

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONAL

UNIVERSITE DE TLEMCEN

INSTITUT DES SCIENCES EXACTES

THESE DE MAGISTER

Préparée par:

Monsieur **REGUIG Abdellatif**

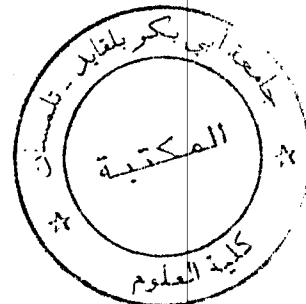
305

23/04/05

SUJET

**ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DES COMPLEXES DES IONS
DE METAUX DE TRANSITION DERIVES DES LIGANDS
COMPORTANT LE GROUPEMENT SO_2NH_2
OU LE GROUPEMENT $SO_2NH-N-CHR$**

Soutenu le: 14-10-1993



Devant le jury composé de:

Mr SA TALEB BENDIAB

Président

Mme A DERDOUR

Examinatrice

Mr A BENSADAT

Examineur

Mr MM MOHSEN

Directeur de thèse



REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie de coordination de l'université de Tlemcen. Les analyses Spectroscopiques IR et UV-visible ont été effectuées respectivement à l'université de Sétif et de Sidi Bel Abbas. Les mesures de magnétisme et l'analyse élémentaire ont été effectuées à l'université de Mansoura en Egypte.

Ma profonde gratitude va particulièrement à Monsieur **MOHSEN M. MOSTAFA**, professeur à l'université de Mansoura (Egypte), pour avoir dirigé ce travail et pour l'aide indispensable qu'il m'a apportée dans la réalisation de cette thèse.

Je suis très reconnaissant à la présence de Monsieur **S.A. TALEB** et le remercie vivement d'avoir bien voulu accepter de présider ce jury.

J'exprime mes remerciements à Madame **A. DERDOUR** et Monsieur **A. BENSADAT** professeurs à l'université d'Oran ES-Senia, pour avoir bien voulu juger ce travail.

Enfin, je ne saurais oublier de remercier tous les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

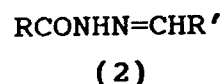
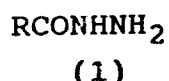
INTRODUCTION.....	1
BUT DU PRESENT TRAVAIL.....	5
PARTIE EXPERIMENTALE.....	6
A. PREPARATION DES LIGANDS.....	7
1. Préparation du Benzènesulfonylhydrazine (BSH, H ₂ L ₁).....	7
2. Préparation du p-toluènesulfonylhydrazine (PTSH, H ₂ L ₄)....	8
3. Préparation des ligands dérivés de BSH et/ou PTSH avec le salicylaldéhyde.....	8
4. Préparation des ligands dérivés de BSH et PTSH avec l'hydroxy-2, naphthaldéhyde-1.....	9
B. PREPARATION DES COMPLEXES SOLIDES.....	10
B.1. Les complexes du fer.....	10
B.2. Les complexes du cobalt.....	10
B.3. Les complexes du nickel.....	11
B.4. Les complexes du cuivre.....	11
C. PREPARATION DES SOLUTIONS.....	14
C.1. Solutions des ligands.....	14
C.2. Solutions des sels métalliques.....	14
C.3. Solutions des complexes.....	14
D. ANALYSE DES COMPLEXES.....	14
D.1. Analyse élémentaire.....	14
D.2. Etude conductimétrique.....	15
D.3. Titration pH-métrique.....	16
D.4. Spectres infra-rouges.....	16
D.5. Spectres RMN.....	16
D.6. Spectres électroniques.....	16
D.7. Susceptibilité magnétique.....	17
RESULTATS ET DISCUSSION.....	20
A. SYNTHÈSE DES COMPLEXES.....	20



INTRODUCTION

INTRODUCTION

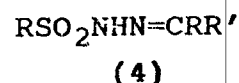
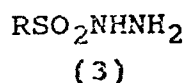
Les hydrazides d'acides (1), ainsi que les hydrazones (2) correspondants, sont connus par leurs activités anti-tuberculeuses¹.



Leurs modes d'actions, sont attribués à la formation de chélates stables avec les ions de métaux de transition. Ces derniers sont présents dans les cellules de l'être humain. Un tel processus, inhibe de nombreuses réactions enzymatiques vitales, catalysées par ces ions métalliques².

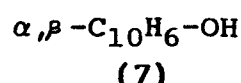
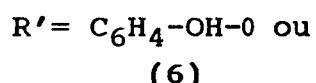
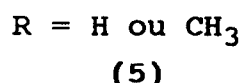
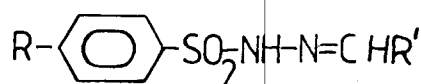
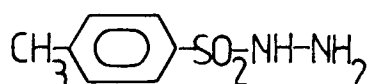
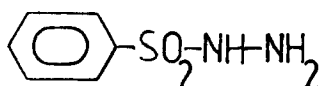
La littérature, compte plusieurs études sur les chélates métalliques, aussi bien des hydrazides que leurs dérivés hydrazones³⁻¹⁰; ces derniers se comportent alors comme des ligands. L'étude bibliographique, montre que les deux ligands (1,2) se coordinent aux ions métalliques de manière monodentée ou bidentée, aussi bien en forme cétonique qu'en forme énolique.

Le remplacement du groupement carbonyle par le groupement SO_2 dans les composés (1,2), nous donne deux autres types de composés, appelés respectivement sulfonylhydrazine d'acide (3) et sulfonylhydrazone d'acide (4).



Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à ce type de composés, et plus particulièrement au:

- benzenesulfonylhydrazine (5);
- para-toluènesulfonylhydrazine (6);
- leurs dérivés hydrazones (7).



Les quelques études¹¹⁻¹³ effectuées sur ces composés, montrent qu'ils sont photochromiques à l'état solide. Un tel phénomène est expliqué par le déplacement tautomérique. L'étude du photochromisme de la quinoylhydrazone¹⁴ et les sulfonylhydrazones du salicylaldéhyde¹⁵, montre que ce phénomène est caractérisé aussi par la présence du groupement hydroxyle en position ortho.

Le sulfonylhydrazine et les ions de métaux de transition interagissent selon deux possibilités (cétone ou énole)¹⁶ qu'on présentera comme suit (figure 8):

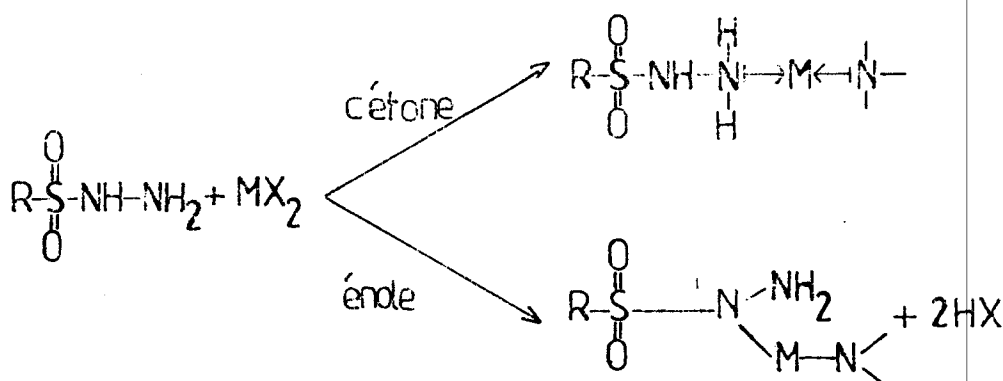
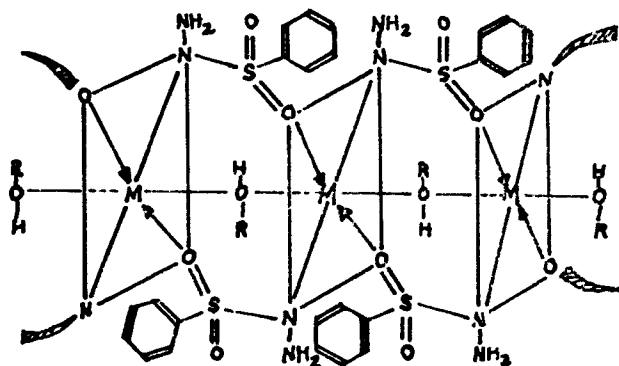


Figure 8

Le benzenesulfonylhydrazine (BSH) réagit avec les ions métalliques bivalents sous la forme cétonique ou énolique¹⁶. Les complexes obtenus sont isolés et caractérisés par les mesures spectroscopiques (UV, IR, RMN), magnétiques et thermiques (DTA, DTG, TG, DSC). Les données spectroscopiques I.R., nous permettent de suggérer que selon le milieu réactionnel, le BSH peut être coordonné par le groupe NH ou le groupe NH₂. Nous

pouvons considérer que le groupement SO_2 participe aux liaisons par formation de pont dans la chaîne polymérique représenté par la figure 9.

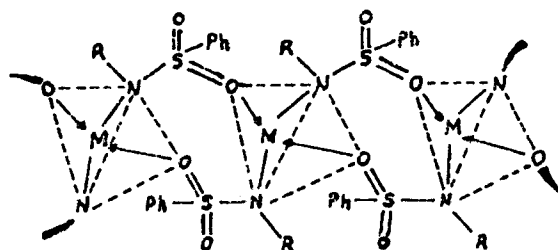


$R = \text{C}_2\text{H}_5$ ou H ; $M = \text{Co(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Mn(II)}, \text{Cd(II)}$ ou Cu(II)

Figure 9

Les mesures spectroscopiques, chimiques et physiques justifient clairement la structure proposée.

Des complexes du salicylidinebenzenesulfonylhydrazone¹⁷ avec quelques ions de métaux de transition ont été isolés. Les structures de ces complexes sont caractérisées par les analyses élémentaires, la conductance molaire, les mesures spectroscopiques (UV, IR, RMN) et thermiques (DTA, TG, DTG). La stéréochimie des complexes du Ni(II) et du Co(II) , est supposée sur la base des données magnétiques et spectroscopiques. Les données infra-rouge nous permettent de suggérer que le ligand se coordine de façon monodenté par le groupe NH , avec un déplacement du proton par l'atome métallique. Nous proposons aussi, que le groupe SO_2 participe aux ponts des chaînes polymériques¹⁶ représentées par la figure 10.



$R = \text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$, $M = \text{Co(II)}, \text{Zn(II)}$ ou Cd(II)

Figure 10

L'étude bibliographique montre qu'à l'exception des articles 16 et 17, que nous venons de citer, aucun travail sur "les complexes métalliques du benzenesulfonylhydrazine, ou sur leurs dérivés hydrazones", n'a été publié.

Dans cette thèse, nous nous intéressons particulièrement à l'isolation et l'étude d'une série de complexes contenant le groupement SO_2 .

BUT DU PRESENT TRAVAIL

Nous avons effectué dans notre laboratoire une étude préliminaire sur les complexes de certains métaux de transition dérivés du benzène- et p-toluènesulfonylhydrazines et d'hydrazones. Cependant, une bonne étude demande plus d'efforts minutieux. Le présent travail est consacré à la préparation de nouveaux composés qui dérivent du benzène et p-toluènesulfonylhydrazines, et qui peuvent être utilisés comme ligands. Plusieurs nouveaux complexes dérivés des ions Fe(III), Co(II), Ni(II) et Cu(II) avec les ligands utilisés, sont caractérisés à l'aide des méthodes physiques et chimiques conventionnelles, et des mesures spectroscopiques. Nous avons proposé pour les complexes obtenus des structures à l'aide des spectres électroniques et des mesures du magnétisme. Nous avons étudié en détail le rôle de l'acide de Lewis que joue l'ion Fe^{3+} dans la synthèse de nouveaux composés organiques. Cette partie n'est pas mentionnée dans notre travail, mais elle sera bientôt publiée.

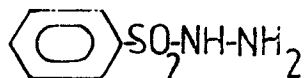
PARTIE EXPERIMENTALE



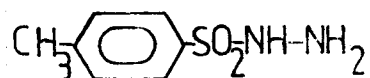
PARTIE EXPERIMENTALE

Les ligands utilisés dans le présent travail sont représentés par les formules structurales suivantes:

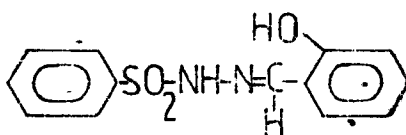
1. Benzènesulfonylhydrazine (BSH, H_2L_1):



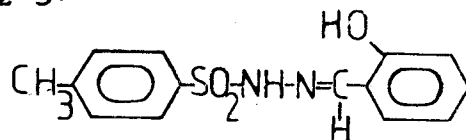
2. p-toluènesulfonylhydrazine (PTSH, H_2L_4):



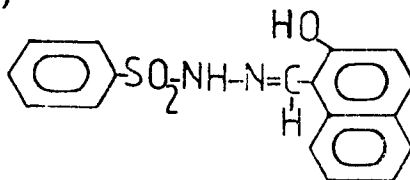
3. Benzènesulfonylhydrazone de salicylaldéhyde (SBSH, H_2L_2) $\approx 276,14$



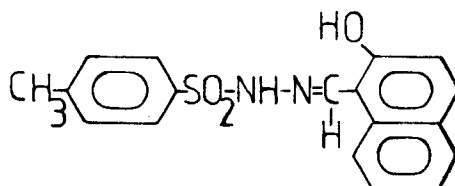
4. p-toluènesulfonylhydrazone de Salicylaldehyde (SPTSH, H_2L_5):



5. Benzènesulfonylhydrazone de 1'hydroxy-2, naphtaldéhyde-1 (HNBSH, H_2L_3)



6. p-toluènesulfonylhydrazone de 1'hydroxy-2, naphtaldéhyde-1 (HNPTSH, H_2L_6):



A. PREPARATION DES LIGANDS

Ce chapitre est consacré à la description de la synthèse des ligands que nous avons utilisés pour la préparation des complexes de différents métaux de transition: Fe(III), Ni(II), Co(II) et Cu(II).

