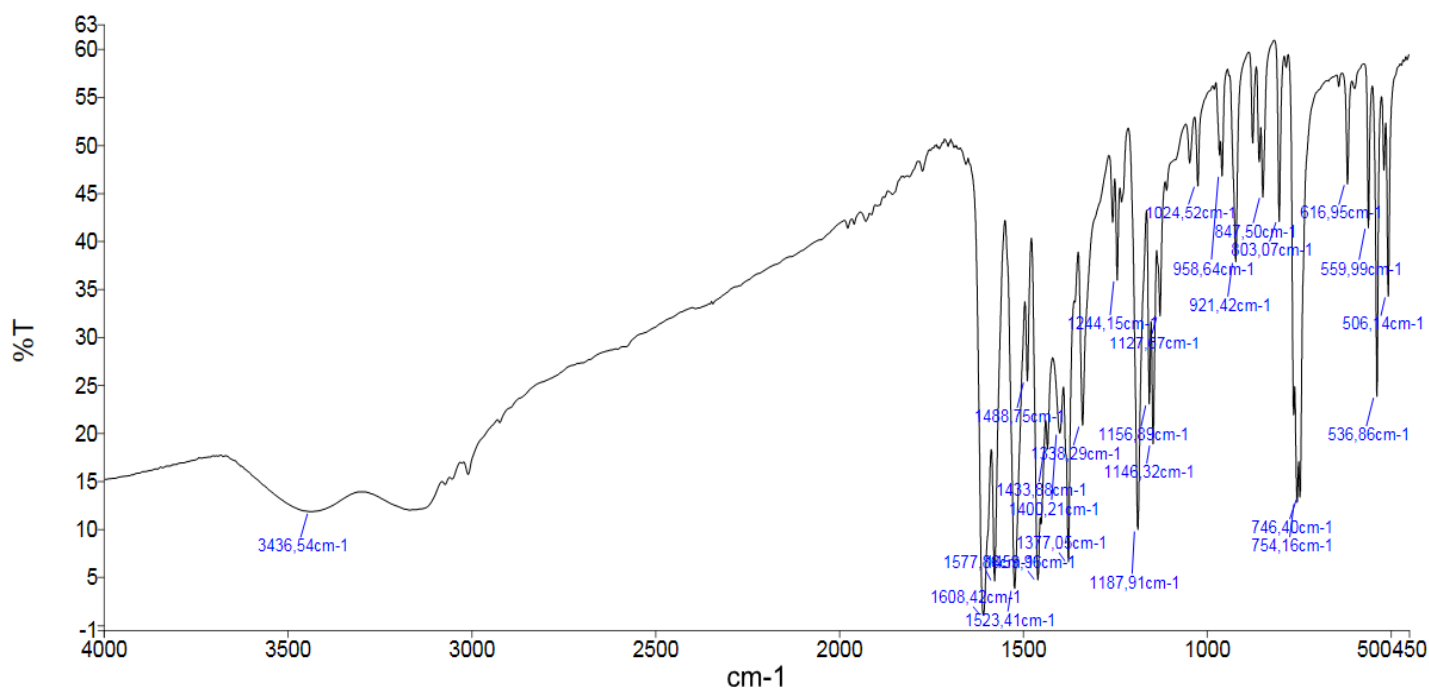


Figure 28: Spectre IR du complexe CuL1b''

II.1.b.CuL2

Les complexes CuL2a, CuL2b' et CuL2b'' ont été réalisés et plusieurs essais ont été effectués pour chacun d'eux.

Complexe CuL2a

Premièrement on a suivi le protocole mentionné dans le chapitre II mais on a obtenu des résultats inadéquats, alors on a essayé de changer la durée du reflux, malheureusement aucune amélioration n'a été constaté.

Les spectres IR pour les trois essais du complexe CuL2a indiquent que le produit n'est pas pur mais c'est un mélange de deux produits, on peut justifier ce résultat par la présence de deux bandes caractéristiques aux alentours de 1640cm^{-1} et 1610cm^{-1} pour les trois spectres. Le tableau 10 représente le dédoublement dans la région 1600cm^{-1} du complexe CuL2a pour les trois durées du reflux.

Tableau 9: La différence des fréquences d'absorption IR caractéristiques du complexe CuL2a

	2 heures	4 heures	6 heures
Bande 1	1640.70	1641.38	1640.89
Bande 2	1611.17	1610.42	1610.07

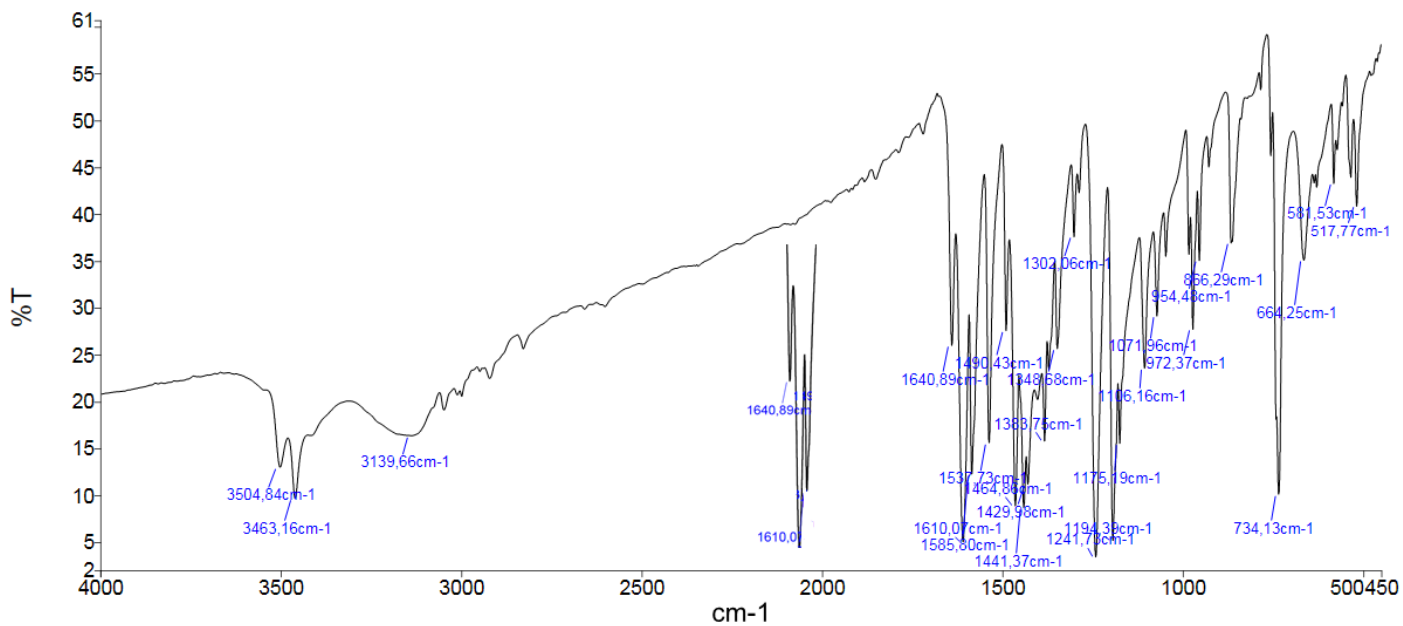


Figure 29: Spectre IR du complexe CuL2a (6 heures)

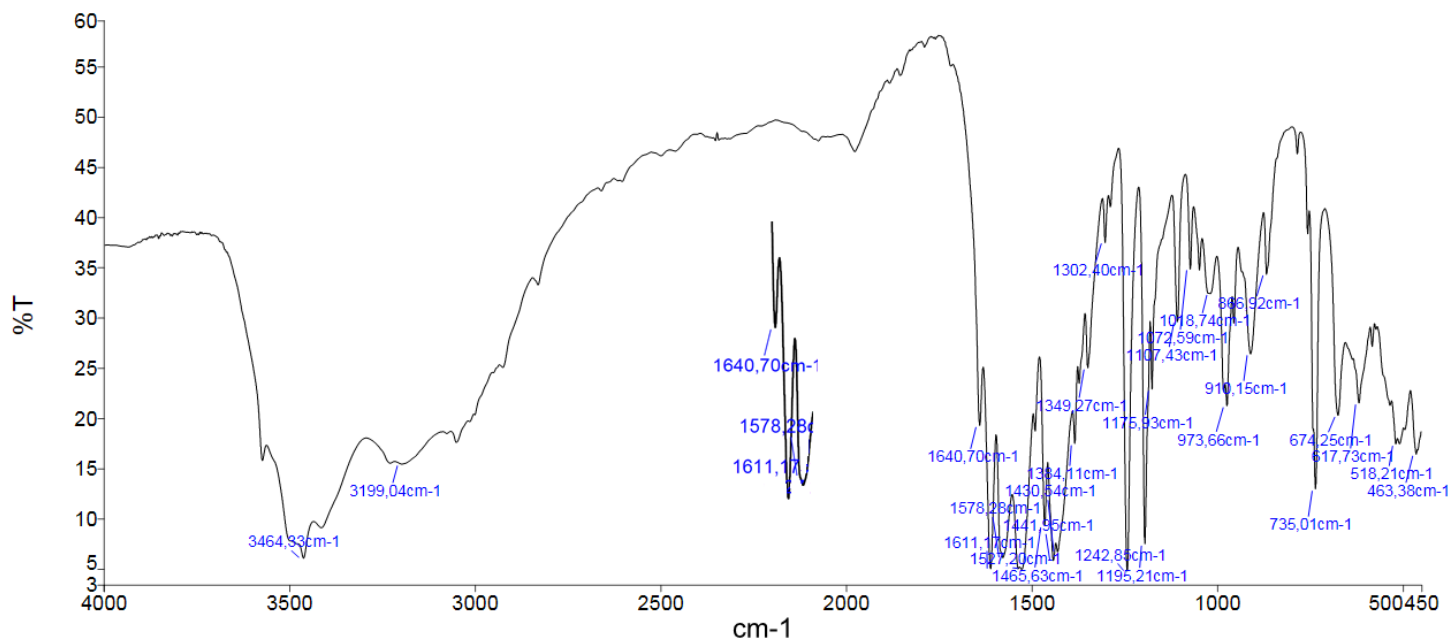


Figure 30: Spectre IR du complexe CuL2a (2 heures)

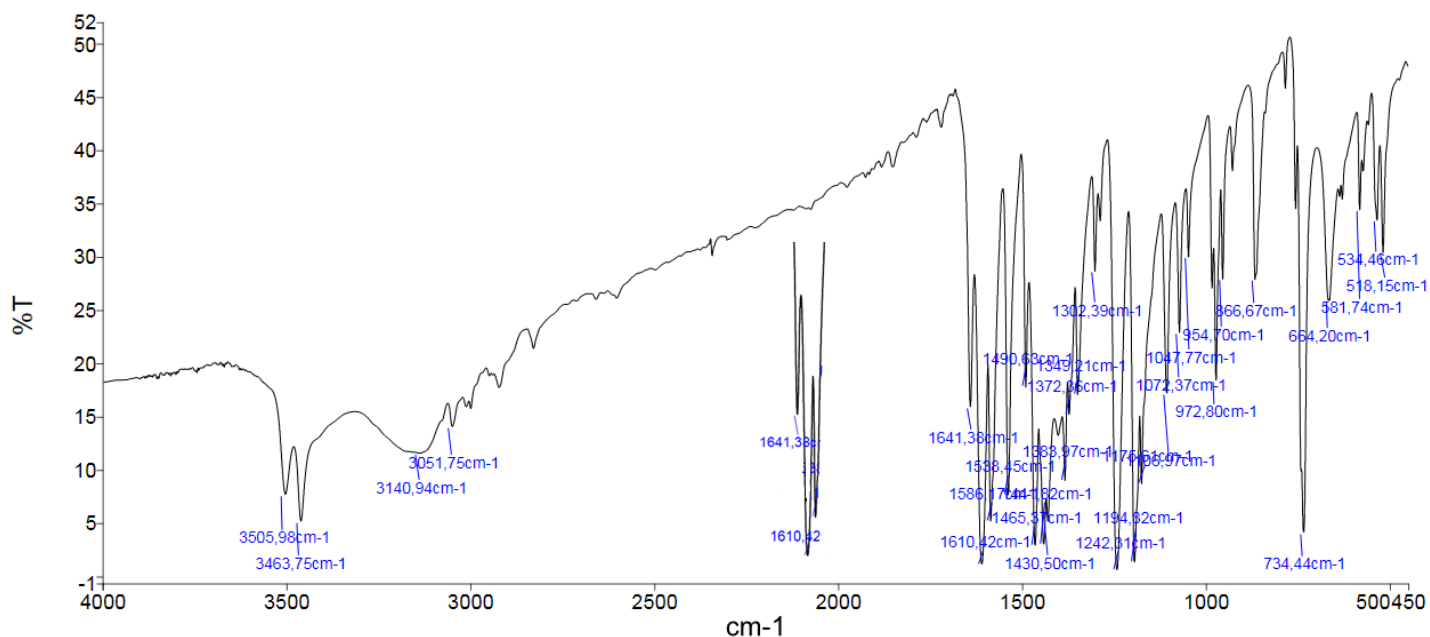


Figure 31: Spectre IR du complexe CuL2a (4 heures)

Complexe CuL2b'

Deux essais ont été effectués pour le complexe CuL2b'. Le premier avec un reflux de trois heures, le deuxième avec un reflux de six heures dont le résultat est légèrement meilleur. Le tableau 11 représente la différence entre les deux spectres IR.