1. Préparation du Benzènesulfonylhydrazine (BSH)

Ce ligand commercial n'est pas disponible dans nos laboratoires, nous l'avons synthétisé à partir du benzène selon les étapes suivantes:

Préparation du benzènesulfonate de sodium¹⁸

Dans un ballon à fond rond de 200 ml, on introduit 75 g (40 ml) d'acide sulfurique à 98 % "Merck". On ajoute ensuite 20 g (22,5 ml) de benzène pur par portions de 3 ml. On doit s'assurer de la solubilité de la portion introduite avant d'ajouter la portion suivante. Nous avons chauffé à chaque fois le mélange tout en gardant la température entre 30 - 50°C. On laisse refroidir puis on verse le mélange doucement et avec agitation dans un becher contenant 200 ml d'eau froide. Une fois la solution froide on filtre à fin d'éliminer le diphénylesulfone qui se forme comme produit secondaire. Pour obtenir le sel, on neutralise la solution acide par 24 g de bicarbonate de sodium en petites quantités. On ajoute 40 g de NaCl et on chauffe jusqu'à la dissolution complète. On refroidit ensuite rapidement avec agitation dans un bain de glace. Le sel se sépare, on filtre sur buchner et on lave avec 30 ml d'une solution saturée de NaCl. Le benzènesulfonate de sodium ainsi obtenu est séché à l'air libre puis à l'étuve à une température comprise entre 100 - 110°C. La purification du sel est faite par extraction continue avec l'éthanol absolu en utilisant le soxlet.

Préparation de chlorure de benzène sulfonyle¹⁸:

Dans un ballon de 2 l à fond rond muni d'un réfrigérant, on introduit 450 g (2,5 mol) de benzène sulfonate de sodium bien sec (séché pendant 3 heures dans une étuve à 140°C), puis on

%). On ajoute ensuite à l'aide d'une pipette 6,26 ml (0,05 mol) de salicylaldéhyde à chacune des deux solutions. On acidifie les deux milieux par quelques gouttes d'acide acétique glacial et on porte les deux mélanges à reflux pendant 2 heures. On obtient respectivement les ligands benzènesulfonylhydrazone de salicylaldéhyde (SBSH, H₂L₂) et p-toluènesulfonylhydrazone de salicylaldéhyde (SPTSH, H₂L₅).

4. Préparation des ligands dérivés de BSH et PTSH avec 1'hydroxy-2, naphthaldéhyde-1

On suit le même mode opératoire décrit dans le cas de la préparation de H₂L₂ et H₂L₅ en utilisant 1'hydroxy-2, naphthaldéhyde-1 à la place du salicylaldéhyde. On obtient respectivement le benzènesulfonylhydrazone de 1'hydroxy-2, naphthaldéhyde-1 (HNBSH, H₂L₃) et p-toluènesulfonylhydrazone de 1'hydroxy-2, naphthaldéhyde-1 (HNPTSH, H₂L₆).

Les propriétés physiques de tous les ligands sont reportées dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU 1: PROPRIETES PHYSIQUES DES LIGANDS PURS

Ligand	Formule	Couleur	P.F(°C)	Solubilités						
				H ₂ O	EtOH	Acétone	CHCl ₃	CCl ₄	DMF	DMSO
BSH, H ₂ L ₁	C ₆ H ₈ N ₂ O ₂ S	Blanc	102	sh.	S.	S.	S.	Ins.	S.	S.
SBSH, H ₂ L ₂	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	Blanc pâle	158	Ins	sh.	S.	Ins.	Ins.	S.	S.
HNBSH, H ₂ L ₃	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	Jaune Orange	175	Ins	sh.	S.	sh.	Ins.	S.	S.
PTSH, H ₂ L ₄	C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	Blanc	107	sh.	S.	S.	S.	Ins.	S.	S.
SPTSH, H ₂ L ₅	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	Blanc pâle	151	Ins	sh.	S.	S.	Ins.	S.	S.
HNPTSH, H ₂ L ₆	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	Jaune	174	Ins	sh.	S.	sh.	Ins.	S.	S.

S: soluble Ins: insoluble h: à chaud

B. PREPARATION DES COMPLEXES SOLIDES

Les complexes de fer sont préparés en utilisant des proportions équimolaires de nitrate de fer et de ligand (1:1). Tandis que ceux du cobalt, de nickel et de cuivre, sont obtenus lorsqu'on mélange le sel de métal et le ligand avec des proportions (1:1) et (1:2). Pour cela, nous avons suivi deux modes d'addition, on ajoute la solution de ligand à celle du métal dans le cas de proportions (1:1) et on inverse le sens d'addition pour les proportions (1:2).

B.1. Les complexes du fer

On ajoute en quantité équimolaire, les ligands dérivés de BSH et de PTSH dissous dans le minimum d'éthanol (80%) à une solution de nitrate de fer (iii) dans le même solvant. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 3 heures. Les complexes dérivés des ligands contenant l'hydroxy-2, naphtaldéhyde (HNBSH et HNPTSH) sont précipités par l'éther diéthylique, tandis que pour ceux dérivés des ligands contenant le salicylidine (SBSH et SPTSH), on utilise respectivement l'acétone et le dichlorométhane. Tous les complexes sont lavés par l'acétone et conservés dans un dessiccateur contenant du gel de silice.

Tous les essais de préparation des complexes du Fe dérivés de BSH et de PTSH n'ont pas abouti.

B.2. Les complexes du cobalt

Pour obtenir les complexes de cobalt dérivés de SBSH, HNBSH, SPTSH, HNPTSH, on dissout séparément dans l'éthanol (80 %), le ligand et l'acétate de cobalt tétrahydraté avec les proportions (1:1) et/ou (1:2). Selon le mode d'addition décrit ci-dessus, on introduit les deux solutions préalablement chauffées à ébullition dans un ballon de 250 ml, et on porte le mélange à reflux pendant 3 heures. Le précipité formé est filtré à chaud sur verre fritté, lavé plusieurs fois par l'éthanol bouillant et séché à l'air libre, puis sur gel de silice dans un dessiccateur.

Tous les essais de préparation des complexes dérivés de BSH et de PTSH n'ont pas abouti.

B.3. Les complexes du nickel

Nous avons pu isoler tous les complexes de nickel dérivés des ligands utilisés avec les proportions (1:1) et (1:2).

Dans un ballon de 250 ml, on introduit un mélange de deux solutions, l'une de ligand l'autre de l'acétate de nickel tétrahydraté dans l'éthanol (80 %) en respectant le mode d'addition décrit plus haut. Chaque mélange est porté à reflux pendant 3 heures. Les précipités formés sont filtrés à chaud, lavés plusieurs fois par l'éthanol à chaud et séchés à l'air libre, puis sur gel de silice dans un dessiccateur.

B.4. Les complexes du cuivre

De même que pour le nickel, les complexes du cuivre dérivés des différents ligands étaient isolés en utilisant les proportions (1:1) et (1:2). nous avons suivi le même mode opératoire décrit dans le cas de la préparation des complexes de nickel en utilisant l'acétate de cuivre hydraté. A l'exception des complexes dérivés de PTSH qui sont précipités par le tétrachlorure de carbone, tous les autres complexes précipitent au cours du reflux. Ils sont filtrés à chaud et lavés plusieurs fois par l'éthanol bouillant. Tous les complexes obtenus sont séchés à l'air libre, puis sur gel de silice dans un dessiccateur.

Les propriétés physiques ainsi que les résultats analytiques de tous les complexes sont résumés dans les tableaux 2-5. Les tableaux 6-9 figurent dans la partie résultats et discussion.



TABLEAU 2: SOLUBILITE DES COMPLEXES DE NICKEL (II)

Complexes	H ₂ O	EtOH	Acétone	CHCl ₃	DMF	DMSO
[Ni(H ₂ L ₁)(Ac) ₂ .EtOH]	Ins	Ins	Ins	Ins	PS ^h	PS ^h
[Ni(HL ₂) ₂]	Ins	Ins	S	S	S	S
[Ni(HL ₃) ₂]	Ins	Ins	Ins	S	S	S
[Ni(H ₂ L ₄)(Ac) ₂ .EtOH]	Ins	Ins	Ins	Ins	PS ^h	PS ^h
[Ni(HL ₅) ₂]	Ins	Ins	PS	S	S	S
[Ni(HL ₆) ₂]	Ins	Ins	Ins	Ins	S	S

S: soluble Ins: insoluble PS: partiellement soluble h: à chaud

TABLEAU 3: SOLUBILITE DES COMPLEXES DE CUIVRE (II)

Complexes	H ₂ O	EtOH	Acétone	CHCl ₃	DMF	DMSO
[Cu(H ₂ L ₁)(Ac) ₂ .Cu ₂ O.3/2EtOH]	Ins	Ins	Ins	Ins	PS ^h	PS ^h
[Cu ₃ O ₂ (H ₂ L ₁).1/2EtOH]	Ins	Ins	Ins	Ins	PS ^h	PS ^h
[Cu(HL ₂)Ac]	Ins	Ins	Ins	Ins	S	S
[Cu(HL ₂) ₂]	Ins	Ins	S	S	S	S
[Cu(HL ₃) ₂ .2H ₂ O]	Ins	Ins	Ins	Ins	S	S
[Cu(HL ₃) ₂]	Ins	Ins	Ins	Ins	S	S
[Cu(H ₂ L ₄)(OH) ₂ Cu ₂ O.H ₂ O]	Ins	Ins	Ins	Ins	PS ^h	PS ^h
[Cu(HL ₅) ₂]	Ins	Ins	S	S	S	S
[Cu(HL ₆)H ₂ O]	Ins	Ins	Ins	Ins	S	S
[Cu(HL ₆) ₂]	Ins	Ins	Ins	Ins	S	S

S: soluble Ins: insoluble PS: partiellement soluble h: à chaud

TABLEAU 4: SOLUBILITE DES COMPLEXES DE COBALT (II)

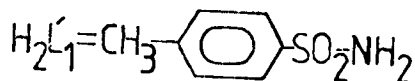
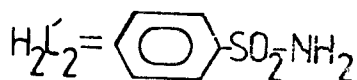
Complexes	H ₂ O	EtOH	Acétone	CHCl ₃	DMF	DMSO
[Co(HL ₂)(Ac)Co(OH) ₂ EtOH]	Ins	Ins	Ins	Ins	PS ^h	PS ^h
[Co(HL ₂) ₂ .H ₂ O]	Ins	Ins	Ins	Ins	PS ^h	PS ^h
[Co(HL ₃) ₂ .Co(OH) ₂ .EtOH]	Ins	Ins	PS ^d	PS ^d	SD	SD
[Co(HL ₃) ₂]	Ins	Ins	PS ^d	PS ^d	SD	SD
[Co ₂ O ₃ (H ₂ L ₄).1/2H ₂ O]	Ins	Ins	Ins	Ins	PS ^h	PS ^h
[Co(HL ₅)Ac]	Ins	Ins	Ins	Ins	PS ^h	PS ^h
[Co(HL ₆) ₂]	Ins	Ins	Ins	PS ^d	SD	SD
[Co(HL ₆) ₂ .3H ₂ O]	Ins	Ins	Ins	PS ^d	SD	SD

S: soluble Ins: insoluble PS: partiellement soluble h: à chaud d: avec décomposition

TABLEAU 5: SOLUBILITE DES COMPLEXES DE FER (III)

Complexes	H ₂ O	EtOH	Acétone	CHCl ₃	DMF	DMSO
[Fe ₃ O ₄ (H ₂ L' ₂).2H ₂ O]	Ins	Ins	Ins	Ins	S	S
[Fe ₂ O ₃ (H ₂ L' ₂).H ₂ O.1/2EtOH]	Ins	Ins	Ins	Ins	S	S
[Fe ₂ O ₃ (H ₂ L' ₁).2H ₂ O]	Ins	Ins	Ins	Ins	S	S
[Fe ₂ O ₃ (H ₂ L' ₁).1/2EtOH]	Ins	Ins	Ins	Ins	S	S

S: soluble Ins: insoluble



C. PREPARATION DES SOLUTIONS

C.1. Solutions des ligands

Des solutions 10^{-2} M de ligands sont préparées en dissolvant des quantités pesées précisément de ligand pur dans l'éthanol. Les solutions sont utilisées pour les titrages conductométrique et pH-métrique.

C.2. Solutions des sels métalliques

Les solutions 10^{-3} M d'acétate de cuivre (II) monohydraté $[\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ "Merck", de nickel (II) tétrahydraté $[\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ "Aldrich" de cobalt (II) tétrahydraté $[\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ "Aldrich" et nitrate de fer (III) nonahydraté $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ "Riedel de haën" sont préparées, en dissolvant les quantités nécessaires du sel dans un volume approprié d'éthanol (80 %). Les solutions sont du même usage que celles des ligands.