Tableau 10: La différence des fréquences d'absorption infrarouge caractéristiques du complexe CuL2b'

	3 heures	6 heures
Bande 1	1640.49	1641.37
Bande 2	1610.77	1608.26

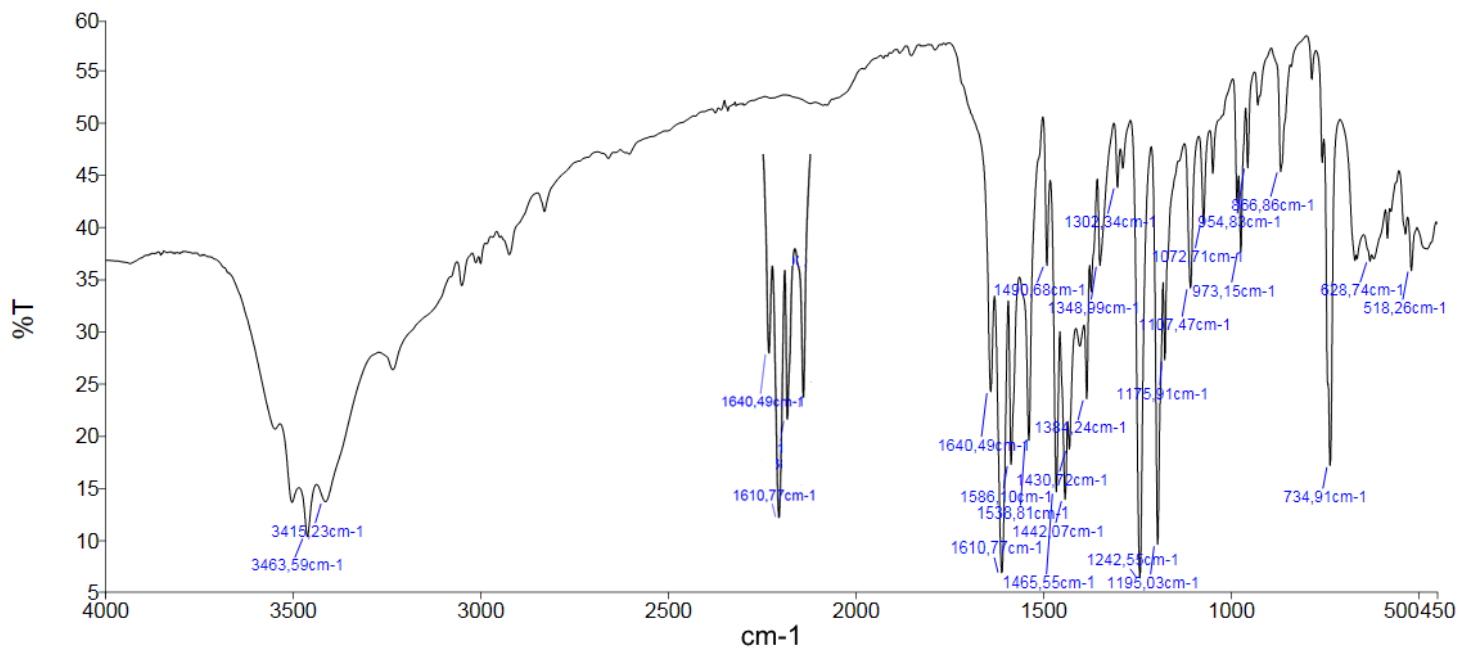


Figure 32: Spectre IR du complexe CuL2b' (3 heures)

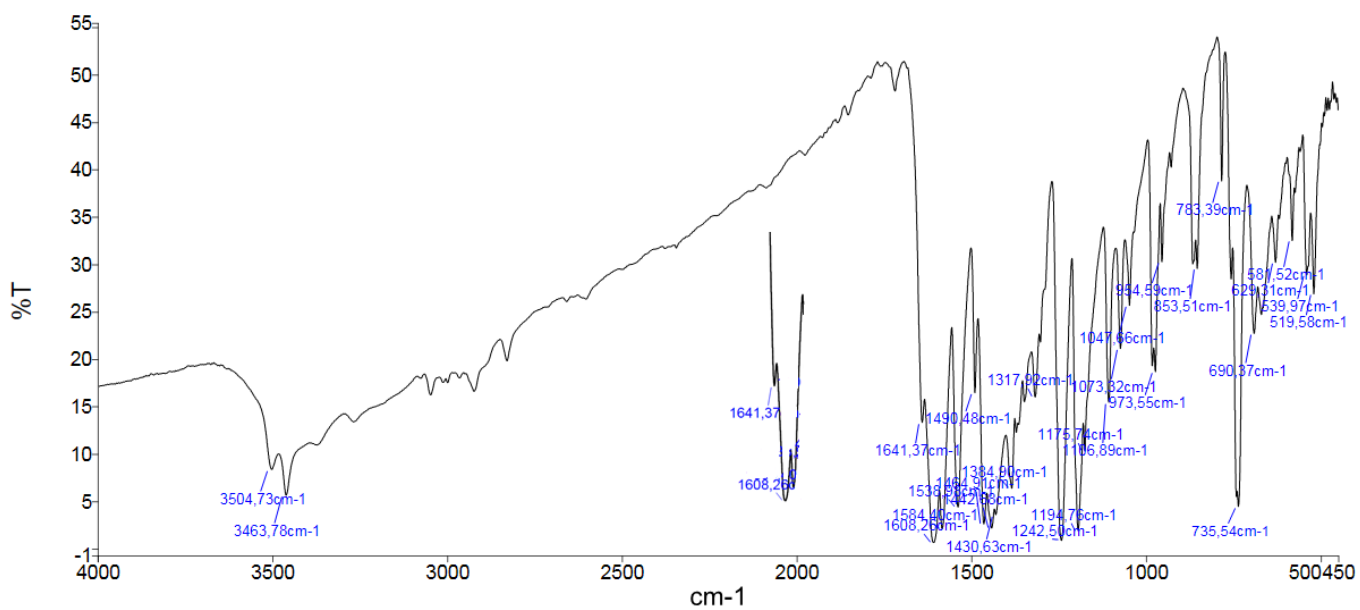


Figure 33: Spectre IR du complexe CuL2b' (6 heures)

Complexe CuL2b''

Trois essais ont été faits pour le complexe CuL2b''. Le premier avec une agitation de seize heures, on n'a pas pu aboutir aux résultats escomptés, on a diminué le temps d'agitation à six heures et ensuite à quatre heures. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau ci-dessous, le dernier essai a donné les meilleurs résultats avec une bande de C=N unique.