C.3. Solutions des complexes

Des solutions 10^{-3} M de complexes sont préparées, en dissolvant des quantités bien pesées de complexe pur dans le DMSO ou le DMF. Ces solutions sont utilisées pour la mesure des conductivités molaires.

D. ANALYSE DES COMPLEXES

La formule correcte du complexe solide isolé est proposée en se basant sur les résultats donnés par l'analyse élémentaire, l'étude spectroscopique (IR, RMN, Visible), pH-métrique et conductimétrique, et la mesure du moment magnétique.

D.1. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires du carbone, d'hydrogène et d'azote sont menées à l'unité micro-analytique de l'université de Caire en Egypte.

Les analyses élémentaires²² du nickel, cobalt, fer et cuivre ainsi que la détermination du pourcentage de solvant sont effectuées comme suit:

- (i) Le pourcentage du nickel est déterminé par gravimétrie sous forme de diméthylglyoximato de nickel.
- (ii) Les pourcentages du cobalt et du cuivre sont déterminés par volumétrie.
- (iii) Le pourcentage du fer est déterminé par gravimétrie sous forme d'oxyde de fer (Fe_2O_3).
- (iv) Les pourcentages de solvants (eau et/ou éthanol) sont déterminés par gravimétrie, en utilisant la méthode²² de perte de masse.

D.2. Etude conductimétrique

a. La conductivité molaire

Les conductivités molaires sont mesurées en utilisant le pont de conductivité Tacussel modèle CD 75 et en appliquant l'équation suivante:

$$\Lambda_m = 1000 \frac{KM}{Rm}$$

avec:

- Λ_m = conductance molaire en $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.
- M = masse molaire de soluté en gramme.
- m = masse de soluté, en gramme par millilitre.
- R = résistance de la solution en ohms.
- K = constante de cellule est déterminée en utilisant le chlorure de potassium comme substance standard à température ambiante en cm^{-1} .

b. Titration conductimétrique

10 ml des solutions (10^{-3}M) de sels métalliques dans l'éthanol sont titrés par les solutions éthanoliques (10^{-2}M) de ligands contenus dans une microburette. Les conductances spécifiques sont prises après chaque addition de titrant à température ambiante ($19-20^\circ\text{C}$). La constante cellule vaut $0,1 \text{ cm}^{-1}$.



D.3. Titration pH-métrique

Les solutions éthanoliques de ligands (10^{-3}M) et du mélange de ligands (10^{-3}M) et de sels métalliques (10^{-3}M) sont titrées par une solution (10^{-2}M) de NaOH. Aussi, on titre les solutions de sels métalliques (10^{-3}M) par celles de ligands (10^{-2}M). Les valeurs de pH sont mesurées à l'aide d'une pH-mètre Tacussel modèle 49 N.

D.4. Spectres infra-rouges

Les spectres infra-rouges du ligand H_2L_4 , des complexes de fer et des autres complexes et ligands sont respectivement enregistrés sur des appareils à réseaux Pye-Unicam SP-2000 à l'université de Mansoura (Egypte), Perkin-Elmer PE983 au laboratoire de chimie de coordination, unité propre du CNRS N°8241 à Toulouse (France) et Pye-Unicam SP3-300 à l'université de Sétif. Tous les spectres sont tirés en préparant des pastilles des composés avec du KBr, excepté ceux du ligand H_2L_4 qui, en plus de KBr, ils sont tirés dans le chloroforme et le nujol. L'appareil de lecture de fréquence est calibré au moyen d'un film de polystyrène.

D.5. Spectres RMN

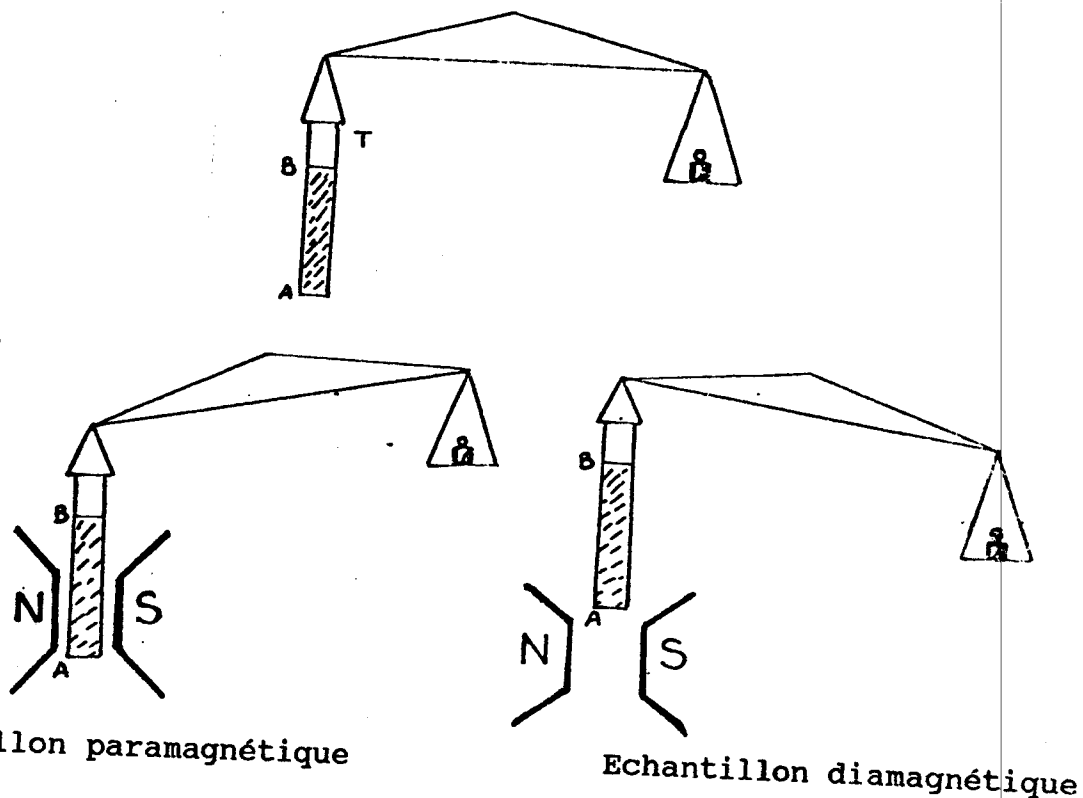
Les spectres RMN des ligands sont tirés dans le d_6 -DMSO au moyen d'un appareil de RMN ^1H Bruker Ac 200 à l'institut de chimie de l'université de Strasbourg (France).

D.6. Spectres électroniques

Les spectres électroniques des complexes solides dans le nujol sont enregistrés sur le spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 3 B à l'université de Mansoura (Egypte), ceux des ligands et des mêmes complexes dans différents solvants sont établis à l'aide des spectrophotomètres Perkin-Elmer modèle 550-s à l'université de Sidi-Bel-Abbes et Pye-Unicam SP8-400 à l'université de Sétif.

D.7. Susceptibilité magnétique

Les mesures de susceptibilité magnétique sont effectuées par la méthode de Gouy, en utilisant une balance Johnson Matt. Les tubes contenant les échantillons sont en pyrex (8 mm de diamètre interne et 8 cm de longueur) et sont attachés à des joints B10. Ces tubes sont remplis avec le composé jusqu'à une marque de calibration, une chaîne d'argent relie le tube d'échantillon au plateau de la balance. Comme la plus grande partie du produit se trouve en dehors du champ magnétique, un courants d'air assure la protection contre d'éventuels courants d'air.



Echantillon paramagnétique

Echantillon diamagnétique

PRINCIPE DE GOUY

La force F agissant sur un matériau cylindrique soumis à l'influence d'un gradient uniforme de champs magnétique variant de H_2 (champs magnétique entre les pôles) à H_1 (champs magnétique à l'extérieur des pôles) est²³:

$$F = 1/2 KA (H_1^2 - H_2^2) \quad (1)$$

où:

K: susceptibilité volumique du matériau utilisé
A: l'aire de la surface de la section.

Sous ces conditions expérimentales, une correction doit être faite pour tenir compte du diamagnétisme des tubes et de la quantité d'air déplacée par l'échantillon.

Ainsi:

$$F = 1/2 A (H^2_1 - H^2_2) (K - K') + \delta \quad (2)$$

où:

K' : susceptibilité volumique de l'air est $0,0287 \cdot 10^{-6} \text{ ml}^{-1}$

δ : est la force agissant sur le tube lui-même.

Pour un échantillon donné dont la surface de la section et la longueur sont constantes, il s'en suit que le facteur $A (H^2_1 - H^2_2)$ est constant. En considérant que $\chi = K/d$ ($d = \text{densité}$) et que le volume du tube V est constant à une température donnée, l'équation (2) peut se mettre sous la forme:

$$\chi = \frac{0,0287 V + \beta(F - \delta)}{m} \times 10^{-6} \quad (3)$$

où:

χ = susceptibilité massique de l'échantillon

m = poids de l'échantillon en gramme

β = constante de calibration du tube

F et δ sont mesurées en milligrammes

V est exprimé en centimètre cube.

La différence de poids présentée par le tube rempli (jusqu'au trait de jauge) en présence puis en absence du champs magnétique est notée F . Dans le cas du tube vide, cette différence de poids est notée $\delta \cdot V$, volume du tube est déterminé à partir du poids du tube rempli d'eau (jusqu'à la marque de calibration) et de la densité de l'eau à la température ambiante. La constante de calibration du tube est déterminée en utilisant une référence de susceptibilité magnétique connue, en l'occurrence de tétrathiocyanato-cobaltate(II) de mercure, $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ avec $\chi_m = 16,44 \cdot 10^{-6} \text{ CgS.mol}^{-1} \text{ }^{24}$.

Pour rapporter les corrections diamagnétiques, il convient d'utiliser la susceptibilité molaire.

$$\chi_M = \chi \cdot M$$

où M est la masse moléculaire du composé. La susceptibilité molaire corrigée est:

$$\chi'_M = \chi_M - D$$

où D est la correction²⁵ diamagnétique.

Le moment magnétique effectif généralement utilisé est donné par la formule suivante:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{eff}} &= \left(\frac{3K}{NB^2} \cdot \chi'_M \cdot T \right)^{1/2} \\ &= 2,84 (\chi'_M \cdot T)^{1/2} \end{aligned}$$

où

K = Constante de Boltzman

B = Magnéton de Bohr

N = Nombre d'avogadro

T = Température absolue

Les mesures magnétiques sur tous les complexes ont été effectuées à l'université d'Alexandrie en Egypte.

RESULTATS ET DISCUSSIONS



RESULTATS ET DISCUSSION

A. SYNTHÈSE DES COMPLEXES

Tous les complexes solides ont été isolés à l'état pur. Nous avons vérifié leurs puretés par l'analyse élémentaire et les différentes techniques spectroscopiques. Dans les tableaux 6-9 nous avons reporté les pourcentages des éléments calculés à partir des formules trouvées et les pourcentages trouvés par analyse. La comparaison de ces deux pourcentages montre que les structures des complexes isolés coïncident avec les formules proposées. Les différents types de complexes sont synthétisés à partir de la réaction des ligands [benzènesulfonyl, p-toluènesulfonyl hydrazines, benzène- et p-toluenesulfonylhydrazones de salicyldehide et de l'hydroxy-2, naphthaldehide-1] avec l'acétate de nickel (II) tétrahydraté ($\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), l'acétate de cobalt(II) tétrahydraté ($\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), l'acétate de cuivre (II) monohydraté ($\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), le nitrate de fer (III) nonahydraté ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et le chlorure de fer (III) hexahydraté ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Nous avons utilisé l'éthanol (80 %) comme solvant pour la synthèse de tous les complexes solides.

Le mode de complexation et la structure des complexes dépendent en grande partie du type de ligand utilisé, de la méthode d'addition, du temps de reflux et du pH de la solution.

Tous les essais pour préparer les complexes de Fe(III) à partir de ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ont échoué et ne donnent qu'un précipité colloïdale de couleur marron verdâtre qui a pour formule $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Comme il est reporté dans la littérature²⁶ la formation de l'oxyde hydraté est à la suite de l'hydrolyse du complexe à un pH égale à 2. Dans notre cas la grande acidité de la solution est due à la libération de l'acide chlorhydrique (HCl) durant la formation du complexe. En conséquence, aucun

complexe de l'ion ferrique ne peut être obtenu à partir des sels facilement hydrolysables dans les solvants, à basses valeurs du pH. Les mêmes résultats sont obtenus avec tous les sels dérivés d'halogènes de cobalt, de nickel et de cuivre.

Lorsque nous avons utilisé les sels contenant l'acétate au lieu de l'halogène, nous nous sommes parvenus à la bonne méthode pour isoler avec succès des complexes solides. Dans ce cas, on assiste à la libération de l'acide acétique, avec un pH voisin de 6. Ce milieu faiblement acide ne favorise pas la réaction d'hydrolyse du sel de métal et du complexe qui peut alors se former sans être dissocié. A la suite de tous ces essais, nous avons choisis les sels d'acétate pour isoler les complexes désirés. On étudiera dans notre discussion, la méthode de préparation des complexes solides pour chaque ion métallique séparément. On discute aussi le rôle du pH ainsi que le mode d'addition.

A.1. LES COMPLEXES DU Ni(II)

On isole les complexes du Ni(II) (tableau 6), suite à la réaction des différents ligands avec le $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans l'éthanol (80%). A l'exception des complexes dérivés du benzène- et p-toluènesulfonylhydrazines (H_2L_1 et H_2L_4), tous les autres complexes du Ni(II) sont obtenus sous forme énolique. Pour synthétiser ces complexes, on porte à reflux pendant 3 heures des quantités équimolaires de réactifs. Dans un premier temps, nous avons ajouter le ligand sur le $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Dans un deuxième temps, nous avons inverser le mode d'addition des réactifs. On obtient les mêmes complexes. En effet, ils ont les mêmes couleurs, et donnent les mêmes résultats d'analyses. On peut affirmer donc que le mode d'addition est sans aucune influence sur la structure du complexe isolé. Deux types de complexes étaient identifiés et caractérisés. Ils ont pour formules générales, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})(\text{Ac})_2 \cdot \text{EtOH}]$ (où H_2L = benzensulfonyl et p-toluènesulfonylhydrazines) et $[\text{Ni}(\text{HL}^*)_2]$ (où H_2L^* = benzène- et p-toluènesulfonylhydrazones de salicylaldéhyde et de l'hydroxy-2, naphtaldéhyde-1). Durant la formation du complexe le pH de la solution atteint la valeur 6, et le complexe

précipite. Le précipité est filtré à chaud, lavé plusieurs fois avec l'éthanol et conservé dans un dessiccateur contenant du gel de silice. Tous les complexes du Ni(II) sont parfaitement stables à l'air. Ils sont insolubles dans la plus part des solvants organiques communs, par contre, ils sont facilement solubles dans la diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO). Les points de fusion élevés de ces complexes ($> 260^{\circ}\text{C}$) indiquent l'existence d'une liaison covalente forte ion métallique-ligand et d'une grande symétrie autour de cet ion métallique. Les petites valeurs de la conductance molaire (1 à $7 \text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$) nous permettent d'affirmer que nos complexes sont neutres. Aucun type d'ion ne peut exister en dehors de la sphère de coordination²⁷.

La quantité de solvant est déterminée de manière qualitative. On chauffe le complexe dans une étuve à 125°C pendant 2 heures. La valeur de la masse perdue indique qu'aucune molécule de solvant n'existe en dehors de la sphère de coordination, ceci justifie les formules proposées. Aussi, les données spectroscopiques indiquent que la molécule d'éthanol dans les deux complexes de formules générales, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}_1)(\text{AC})_2.\text{EtOH}]$ et $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}_4)(\text{AC})_2.\text{EtOH}]$ se trouve à l'intérieure de la sphère de coordination. Cette molécule est fortement liée à l'ion Ni(II).

TABLEAU 6: RESULTATS PHYSIQUES ET ANALYTIQUES
DES COMPLEXES DE NI(II)

Complexe	Couleur	P.F. (°C)	% calculé				% expérimental				λ_m dans DMF
			C	H	N	Ni	C	H	N	Ni	
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}_1)(\text{Ac})_2 \cdot \text{EtOH}]$	rouge brique	> 260	36,5	5,1	7,1	14,9	36,5	4,7	6,8	15,7	6
$[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$	vert gazon	> 260	51,3	3,6	9,2	9,6	51,1	3,6	9,2	9,2	7
$[\text{Ni}(\text{HL}_3)_2]$	vert jaunâtre	> 260	57,6	3,7	7,9	8,3	58,0	3,7	8,0	8,2	3
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}_4)(\text{Ac})_2 \cdot \text{EtOH}]$	blanc bleuâtre	> 260	38,2	5,4	6,8	14,4	38,8	5,3	6,5	14,8	2
$[\text{Ni}(\text{HL}_5)_2]$	vert gazon	> 260	52,8	4,1	8,8	9,2	52,8	4,0	8,8	9,0	5
$[\text{Ni}(\text{HL}_6)_2]$	vert olive	> 260	58,6	4,1	7,6	8,0	58,7	4,3	7,6	7,6	3

* $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

394,88

304,4

328,87

A.2. LES COMPLEXES DE Cu(II)

Les différents types de complexes du Cu(II) isolés sont caractérisés à bases des analyses élémentaires et des résultats spectroscopiques. La structure de ces complexes obtenus dépend de la nature du ligand utilisé et de la séquence d'addition (ajouter le métal sur le ligand ou inversement). Les résultats d'analyse des complexes du Cu(II), montrent que les ligands se comportent en nature bidentate vis-a-vis de l'ion Cu(II). Tous les complexes isolés sont en forme énolique, exceptés ceux dérivés du benzènesulfonyl- et p-toluenesulfonylhydrazines, qui sont en forme cétonique.

Lorsqu'on ajoute H_2L_1 sur $Cu(AC)_2 \cdot H_2O$ en quantité équimolaire dans l'éthanol (80 %) et on porte à reflux pendant 3 heures à un pH voisin de 6, un complexe de couleur marron orangé précipite. Ce complexe a pour formule générale $[Cu(H_2L_1)(AC)_2 \cdot Cu_2O \cdot 3/2EtOH]$. Si on inverse le mode d'addition (i.e., on ajoute la solution d'acétate de cuivre (II) sur le ligand), un complexe de couleur noir est isolé. La formule générale proposée pour ce dernier complexe est $[Cu_2O \cdot CuO(H_2L_1) \cdot 1/2EtOH]$. Dans le cas du p-toluènesulfonylhydrazine (H_2L_4), on obtient un seul complexe, qui a pour formule générale $[Cu(H_2L_4)(OH)_2 \cdot Cu_2O \cdot H_2O]$. Le benzènesulfonylhydrazone de salicyaldéhyde de (H_2L_2) donne avec le Cu(II) deux complexes de formule générale $[Cu(HL_2)AC]$ et $[Cu(HL_2)_2]$. Le premier complexe est obtenu lorsqu'on ajoute H_2L_2 sur l'acétate de cuivre (II) et on porte le mélange à reflux pendant 2 heures à un pH voisin de 6. Le deuxième complexe est obtenu lorsqu'on inverse le mode d'addition. Pour les autres ligands on obtient le même type de complexes de formule générale $[Cu(HL_n)_2]$ ($n = 3, 5$ ou 6). Dans ce dernier cas, aucune influence du mode d'addition n'est observée. Tous ces complexes du Cu(II) ne sont pas sensibles à l'air. Ils sont insolubles dans la majorité des solvants organiques communs mais facilement solubles dans la DMF et le DMSO. Les points de fusion peu élevés pour la majorité des complexes du Cu(II) ($205 - 250^\circ C$) suggèrent que la liaison entre le cuivre et le ligand ainsi que la symétrie autour de l'ion centrale sont moins importantes que celles observées dans le cas des complexes de Ni(II).

Les faibles valeurs de la conductance molaire (2 à 7 $\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$) dans la DMF indiquent que ces complexes sont de nature non électrolyte²⁷. On observe un changement de couleurs de ces complexes si on les chauffe à une température de 165°C. Ce changement de couleur indique soit une perte de solvant soit le début de la décomposition des complexes.

A.3. LES COMPLEXES DU Co(II)

L'acétate de cobalt(II) tétrahydraté se comporte de manière similaire à celui du cuivre(II) vis-à-vis des ligands utilisés. On ajoute en quantité équimolaire 1:1 (M:L) une solution éthanolique de ligand à une solution aqueuse éthanolique de $\text{Co}(\text{Ac})_2.4\text{H}_2\text{O}$, puis on porte à reflux pendant 3 heures à un pH voisin de 6. Nous obtenons un complexe contenant le groupe hydroxyde à la place de l'acétate. Ce résultat est obtenu dans le cas des complexes dérivés de H_2L_2 et H_2L_3 . D'autre part, nous avons obtenu un seul complexe de formule générale $[\text{Co}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{L}_4).1/2\text{H}_2\text{O}]$, lorsqu'on porte à reflux le H_2L_5 avec $\text{Co}(\text{Ac})_2.4\text{H}_2\text{O}$ pendant 3 heures à un pH voisin de 5. Ceci a eu lieu, à la suite d'une décomposition de H_2L_5 en H_2L_4 , qui peut être justifié, sans doute, par la présence à la fois d'une solution aqueuse et du solvant (EtOH) au cours de la formation du complexe. Le nouveau ligand formé (H_2L_4) réagit directement avec l'oxyde (Co_2O_3) pour donner le complexe mentionné ci-dessus. On inverse maintenant, le mode d'addition tout en doublant la proportion du ligand (1:2, (M:L)) et on porte le mélange à reflux pendant 3 heures avec un pH voisin de 6. On obtient, dans ce cas, une seconde série de complexes de formule générale $[\text{Co}(\text{HL}_5)\text{Ac}]$ et $[\text{Co}(\text{HL}_n)_2]$ ($n = 2, 3$ et 6). A l'exception des complexes $[\text{Co}(\text{HL}_3)_2]$ et $[\text{Co}(\text{HL}_6)_2]$ qui ont, tout les deux, un point de fusion égal à 243°C, tous les autres complexes de Co(II) possèdent un point de fusion élevé (> 260°C). Ceci fait que les complexes de Co(II) sont plus stables que ceux du Cu(II). ces complexes sont aussi, insolubles dans la plus part des solvants organiques communs, par contre, ils sont facilement solubles dans la DMF et le DMSO. Les valeurs de la conductance molaire sont si petites qu'on peut dire que ces complexes n'ont pas une nature d'électrolyte²⁷.

**TABEAU 8 : RESULTATS PHYSIQUES ET ANALYTIQUE
DES COMPLEXES DE CO(II)**

Complexe	Couleur	P.f. (°C)	% calculé				% expérimental				\sqrt{m} dans DMF
			C	H	N	Co	C	H	N	Co	
[Co(HL ₂)(AC).Co(OH)2.EtOH]	vert bleuâtre	> 260	38,4	4,2	5,3	22,1	38,7	3,9	6,4	-	10
[Co(HL ₂)2.H ₂ O]	vert bleuâtre	> 260	49,8	3,9	8,9	9,4	48,8	2,9	8,4	9,1	6
[Co(HL ₃)2.Co(OH)2.EtOH]	orange rougeâtre	> 260	50,9	4,0	6,6	13,9	51,9	3,7	6,9	13,3	7
[Co(HL ₃)2]	grenat	243	57,5	3,7	7,9	8,3	57,3	3,4	7,8	9,0	3
[Co(HL ₅)Ac]	vert bleuâtre	> 260	47,2	4,0	6,9	14,5	47,4	3,2	7,6	15,4	3
[Co ₂ O ₃ (HL ₄).1/2H ₂ O]	vert bleuâtre	> 260	23,3	3,1	7,8	32,6	22,7	2,8	7,0	33,9	4
[Co(HL ₆)2]	grenat	243	58,6	4,1	7,6	8,0	59,0	4,3	8,3	7,6	8
[Co(HL ₆)2.3H ₂ O]	grenat	> 260	54,6	4,6	7,1	7,4	54,1	4,6	7,1	7,1	4

* Ohm⁻¹cm²mol⁻¹

A.4. LES COMPLEXES DU Fe (III):

Les structures des complexes du Fe(III) sont toutes différentes de celles des complexes de Ni(II), de Co(II) et de Cu(II). Dans tout les cas, les complexes d'hydrazone se transforment en complexes d'amide. Ceci est dû à une décomposition qui est favorisée par la libération de HNO_3 durant la réaction. Suivant la même procédure de préparation déjà décrite pour les autres métaux, on a pu séparer quatre structures différentes, lorsqu'on fait réagir le nitrate de fer(III) avec les ligands utilisés. Nous avons observé, dans chaque cas, la formation d'un précipité colloïdale marron. Les complexes dérivés de benzène- et/ou p-toluènesulfonylhydrazones se décomposent en amides correspondant au cours du reflux. Pendant la réaction, la libération de HNO_3 , facilite le phénomène d'hydrolyse. Aussi, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ s'hydrolyse en Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 . Ceci dépend du pH et des conditions de formation de complexe.

On obtient le premier complexe de formule générale $[\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{L}'_1)1/2\text{EtOH}]$ ($\text{H}_2\text{L}'_1 = \text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}_2$), lorsqu'on porte à reflux pendant 3 heures le ligand H_2L_6 avec $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dans l'éthanol (80%). Le produit est un précipité de couleur marron, il est filtré à chaud puis lavé plusieurs fois avec l'éther diéthylique et ensuite avec l'acétone.

Le second complexe est obtenu après un reflux de 3 heures du mélange équimolaire H_2L_2 et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. On filtre à chaud et on lave le précipité obtenu par l'acétone. Il a pour formule générale $[\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{L}'_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{H}_2\text{L}'_2 = \text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2\text{NH}_2$).

Le troisième complexe, $[\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{L}'_2) \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1/2\text{EtOH}]$ est synthétisé dans l'éthanol (80 %) après un reflux de 3 heures des quantité équimolaire de H_2L_3 et de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. A la fin de la réaction, on filtre le précipité à chaud et on le lave plusieurs fois par l'éther diéthylique puis l'acétone.

On obtient de la même manière le quatrième complexe $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{L}'_1) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ à partir de H_2L_5 . Le lavage, dans ce cas, se fait respectivement par le dichlorométhane et l'acétone. Tous les complexes de Fer(III) sont insolubles dans la plus part des solvants organiques communs, mais facilement solubles dans la DMF et le DMSO.