Tableau 11: Fréquences d'absorption infrarouge caractéristiques du complexe CuL2b''

	16 heures	6 heures	4 heures
O-H	3426.51	3415.96	3417.57
C=N	1611.58	1612.04	1611.34
C=C	1583.68	1583.83	1583.60
	1540.14	1540.60	1539.88
C-O	1243.08	1242.76	1242.25
C-OMe	1075.44	1075.08	1075.12

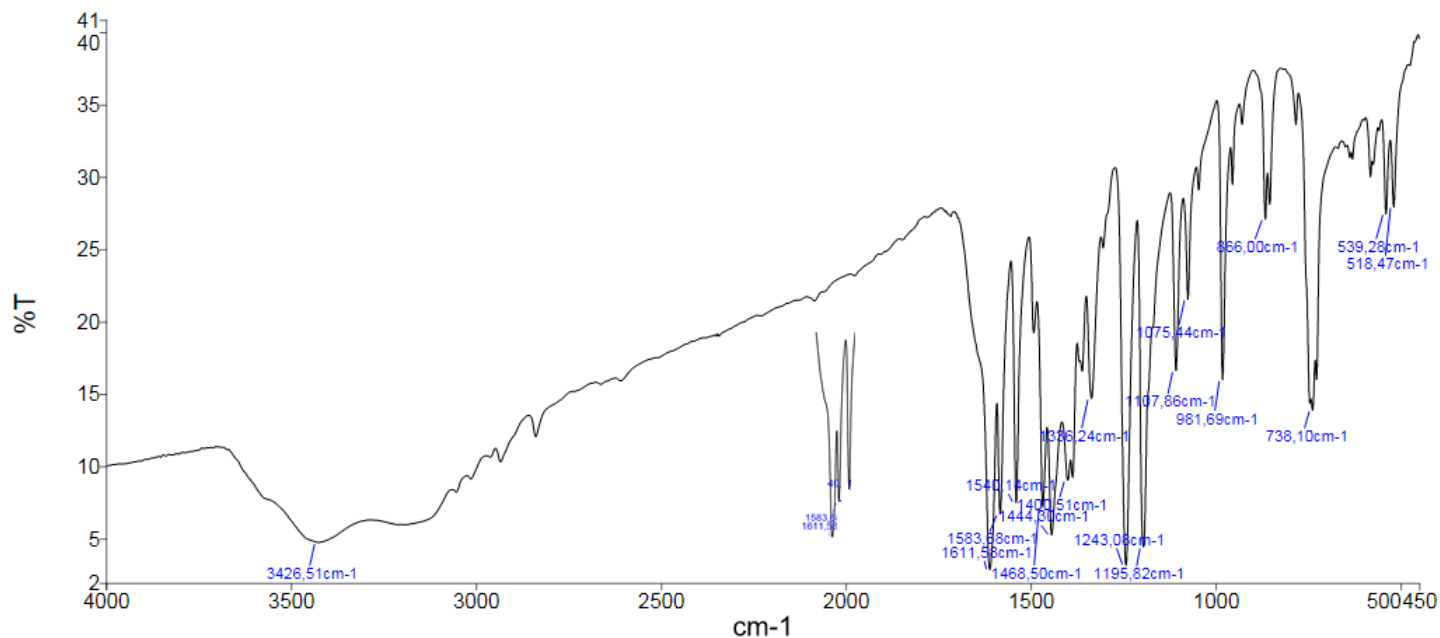


Figure 34: Spectre IR du complexe CuL2b'' (16 heures)

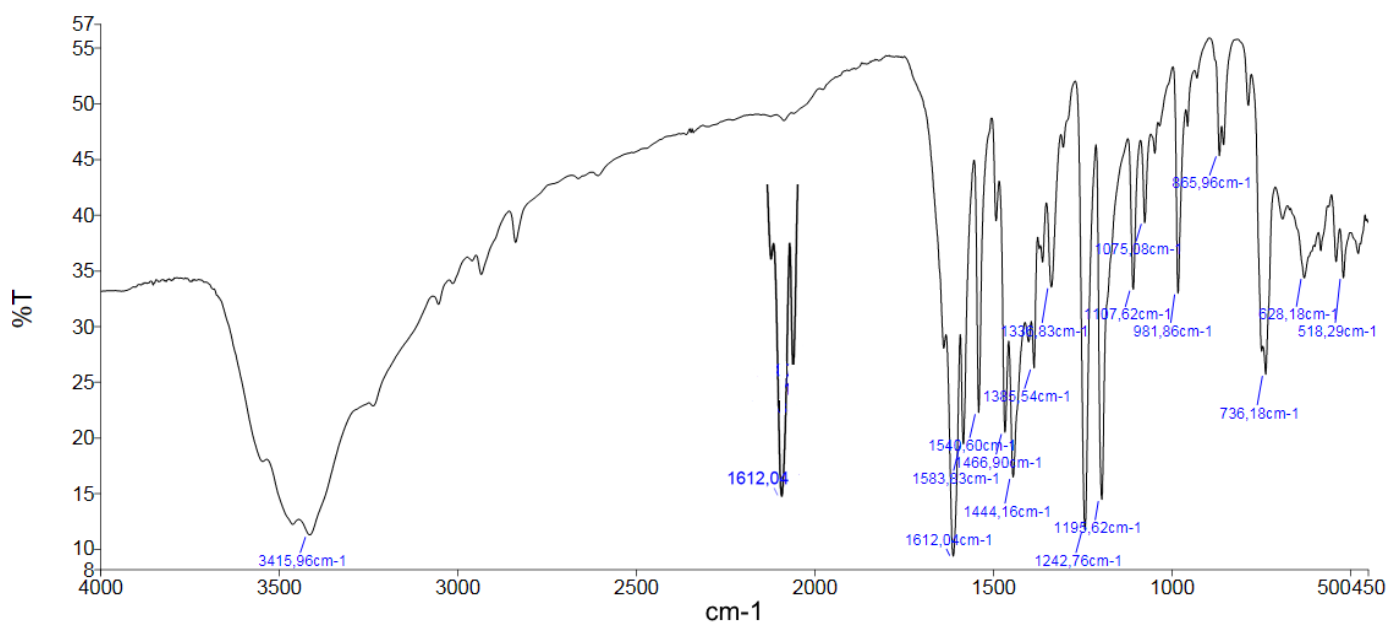


Figure 35: Spectre IR du complexe CuL2b'' (6 heures)