Les valeurs des conductivités molaires dans la DMF, suggèrent une nature de non électrolyte pour ces complexes²⁷. Les points de fusion sont élevés ($> 260^\circ$), ce qui indique une liaison covalente forte entre les différents ligands (amides) et les oxydes Fe_2O_3 et/ou Fe_3O_4 .

**TABIEAU 9 : RESULTATS PHYSIQUES ET ANALYTIQUES
DES COMPLEXES DE FE(III)**

Complexe	Couleur	P.f. (°C)	% calculé					% expérimental					\sqrt{m} dans DMF
			C	H	N	Fe	C	H	N	Fe			
[Fe ₂ O ₃ (H ₂ L',1).1/2EtOH]	marron	> 260	27,1	3,4	4,0	31,6	26,5	2,6	4,0	31,5	4		
[Fe ₃ O ₄ (H ₂ L',2).2H ₂ O]	marron	> 260	17,0	2,6	3,3	39,4	16,1	2,4	3,0	39,6	6		
[Fe ₂ O ₃ (H ₂ L',2).1/2EtOH.H ₂ O]	marron	> 260	23,5	3,4	3,9	31,2	23,5	2,9	3,6	31,6	7		
[Fe ₂ O ₃ (H ₂ L',1).2H ₂ O]	marron	> 260	22,9	3,6	3,5	30,4	22,4	2,9	3,1	29,8	7		

* ohm⁻¹.cm².mol⁻¹



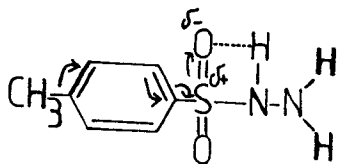
B. ETUDE ELECTROCHIMIQUE

B.1. TIRAGE pH-METRIQUE

La capacité des ligands utilisés (H_2L_1 , H_2L_2 , H_2L_3 , H_2L_4 , H_2L_5 et H_2L_6) de former des complexes à partir des sels $[Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$) et $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en solution aqueuse en présence d'éthanol a été étudiée qualitativement par pH-métrie. Nous avons représenté dans les figures 11 à 16 les courbes de titrage de 10 ml de solutions des ligands de molarité 10^{-3} , en l'absence du sel du métal, par une solution de NaOH de molarité 0,01 M à température ambiante ($25^\circ C$). Dans les figures 17 à 32 nous avons représenté les courbes de titrage d'un mélange de 5 ml de solution 10^{-3} molaire du ligand et 5 ml de solution 10^{-3} M du sel de métal par une solution de NaOH 0,01 M.

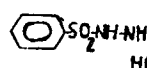
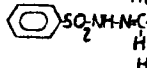
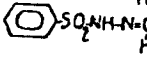
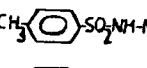
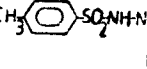
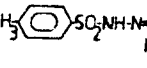
Les courbes de pH des figures 11 et 14 présentent un seul point d'inflexion dans le cas du benzène et p-toluène sulphonylhydrazines alors qu'elles en présentent deux dans le cas des autres ligands. Nous remarquons que les solutions de ligands 10^{-3} M ont un pH situé dans l'intervalle [6,10 - 7,22]. Ces résultats montre la nature neutre ou faiblement acide des ligands libres.

Dans le cas du benzène- et p-toluène sulphonylhydrazines (H_2L_1 , H_2L_4) les points d'inflexion apparaissent respectivement au pH 8,40 et 9,50. Ces données indiquent que le proton du groupement NH est moins basique dans le cas de H_2L_1 que celui de H_2L_4 . Ce phénomène s'explique à partir de l'effet inductif. En effet, l'effet inductif du méthyle en position para gêne la déprotonation du groupement NH. Il n'y a aucun doute que l'effet inductif augmente la densité électronique autour de l'atome d'oxygène du groupement SO_2 et par conséquent, il y a formation d'une liaison d'hydrogène entre les groupements SO_2 et NH que nous représentons comme suit:

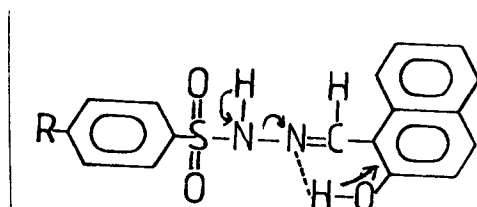


Les données du tableau 10 montrent que le premier point d'inflexion pour les quatre autres ligands (H_2L_2 , H_2L_3 , H_2L_5 et H_2L_6) est situé dans la zone du pH [7,60 - 8,60] alors que le deuxième est situé dans la zone du pH [10,4 - 11]. Le premier est attribué au proton du groupement OH et le deuxième au groupement NH. La disparition du premier point d'inflexion dans le cas de H_2L_1 et H_2L_4 est due à l'absence du groupement OH dans les deux ligands. Pour le groupement NH, et d'après les résultats du tableau 10, le classement par ordre décroissant du pH des ligands de la première série (H_2L_1 , H_2L_2 , H_2L_3) est le suivant: H_2L_2 , H_2L_3 , H_2L_1 . Alors que celui de la deuxième série (H_2L_4 , H_2L_5 , H_2L_6) est: H_2L_5 , H_2L_6 , H_2L_4 . De même, pour le groupement OH, le classement par ordre décroissant du pH dans la première série est: H_2L_2 , H_2L_3 et dans la deuxième série est H_2L_5 , H_2L_6 . Par conséquent le classement par ordre décroissant de déprotonation du groupe NH des ligands de la première série est H_2L_1 , H_2L_3 , H_2L_2 et celui des ligands de la deuxième série est: H_2L_4 , H_2L_6 , H_2L_5 . Nous observons un comportement similaire dans le cas de déprotonation du groupement OH. Nous avons alors le classement H_2L_3 , H_2L_2 dans la première série et H_2L_6 , H_2L_5 dans la deuxième. Ces résultats s'expliquent par la liaison hydrogène (N....H-O) qui est plus forte dans le cas de H_2L_3 et H_2L_6 que celui de H_2L_2 et H_2L_5 .

TABLEAU 10: LES VALEURS DU pH AUX POINTS INITIALES ET AUX POINTS EQUIVALENTS (PE) DES DIFFERENTS LIGANDS.

Ligand	Structure	pH initial	pH au PE OH	pH au PE NH
H2L1		6,10	/	8,40
H2L2		6,30	7,90	11,00
H2L3		6,25	7,70	10,40
H2L4		6,80	/	9,50
H2L5		7,20	8,60	10,70
H2L6		7,00	7,60	10,50

Ceci est dû à l'effet inductif et mésomère du salicyole qui sont plus faibles que celui du groupement naphthoyle. L'effet inductif élevé dans le cas de H_2L_3 et H_2L_6 , permet le déplacement des électrons de liaison du groupement NH et ceux du groupement OH. On assiste à la fois, à une augmentation de la densité électronique sur l'atome d'azote et à un affaiblissement de la liaison O-H. Ces conditions sont favorables à la formation d'une liaison hydrogène entre l'atome d'hydrogène et celui d'azote. Ceci est schématisé comme suit:



R = H ou CH_3

Ces résultats expliquent l'augmentation des valeurs du pH de H_2L_2 et H_2L_5 par rapport à celles de H_2L_3 et H_2L_6 .

Les courbes de titrage du pH des mélanges binaires des ligands (H_2L_1 et H_2L_4) avec le sel $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ et le sel $Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ en solution aqueuse éthanolique à température ambiante ($25^\circ C$) par NaOH sont illustrées par les figures 17 à 20. La courbe correspondant au benzènesulphonylhydrazine (H_2L_1) présente un seul point d'inflexion au pH = 10 quand il est mélangé au sel du Ni(II) alors qu'elle en présente deux au pH égal à 6,8 et 10 quand il est mélangé au sel du Cu(II). Comme le suggère les données de l'analyse élémentaire, le premier est dû principalement à la formation d'un complexe simple dans sa forme cétonique. Le deuxième cas s'explique par la déprotonation du sel du cuivre ($Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$) en deux étapes. La première étape a lieu au pH = 6,80 et elle concerne la formation d'un complexe hydroxo. La seconde étape correspond au pH = 10. Elle est due à la formation du complexe oxyde. Un comportement similaire est présenté par le p-toluènesulphonylhydrazine (H_2L_4) quand il est mélangé aux sels $Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ et $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$. Le premier cas donne un seul point d'inflexion au pH = 10,3 alors que l'autre cas en présente deux aux pH = 6,9 et pH = 9,7 comme le montre les figures 19 et 20.

Dans le cas de titrage des mélanges binaires des ligands H_2L_3 et H_2L_6 avec $Cu(AC)_2 \cdot H_2O$ et $Ni(AC)_2 \cdot 4H_2O$ en solution aqueuse-éthanolique, on observe un trouble dès qu'on ajoute les premières gouttes de la solution de NaOH. Ceci nous laisse supposer que nous assistons soit à la précipitation du complexe neutre soit à celle du complexe hydroxo. D'autre part, les courbes de titrage des mélanges de H_2L_3 ou H_2L_6 et de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ou $Co(AC)_2 \cdot 4H_2O$ (figures 25, 26, 31 et 32) par NaOH ont un et deux points d'inflexion. Dans le cas de $Co(AC)_2 \cdot 4H_2O$ le point d'inflexion est situé au niveau du pH = 10,4 et 10,1 pour H_2L_3 et H_2L_6 respectivement. Le sel du fer $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ présentent les deux points d'inflexion aux pH = 6 et 9 pour H_2L_3 et le pH = 6,5 et 10 pour H_2L_6 .

Les courbes de titrage des mélanges des ligands H_2L_2 et H_2L_5 avec les sels de métal mentionnés au paravant, par NaOH (figures 21 à 24 et 27 à 30) sont plus ou moins semblables à celles décrites précédemment. Ces deux ligands présentent leur point d'inflexion, dans le cas de $Co(AC)_2 \cdot 4H_2O$, aux pH = 10,5 et pH = 10 respectivement, et aux pH = 10 et pH = 10,5 dans le cas du sel $Ni(AC)_2 \cdot 4H_2O$. Alors que deux points d'inflexion apparaissent respectivement au pH = 6,4 et 10; et 6 et 10 dans le cas de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ et pH 7,1 et 10,2; et 7,3 et 10,4 dans le cas du sel $Cu(AC)_2 \cdot H_2O$. Toutes les valeurs de pH citées sont dressées dans le tableau 11.

Toutes les courbes de titrage en présence des sels de métal sauf dans le cas de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ sont toujours accompagnées d'une légère chute dans le pH de la solution. Elle est due soit à la libération d'acide acétique (forme énolique) soit à une simple addition (forme cétonique) sans la libération de l'acide acétique. Dans le cas de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, la chute du pH est plus importante. Elle est due à la libération de HNO_3 au cours de la formation du complexe. On note que la nitrate ferrique permet la formation soit de l'oxyde hydraté (Fe_2O_3) soit du magnétite (Fe_3O_4) au cours de l'addition de NaOH. Ceci explique la chute du pH de (6 - 7,20) à (2,6 - 2,8). Les résultats du pH sont en bon accord avec ceux de l'analyse élémentaire et les formules de complexes proposées.

Les courbes de titrage de pH de 5 ml de solutions (0,001 M) des sels de métal par les solutions des ligands utilisées sont aussi étudiées. Toutes les courbes montrent une légère baisse des valeurs du pH quand on augmente la quantité du ligand ajoutée sauf pour H₂L₁ et H₂L₄ avec Cu(Ac)₂.H₂O où cette baisse est assez forte (figures 33 et 34). Nous déduisons alors que la réaction de formation de complexe à partir des sels de métaux et les ligands sont très lentes en absence du reflux. Nous supposons aussi que la libération de l'acide faible (HAc) est suivi par un faible changement du pH. Le grand abaissement du pH peut être principalement dû à la formation des complexes hydroxo accompagnée d'une libération du proton H⁺.

TABLEAU 11: LES VALEURS DU pH AUX POINTS D'INFLEXIONS LORSQU'ON TITRE UN MELANGE DE 5 ml D'UNE SOLUTION DE LIGAND 10⁻³ M ET DE 5 ml D'UNE SOLUTION DE SEL DE METAL 10⁻³ M PAR NaOH.