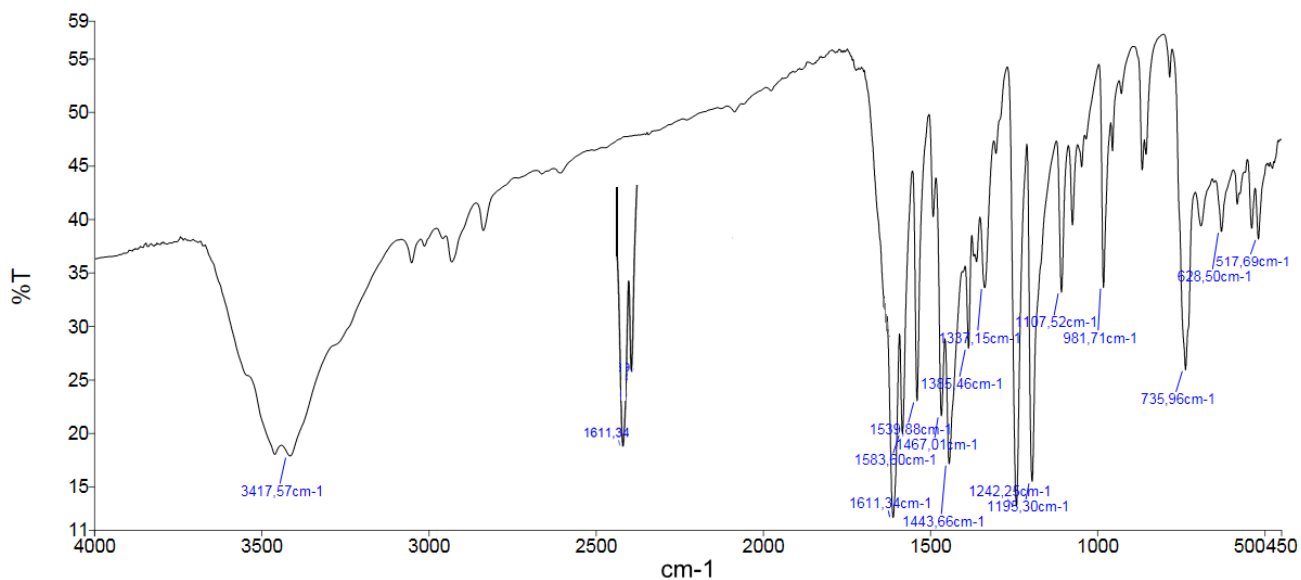


Figure 36: Spectre IR du complexe CuL2b'' (4 heures)

II.2.Caractérisation par UV-Visible

Les spectres électroniques des ligands base de Schiff et leurs complexes ont été réalisés entre 350 et 800 nm, à température ambiante, dans deux solvants de polarités différentes, à savoir DMF et DMSO. La très faible solubilité ou, l'insolubilité de ces complexes dans les autres solvants tels que l'éthanol, méthanol... ne nous permet guère d'effectuer leur absorption UV-visible.

II.2.a.CuL1

Les spectres UV-vis de H_2L_1 et ses complexes : CuL1a et CuL1b' enregistrés dans le DMF et H_2L_1 et ses complexes CuL1a, CuL1b' et CuL1b'' enregistrés dans le DMSO sont représentés dans les figures 37 et 38 respectivement.

➤ DMF :

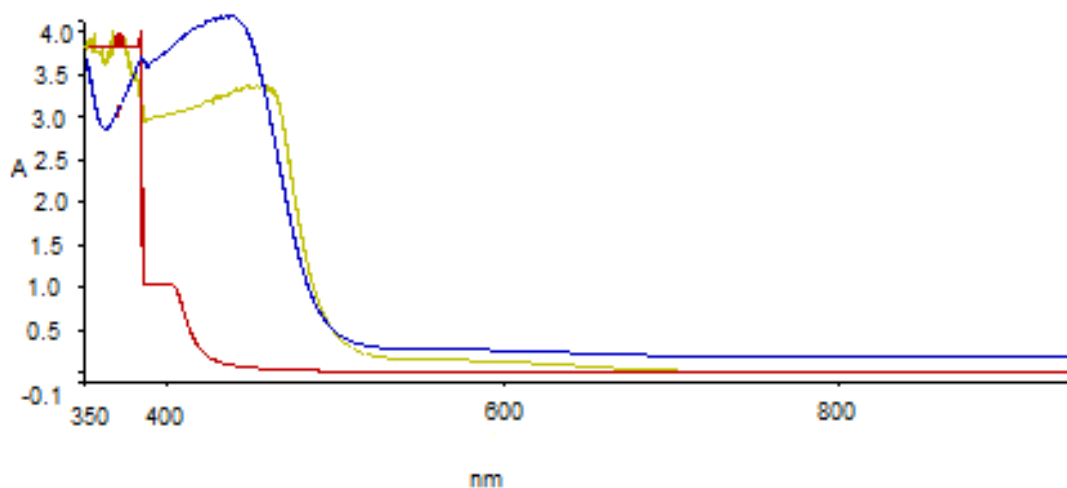


Figure 37: Spectre visible de H_2L_1 (—), CuL1a (—) et CuL1b' (—)

➤ DMSO :

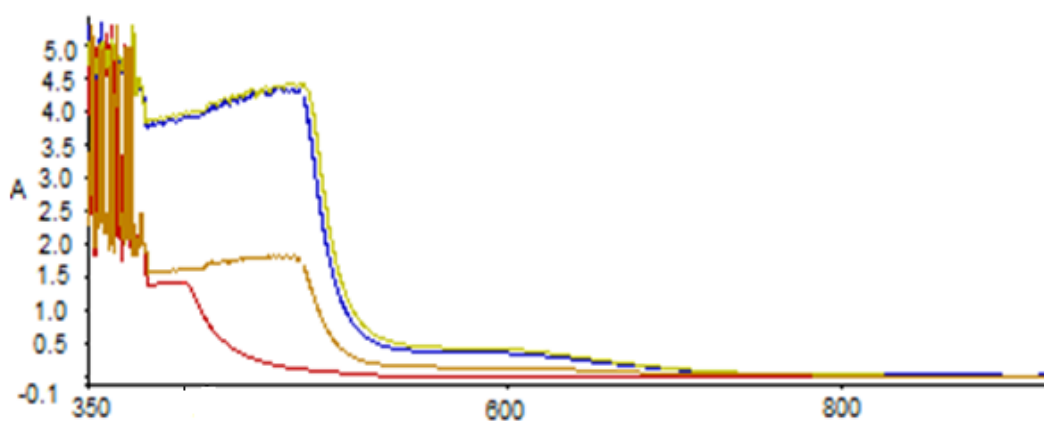


Figure 38: Spectre visible de H_2L_1 (—), CuL1a (—), CuL1b' (—) et CuL1b'' (—)

Les valeurs en nm des différentes bandes d'absorptions de ces solutions ainsi que leurs coefficients d'extinction molaires ϵ sont regroupés dans le tableau 13.

Tableau 12: Les valeurs en nm des différentes bandes d'absorption UV-vis de H_2L_1 et ses complexes.

Composant	Spectroscopie électronique	
	$\lambda_{nm} (\epsilon \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	
Solvant	DMF	DMSO
H_2L_1	403.33 (26.52 10^3)	407.75 (28.26 10^3)
CuL1a	438.88 (30.84 10^3)	478.42 (35.48 10^3)
CuL1b'	460.89 (33.53 10^3)	478.48 (37.04 10^3)
CuL1b''	-	478.40 (33.707 10^3)

Les deux ligands libres et leurs complexes métalliques présentent une seule bande d'absorption dans la région du visible qui correspond à la transition d–d. Par contre dans la région UV, on n'a pas pu obtenir des bons résultats.

Le ligand H_2L_1 présente une bande à 403 nm et 407 nm dans les solvants DMF et DMSO respectivement. Concernant les complexes, les longueurs d'onde sont différentes pour le DMF alors qu'elles sont comparables pour le DMSO.

L'étude bibliographique sur ce type d'analyse nous a conduits aux résultats de P. Gurumoorthy et coll⁵⁵. Ces derniers ont travaillé avec la même diamine que la nôtre et un dérivé de salicylaldehyde. Les analyses ont été effectuées dans du DMF, ils ont trouvé trois bandes caractéristiques : deux dans la région UV indiquant les transitions $\pi - \pi^*$, $n - \pi^*$ et l'autre dans le visible, situé vers 689 nm qui représente la transition d–d.

Pour les spectres analysés dans le DMSO, les longueurs d'onde et les coefficients sont similaires.

II.2.b.CuL2

Les spectres UV-vis de H_2L_2 et son complexe CuL2b' enregistrés dans le DMF, H_2L_2 et ses complexes CuL2b' et CuL2b'' enregistrés dans le DMSO sont représentés dans les figures 39 et 40 respectivement.

➤ DMF

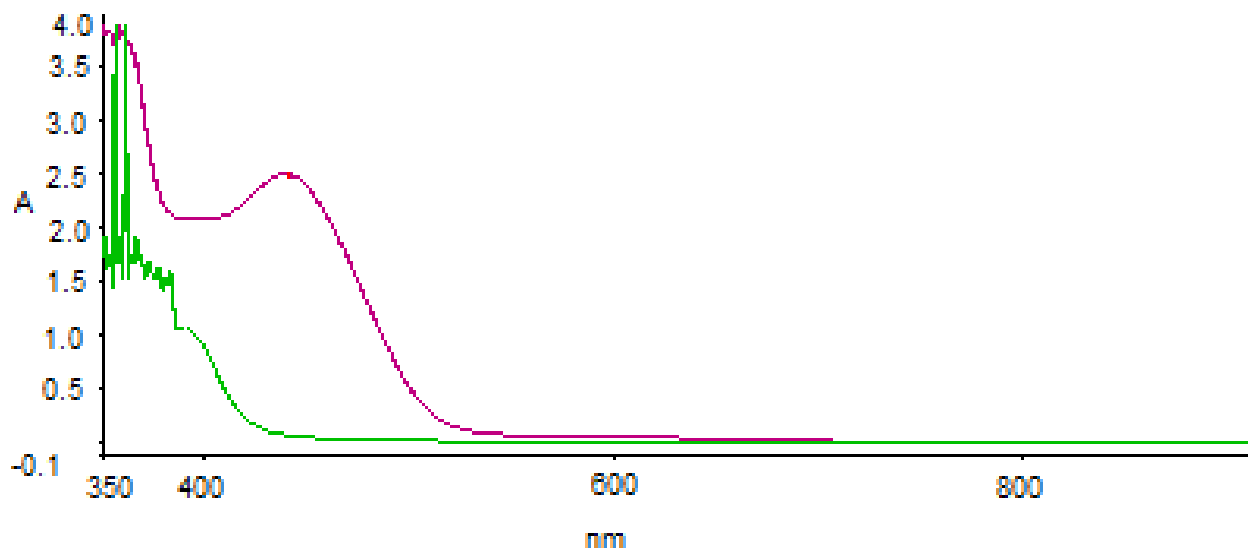


Figure 39: Spectre visible de H₂L₂ (—) et CuL₂b' (—)

➤ DMSO

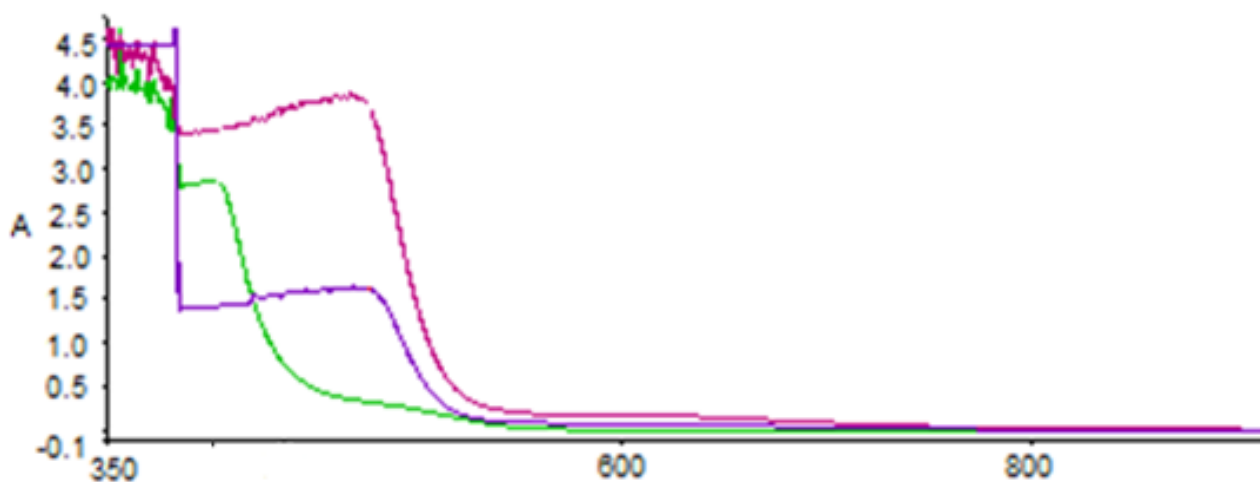


Figure 40: Spectre visible de H₂L₂ (—), CuL₁b' (—) et CuL₁b'' (—)

Les valeurs en nm des différentes bandes d'absorptions de ces solutions ainsi que leurs coefficients d'extinction molaires ϵ sont regroupés dans le tableau 14.

Tableau13: Les valeurs en nm des différentes bandes d'absorption UV-vis de H₂L₂ et ses complexes

Composant	Spectroscopie électronique	
	λ_{nm} (ϵ l. mole ⁻¹ . cm ⁻¹)	
Solvant	DMF	DMSO
H ₂ L ₂	393.17 (26.497 10 ³)	404.71 (28.404 10 ³)
CuL2b'	441.42 (24.907 10 ³)	478.41 (33.766 10 ³)
CuL2b''	-	478.46 (36.505 10 ³)

Comme les précédents résultats, les bandes d'absorptions de ligand H₂L₂ et leurs complexes apparaissent seulement dans la région de visible. Tous les spectres des complexes métalliques présentent une bande dans cette région qui représente la transition d–d.