Ligand	Sel de métal	pH N° 1	pH N° 2
H ₂ L ₁	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O	6,8	10,0
H ₂ L ₁	Ni(Ac) ₂ .4H ₂ O	-	10,0
H ₂ L ₄	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O	6,9	9,7
H ₂ L ₄	Ni(Ac) ₂ .4H ₂ O	-	10,3
H ₂ L ₂	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	6,4	10,0
H ₂ L ₃	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	6,0	9,0
H ₂ L ₅	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	6,4	10
H ₂ L ₆	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	6,5	10
H ₂ L ₂	Co(Ac) ₂ .4H ₂ O	-	10,5
H ₂ L ₃	Co(Ac) ₂ .4H ₂ O	-	10,4
H ₂ L ₅	Co(Ac) ₂ .4H ₂ O	-	10,0
H ₂ L ₆	Co(Ac) ₂ .4H ₂ O	-	10,1
H ₂ L ₂	Ni(Ac) ₂ .4H ₂ O	-	10,0
H ₂ L ₃	Ni(Ac) ₂ .4H ₂ O	trouble	-
H ₂ L ₅	Ni(Ac) ₂ .4H ₂ O	-	10,5
H ₂ L ₆	Ni(Ac) ₂ .4H ₂ O	trouble	-
H ₂ L ₂	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O	7,1	10,2
H ₂ L ₃	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O	trouble	-
H ₂ L ₅	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O	7,3	10,4
H ₂ L ₆	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O	trouble	-

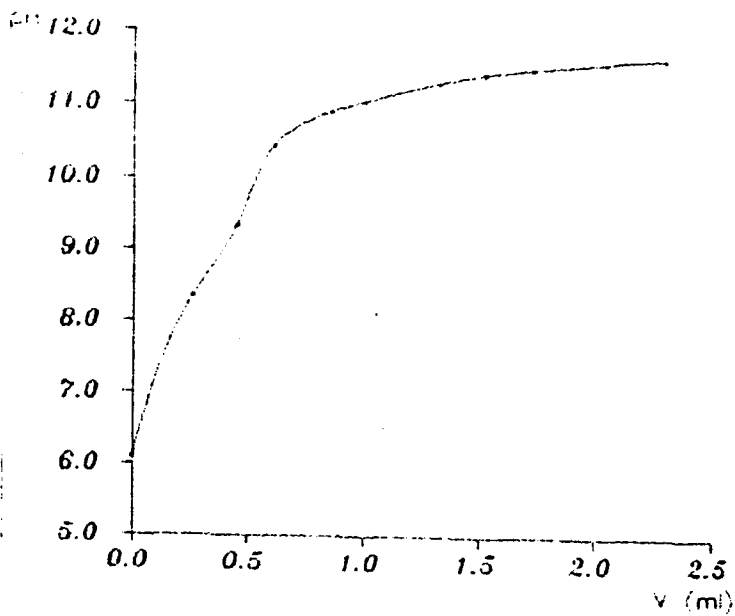


Fig 11: Titrage pH-métrique du ligand H_2L_1 par $NaOH$

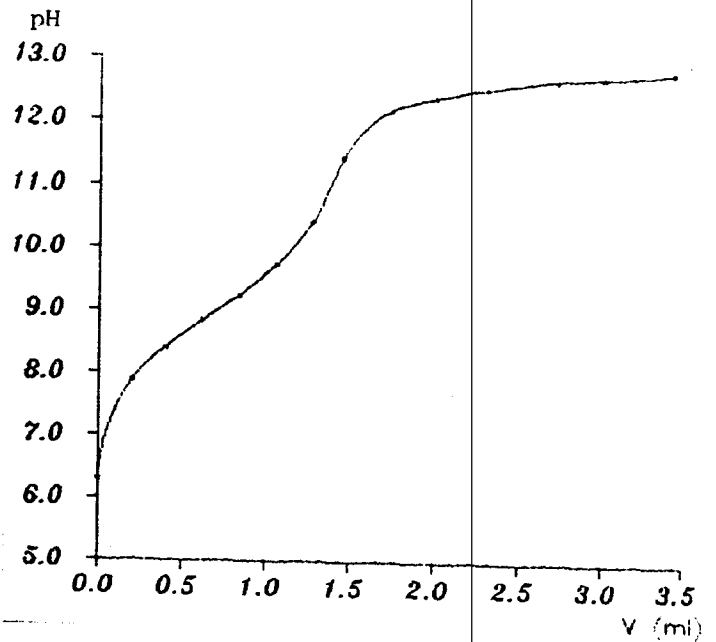


Fig 12: Titrage pH-métrique du ligand H_2L_2 par $NaOH$

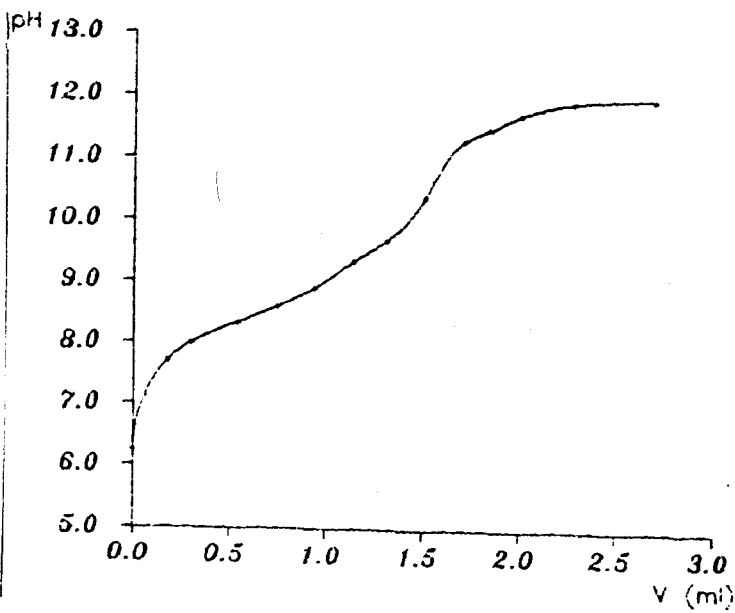


Fig 13: Titrage pH-métrique du ligand H_2L_3 par $NaOH$

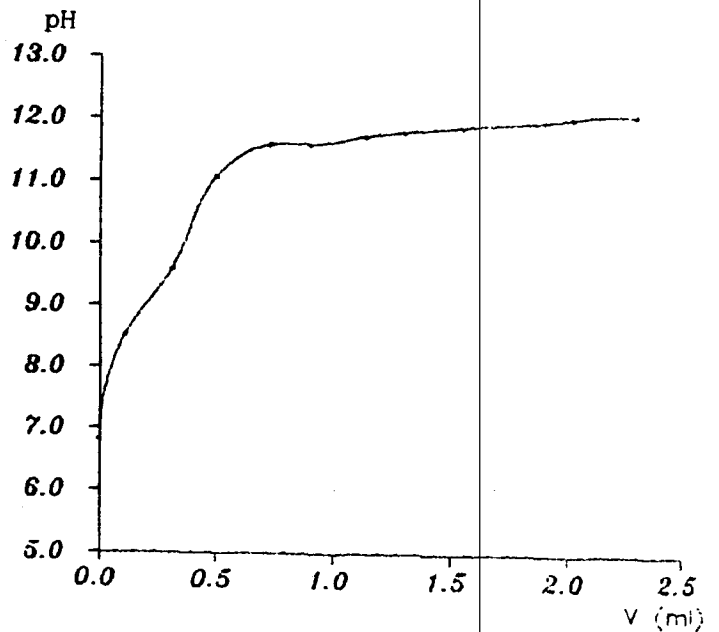


Fig 14: Titrage pH-métrique du ligand H_2L_4 par $NaOH$

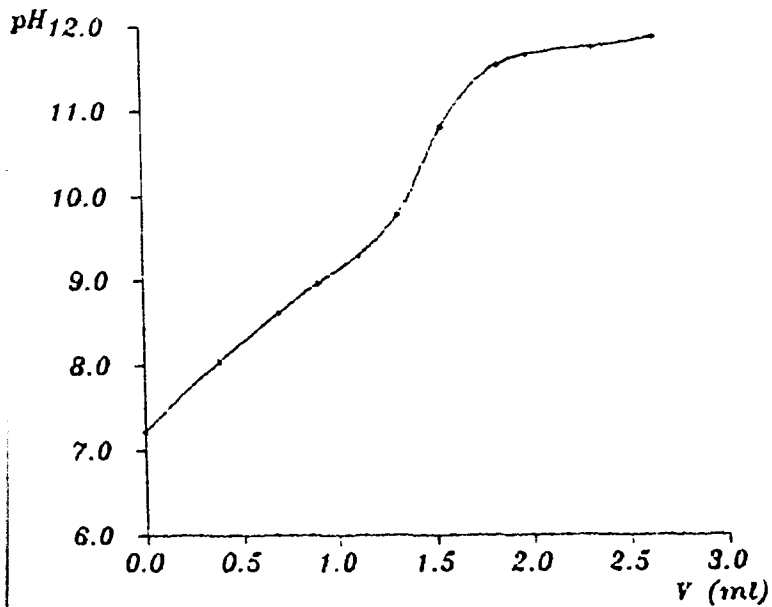


Fig 15: Titrage pH-métrique du ligand H_2L_5 par NaOH

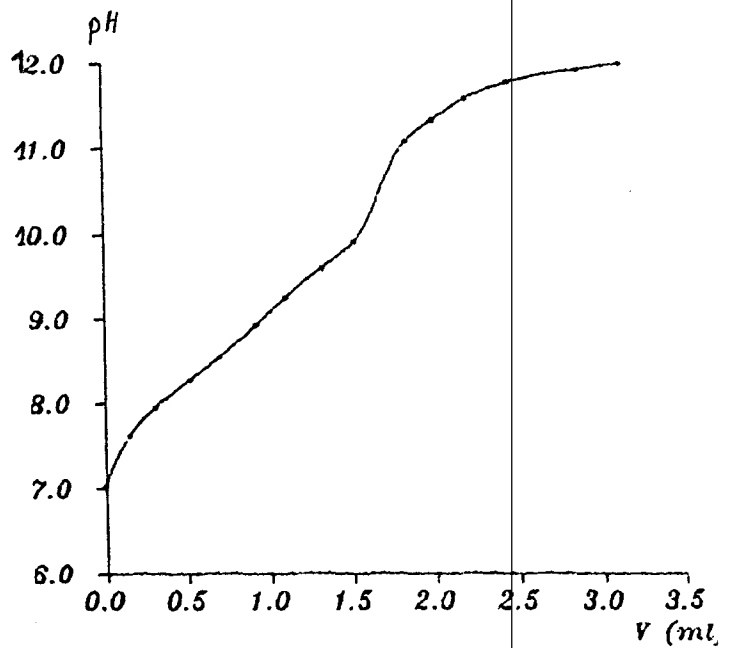


Fig 16: Titrage pH-métrique du ligand H_2L_6 par NaOH

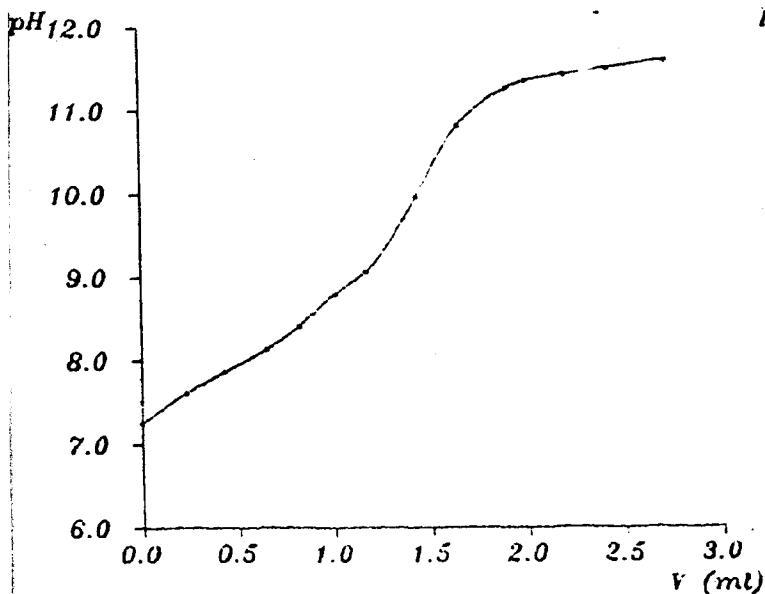


Fig 17: Titrage pH-métrique du mélange de H_2L_1 et $Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ par NaOH

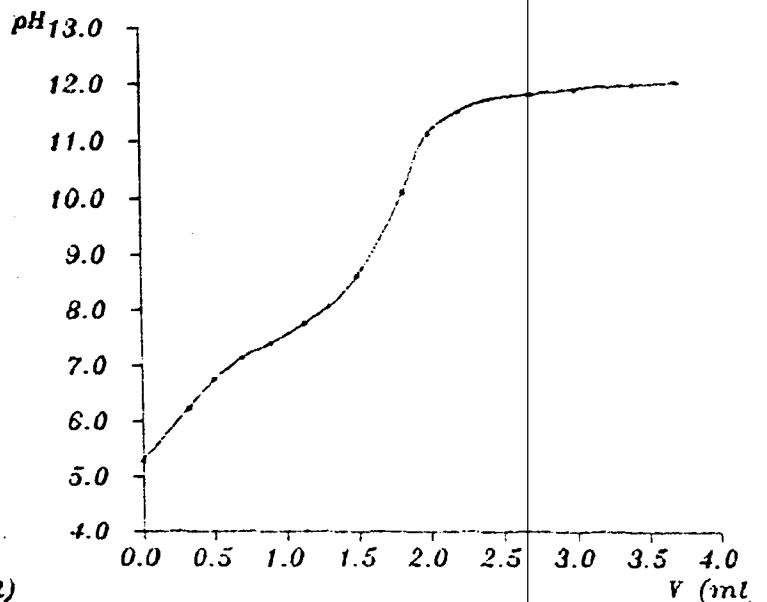


Fig 18: Titrage pH-métrique du mélange de H_2L_1 et $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ par NaOH