Le ligand H₂L₂ présente une bande à 393 nm et 404 nm dans les solvants DMF et DMSO respectivement. Les longueurs d'onde dans les spectres électroniques des complexes sont comparables pour le DMSO.

III. Essais de solubilité

Le choix de solvants utilisés a été basé sur le principe de solubilité de chaque base de Schiff et leurs complexes dans des solvants appropriés. Les différents tests de solubilité effectués sont présentés dans le tableau 14.

Tableau 14: Les essais de solubilité

Ligands et complexes	Ethanol		Chloroforme		DMF		DMSO	
	F	C	F	C	F	C	F	C
L1	+	+	+	+	+	+	+	+
L2	+	+	+	+	+	+	+	+
CuL1a	±	±	-	+	+	+	+	+
CuL1b	±	+	+	+	+	+	+	+
CuL1c	±	+	+	+	+	+	+	+
CuL2a	-	-	+	+	-	+	+	+
CuL2b	-	-	-	+	+	+	+	+
CuL2c	-	-	±	+	-	+	+	+

F : essai à froid, C : essai à chaud, - : insoluble, \pm partiellement soluble, + : soluble

Les tests de solubilité ont été faits dans le but de l'analyse UV-Visible.

IV. Essais de cristallisation

Les essais de cristallisation des deux ligands, sont basés sur les essais de solubilité, les petits grains trouvés dans le ligand H_2L_1 et les baguettes dans le ligand H_2L_2 étaient fragiles et facilement cassables.

Pour les complexes de salicylaldehyde et ortho-vanilline, 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 du laboratoire LCIE de Tlemcen.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Conclusion

➤ La réalisation du présent mémoire nous a permis de synthétiser et caractériser un ensemble de ligands et complexes de types bases de Schiff. Pour mener à bien ce travail, une étude bibliographique a été effectuée préalablement pour détailler tous ce qui concerne ce type de composés, à savoir leurs définitions, mode d'obtention, applications...

➤ Notre synthèse a consisté donc à la préparation des ligands H_2L_1 et H_2L_2 par la condensation d'une diamine et un dérivé d'aldéhyde suivi de la réalisation de ses complexes de cuivre(II) avec différentes méthodes. Ce qui nous a permis de maîtriser les techniques de synthèse et d'isolement par voie chimique, en général, et l'exploitation des spectres des différentes techniques d'analyse spectrale comme : l'infrarouge, l'UV-Visible, DRX poudre.

➤ La caractérisation des produits obtenus a permis de conclure la formation des complexes mononucléaires escomptés.

➤ Il est important de souligner l'apport de ce travail pour la synthèse et la caractérisation des complexes de métaux de transition de type base de Schiff tétradentates.

Perspectives

- Ces ligands méritent d'être étudiés de façon plus approfondie dans la perspective de les utiliser comme intermédiaires dans certaines réactions ainsi que comme agents complexant des métaux de transition.
- Ces complexes ont un vaste impact dans plusieurs spécialités tel que les domaines : pharmaceutique, médical, biologique et magnétique.

ANNEXE

Liste des figures

Figure 1 : Structure d'une base de Schiff.....	15
Figure 2 : Réaction de formation d'une base de Schiff ¹¹	16
Figure 3 : Schéma de réaction entre la salicylaldéhyde et une diamine ¹²	17
Figure 4 : Schéma de réaction générale d'un complexe de cuivre.....	17
Figure 5 : Complexe de cuivre non-symétrique	18
Figure 6 : Différents complexes non-symétrique de cuivre	18
Figure 7 : Exemple de ligand salen tétradenté.....	19
Figure 8 : Exemple de ligand salphen tétradenté.....	20
Figure 9 : Schéma réactionnel du ligand base de schiff.....	20
Figure 10 : Schéma réactionnel du ligand base de schiff chirale.....	21
Figure 11 : Complexes du Co, Ni et Zn respectivement	22
Figure 12 : Complexe du cuivre	23
Figure 13 : Complexe de type salphen (à gauche) et de type salen (à droite).....	23
Figure 14 : Le premier complexe est à gauche, le deuxième est à droite.....	24
Figure 15 : Différents complexes cuivreux	25
Figure 16 : Complexe 3d-4f : Nickel-Gadolinium.....	25
Figure 17 : Représentation des ligands	31
Figure 18 : Schéma réactionnel de l'obtention du ligand L1.....	32
Figure 19: Schéma réactionnel de l'obtention du ligand L2.....	33
Figure 20: Schéma réactionnel de l'obtention du complexe CuL1	34
Figure 21: Schéma réactionnel de l'obtention du complexe CuL2.....	35
Figure 22 : Spectre IR du ligand L1.....	39
Figure 23 : Spectre IR du ligand L2.....	39
Figure 24 : le spectre expérimental.....	40
Figure 25 : le spectre théorique	41
Figure 26 : Spectre IR du complexe CuL1a.....	43
Figure 27 : Spectre IR du complexe CuL1b'.....	43
Figure 28 : Spectre IR du complexe CuL1b''	44
Figure 29 : Spectre IR du complexe CuL2a (6 heures).....	45
Figure 30 : Spectre IR du complexe CuL2a (2 heures).....	45
Figure 31 : Spectre IR du complexe CuL2a (4 heures).....	46

Figure 32 : Spectre IR du complexe CuL2b' (3 heures)	47
Figure 33 : Spectre IR du complexe CuL2b' (6 heures)	47
Figure 34 : Spectre IR du complexe CuL2b'' (16 heures)	48
Figure 35 : Spectre IR du complexe CuL2b'' (6 heures)	49
Figure 36 : Spectre IR du complexe CuL2b'' (4 heures)	49
Figure 37 : Spectre visible de H ₂ L ₁ (-), CuL1a (-) et CuL1b' (-).....	50
Figure 38 : Spectre visible de H ₂ L ₁ (-), CuL1a (-), CuL1b' (-) et CuL1b'' (-)	50
Figure 39 : Spectre visible de H ₂ L ₂ (-) et CuL2b' (-)	52
Figure 40 : Spectre visible de H ₂ L ₂ (-), CuL1b' (-) et CuL1b'' (-).....	52

Liste des tableaux

Tableau 1: Exemple des complexes mononucléaires.....	12
Tableau 2: Les propriétés physicochimiques de l'éthanol	28
Tableau 3: Fréquences d'absorption infrarouge caractéristiques des réactifs de départ.	28
Tableau 4: Fréquences d'absorption infrarouge caractéristiques des bases de Schiff	29
Tableau 5: Résultat de l'analyse élémentaire.	40
Tableau 6: Résultat de l'analyse élémentaire.	40
Tableau 7: les différentes valeurs de 2θ	41
Tableau 8: Fréquences d'absorption infrarouge caractéristiques des complexes de salicylaldehyde. ...	42
Tableau 9: La différence des fréquences d'absorption IR caractéristiques du complexe CuL2a	44
Tableau 10: La différence des fréquences d'absorption infrarouge caractéristiques du complexe CuL2b'	46
Tableau 11: Fréquences d'absorption infrarouge caractéristiques du complexe CuL2b''	48
Tableau 12: Les valeurs en nm des différentes bandes d'absorption UV-vis de H ₂ L ₁ et ses complexes.	51
Tableau 13: Les valeurs en nm des différentes bandes d'absorption UV-vis de H ₂ L ₂ et ses complexes	53
Tableau 14: Les essais de solubilité.....	53

Références

1. Rupesh, K. R.; Deepalatha, S., *European Journal of Medicinal Chemistry* 2006, *41* (12), 1494–1503.
2. Pan, X.; Liu, A., *Inorganic Chemistry Communications* 2011, *14* (05), 763-766.
3. Makhubela, B. C. E.; Meyer, M., *Journal of Organometallic Chemistry* 2014, *772-773*, 229-241.
4. Palza, H.; Delgado, K., In *Polymeric Materials with Antimicrobial Activity*, 2014; p 351.
5. Santini, C.; Pellei, M.; Gandin, V.; Porchia, M.; Tisato, F.; C. Marzano, *Chem. Rev* 2014, *114*, 815–862.
6. Vosburg, W. C.; Cooper, G. R.; J. Am., *Chem. Soc* 1941, (63), 437-444.
7. Schiff, H. S., *Ann. Chim* 1864, *113*.
8. Suganthi, R.; Lakshmi, S. S., *Journal of Pharmacy* 2011, *4* (4574).
9. Sinha, D.; Tiwari, K., *European Journal of Medicinal Chemistry* 2008, *43* (160).
10. Savich, I. A.; Pikaev, A. K., *Moskov. Univ* 1956, *11* (225).
11. S.Dyagi; Y.Degani, In *The chemistry of the carbone* 1970; Vol. 71.
12. Chiboub Fellah, F. Z, *Doctorat*. Université de Tlemcen, Algérie, 2008.
13. Atria, A. M.; Moreno, Y., *Inorg. Chim. Acta* 2002, *1* (335).
14. Sanders, C. J.; O'Shaughnessy, P. N., *Polyhedron* 2003, *22* (1617).
15. senol, c.; Hayvali, Z., *Journal of Molecular Structure* 2011, *997*, 53-59.
16. A.Henni, *Magister*. Université de Tlemcen, Algérie, 2013.
17. Halliwell, B.; Gutteridge, J. M. C., In *Free Radicals in Biology and Medicine*, 2nd ed.; Oxford, 1988; Vol. 583.
18. J.Boucher, L., *Inorg. Nucl. Chem* 1974, *36* (531).
19. (a) Gurumoorthy, P.; Mahendiran, D., *Journal of Molecular Structure* 2015, (1080), 88-98; (b) Adhikary, C.; Mal, D., *polyhedron* 2006, *25* (11), 2191-2197.
20. Costes, J.-P.; Felah, F. Z. C., *Polyhedron* 2013, *52*, 1065-1072.
21. McGarrigle, E. M.; Gilheany, D. G., *Chem. Rev* 2005, *104*.
22. Zhang, W.; Loebach, J. L., *J. Am. Chem. Soc* 1990, *112* (2801).
23. Iric, R.; Noda, K., *Tetrahedron* 1990, *31* (7345).
24. Jacobsen, E. N.; Zhang, W., *J. Am. Chem. Soc* 1991, *113* (7063).
25. Pfeiffer; Breith, P.; Tsumaki, E., *Ann. Chim* 1933, *503* (84).
26. Lamour, E.; Routier, S., *J. Am. Chem. Soc* 1999, *121* (1862).

27. J.G.Muller; S.J.Paikof, *Journal of Inorganic Biochemistry* 1994, 54 (3).
28. Charo, J.; Lindencrona, J. A., *Journal of Virology* 2004, 78 (20).
29. Keypour, H.; Shooshtari, A., *Polyhedron* 2015.
30. Charef, N.; Sebti, F., *Polyhedron* 2015, 85, 450-56.
31. K, P. R.; C, S. R., In *Biological activity of some Schiff bases and their metal complexes*, 1990.
32. B, D.; K, M. P., *J. Indian. Chem. Soc* 1984, 61, 1061-1064.
33. R, R. N.; V, R. P., *J. Indian. Chem* 1987, 26, 887-890.
34. F, M.; Q, Z., *Chem Abstr* 2002, 19.
35. K, P. R.; C, S. R., *Biol Trace Elem Res* 1989, 23.
36. Ansari, K. I.; Kasiri, S., *Dalton Trans* 2009, 85, 8525-8531.
37. *Chinese Chemical Letters* 2015.
38. Ebrahimipour, Y.; Khabazadeh, H., *Inorganica Chimica Acta* 2015, 52-61.
39. El-Behery, M., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2007, 66 (1), 28-36.
40. Hazra, S.; Karmakar, A., *New J. Chem* 2015, 39 (3424).
41. Ledezma-Gairaud, M.; Grangel, L., *Inorg chem* 2014, 53 (12), 5878-5880.
42. P.S.KALSI, In *spectroscopy of organic compounds*, 6th ed.; 2004.
43. Sutter, J. P.; Dhers, S., *Inorg chem* 2009, 48, 5820-5828.
44. A, H., In *Spectroscopy for surface science*, New York, 1998.
45. Yang, X.-P.; Jones, R. A.; Lynch, V., *J.Chem. Soc., Dalton Trans.* 2005, 849 (5).
46. Yang, X.; Jones, R. A., *Polyhedron* 2006, 25, 881-887.
47. Chiboub Fellah, F. Z.; Costes, J. P., *Polyhedron* 2010, 29 2111-2119.
48. Burt, R. J.; Leigh; Pickett, C. J., *Chem. Soc. Chem. Comm* 1996, 940
49. Fang, B.; Liang, Y.; Chen, F., *Talanta* 2014, 119 601 - 605.
50. Wing-kit, *Inorg chem* 2006, 45 (23), 9315-9328.
51. Felices, L. S.; C, E.; Kleij, A. W., *Inorg. Chem* 2009 48 846 -853
52. Gaballa, A. S.; Asker, M. S., *Spectrochimica Acta Part A* 2007, 67, 114-121.
53. Peruzzo, V.; Tamburini, S., *Inorganica Chimica Acta* 2012, 387, 151-162.
54. Nakamoto, K., In *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th. Ed ed.; 1986.
55. Gurumoorthy, P.; Mahendiran, D., *Journal of Molecular Structure* 2015, 1080, 88-98.