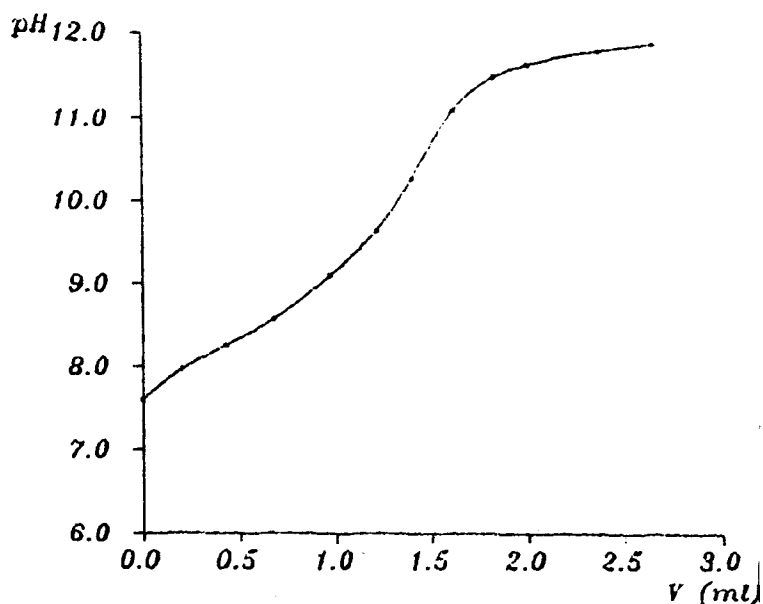


Fig 19: Titrage pH-métrique du mélange de H_2L_4 et $Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ par NaOH

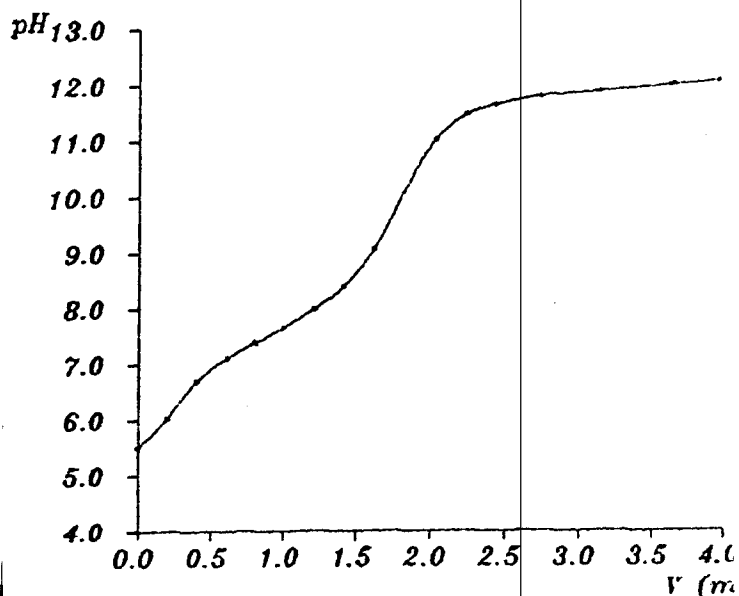


Fig 20: Titrage pH-métrique du mélange de H_2L_4 et $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ par NaOH

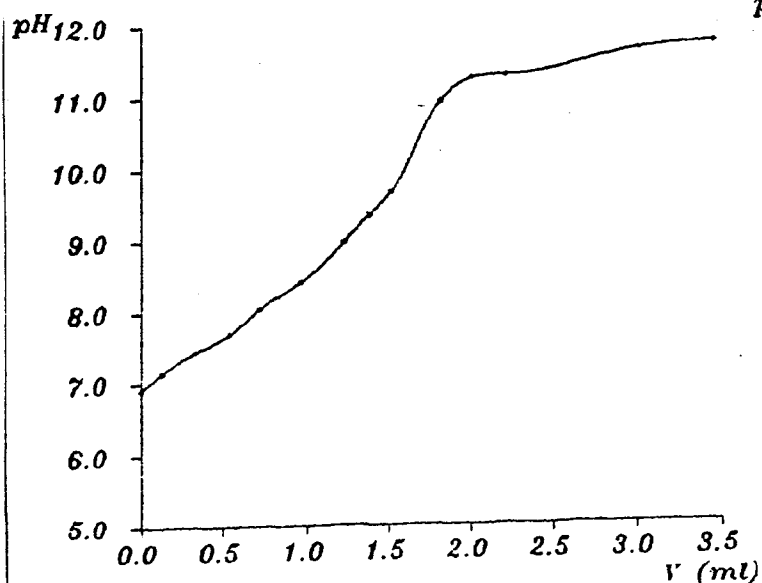


Fig 21: Titrage pH-métrique du mélange de H_2L_2 et $Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ par NaOH

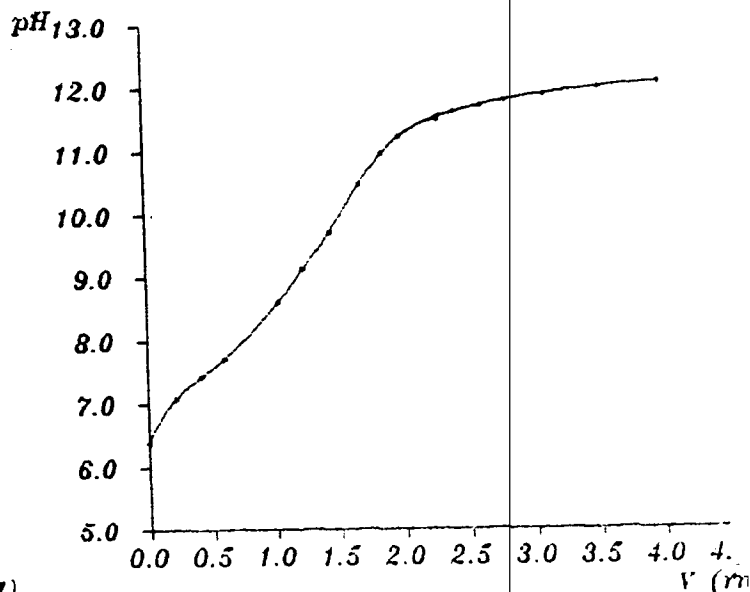


Fig 22: Titrage pH-métrique du mélange de H_2L_2 et $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ par NaOH

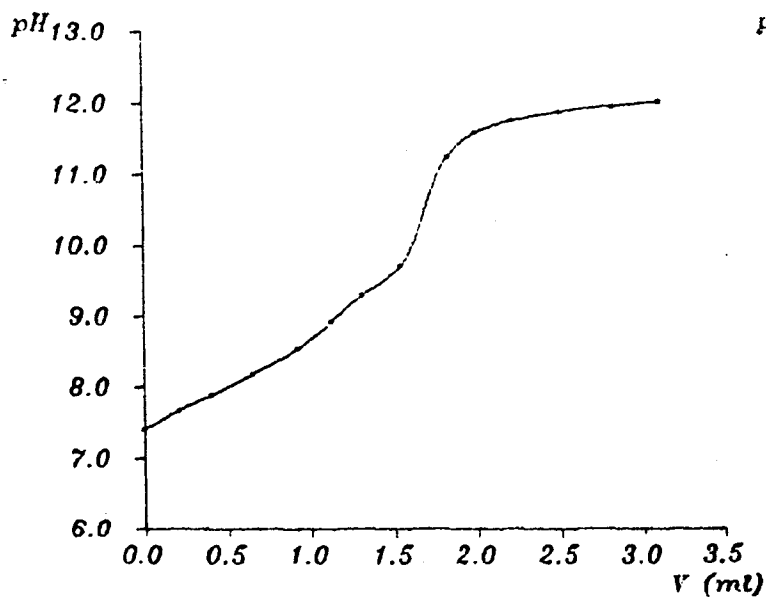


Fig 23: Titration pH-métrique du mélange de H_2L_2 et $Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ par NaOH

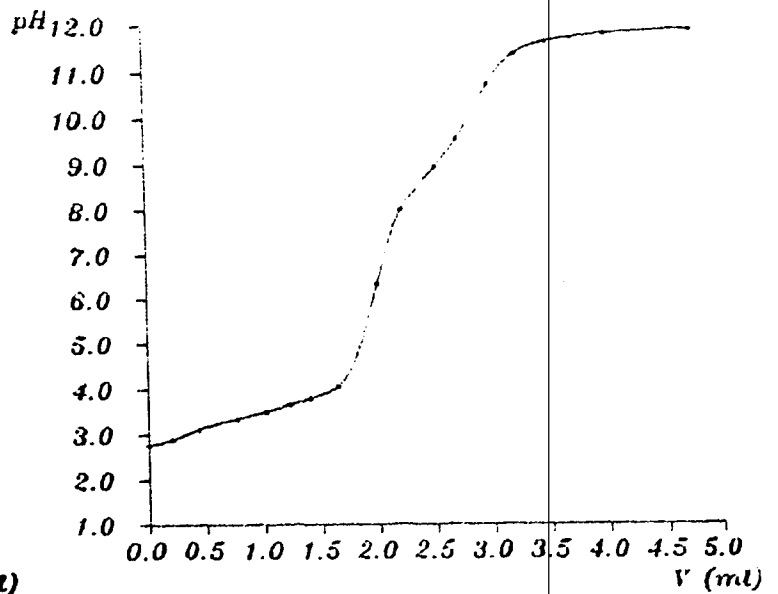


Fig 24: Titration pH-métrique du mélange de H_2L_2 et $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ par NaOH

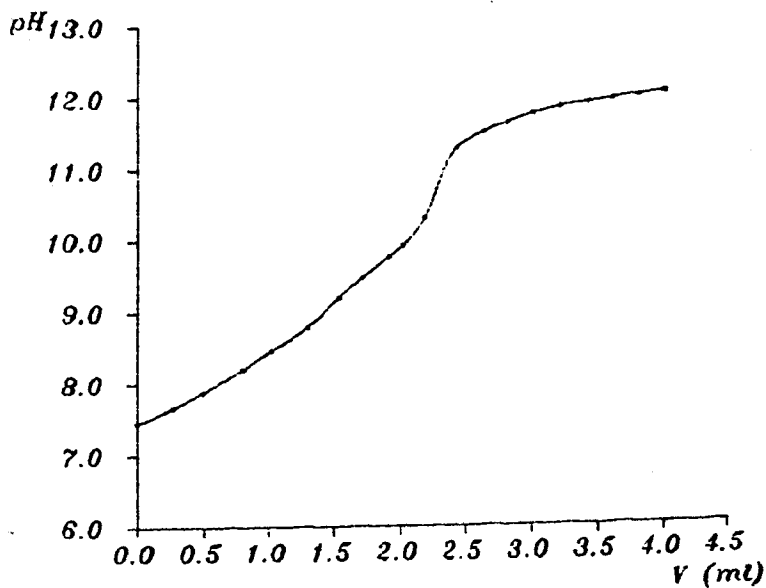


Fig 25: Titration pH-métrique du mélange de H_2L_3 et $Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ par NaOH

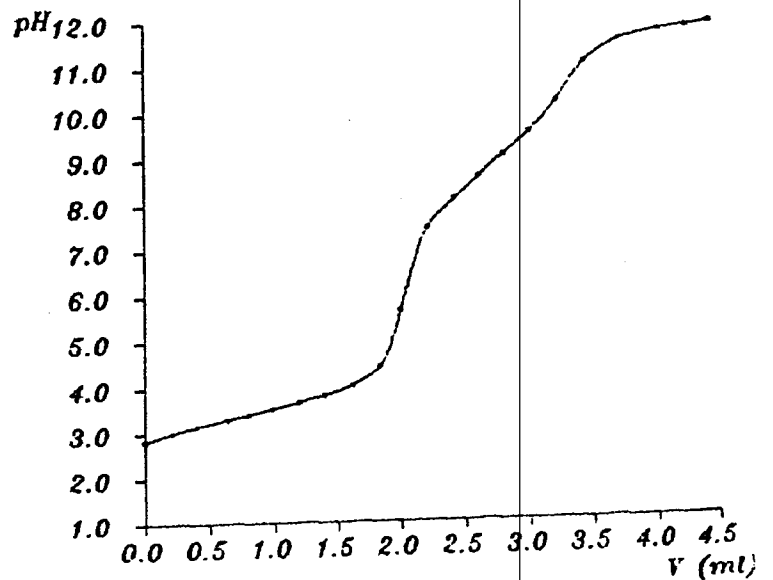


Fig 26: Titration pH-métrique du mélange de H_2L_3 et $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ par NaOH

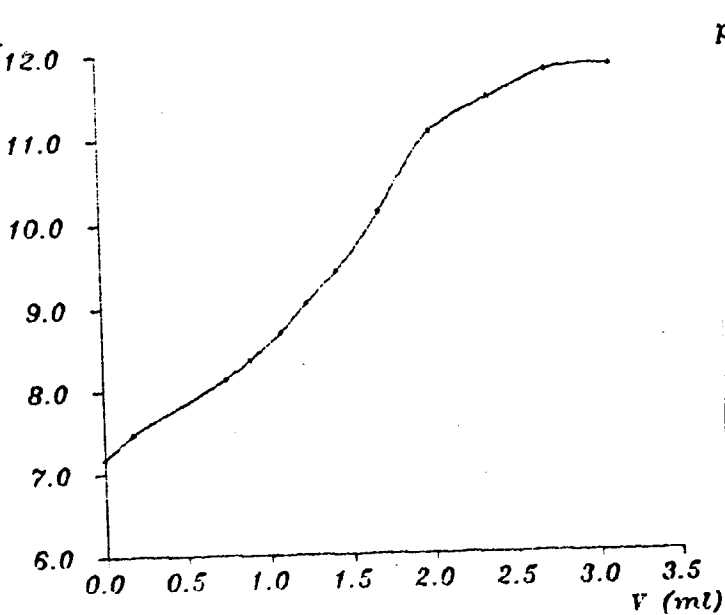


Fig 27: Titrage pH-métrique du mélange de H₂L₅ et Ni(Ac)₂·4H₂O par NaOH

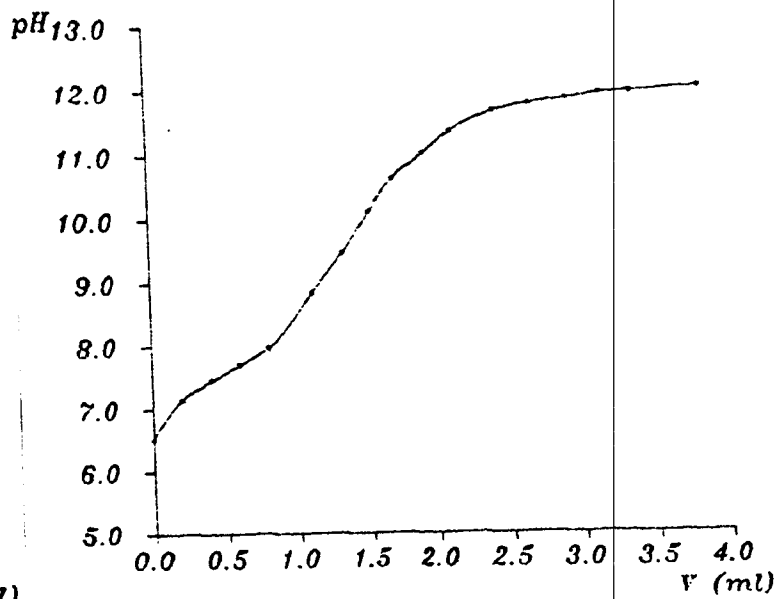


Fig 28: Titrage pH-métrique du mélange de H₂L₅ et Cu(Ac)₂·H₂O par NaOH

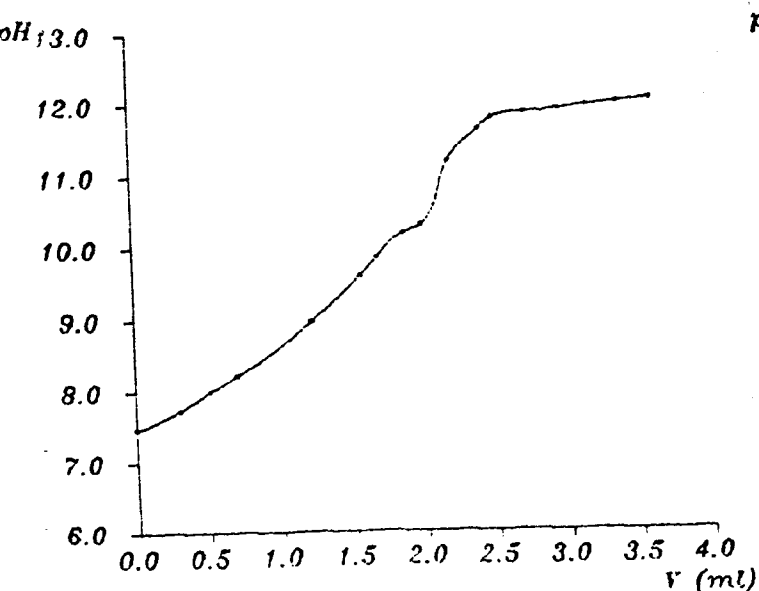


Fig 29: Titrage pH-métrique du mélange de H₂L₅ et Co(Ac)₂·4H₂O par NaOH

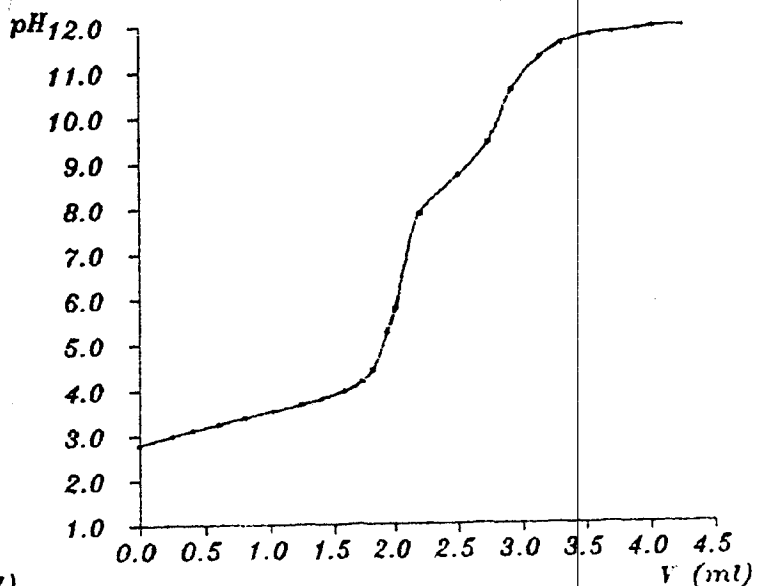


Fig 30: Titrage pH-métrique du mélange de H₂L₅ et Fe(NO₃)₃·9H₂O par NaOH

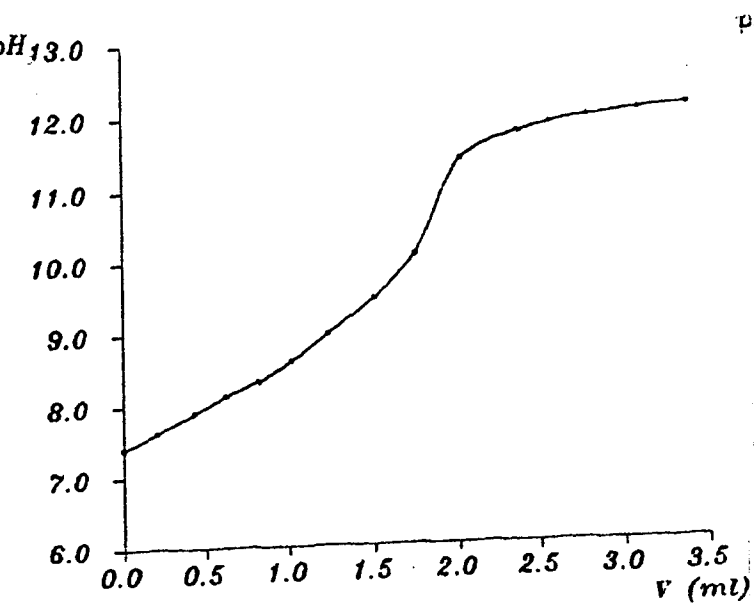


Fig 31: Titrage pH-métrique du mélange de H_2L_6 et $Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ par $NaOH$

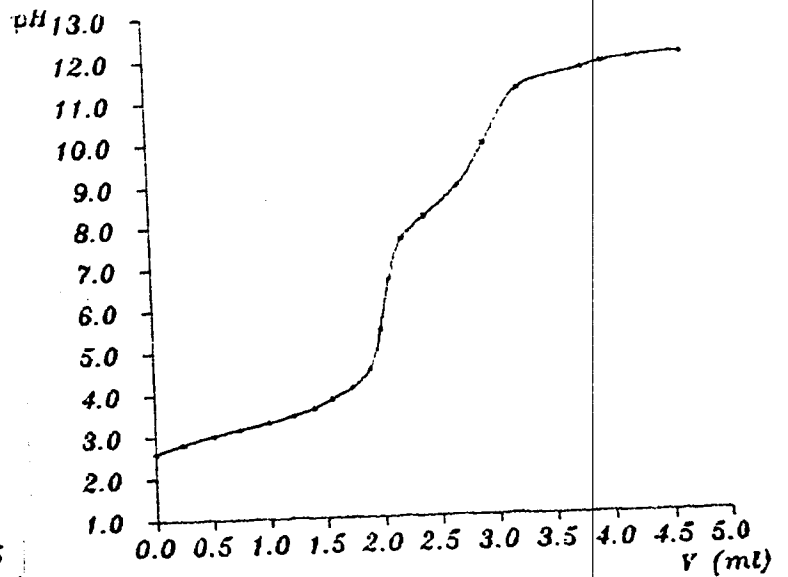


Fig 32: Titrage pH-métrique du mélange de H_2L_6 et $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ par $NaOH$

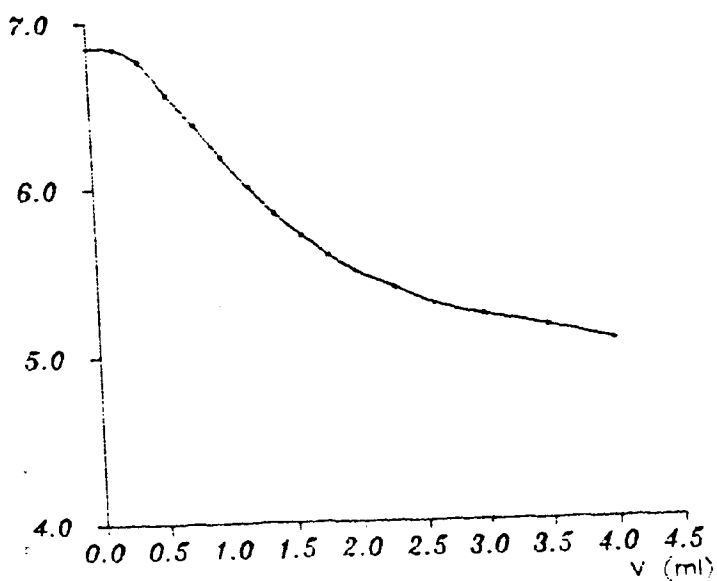


Fig 33: Titrage pH-métrique de $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ par le ligand H_2L_1

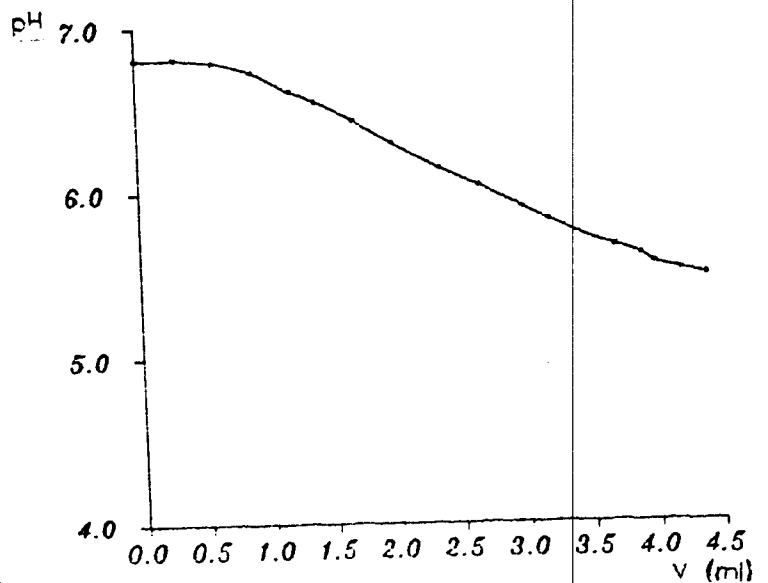


Fig 34: Titrage pH-métrique de $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ par le ligand H_2L_4

B.2. TITRAGE CONDUCTIMETRIQUE

Nous avons suivi la tendance des ligands (H_2L_1 , H_2L_2 , H_2L_3 , H_2L_4 , H_2L_5 et H_2L_6) à réagir avec les sels de métaux par conductimétrie. On titre 10 ml des solutions 10^{-3} M des sels de métaux avec une solution de ligand 10^{-2} M. Les courbes tracées, représentent la variation de la conductance spécifique en fonction du volume de la solution du ligand ajouté. Dans les figures 35 à 48, on présente graphiquement les résultats du titrage conductimétrique de quelques solutions des sels de métaux dans l'éthanol et l'eau par des solutions des ligands utilisés.

Lorsqu'on ajoute successivement le ligand, on constate une diminution continue de la conductance sur toutes les courbes, exceptés celles des systèmes $Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ avec H_2L_1 (figure 35), et $Cu(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ avec H_2L_1 ou H_2L_4 (figures 36 et 37), qui présentent une augmentation continue de la conductance.

Dans le premier cas, la décroissance de la conductance est attribuée à la formation, dans la solution, des complexes de nature de non électrolyte. Dans l'autre cas, l'augmentation de la conductance est due principalement, soit à la formation des espèces conductrices, soit à la formation des espèces hydroxo qui sont accompagnées d'une libération de l'ion hydrogène en solution.

Dans le cas des systèmes de $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ avec H_2L_2 , H_2L_3 , H_2L_5 ou H_2L_6 , et $Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ avec H_2L_6 , les solutions deviennent troubles à la suite de l'addition successive de ligands. Ceci est dû principalement à la précipitation des complexes en solution. Aussi, on peut dire que le produit de solubilité de ces complexes est très petit d'où la précipitation immédiatement.

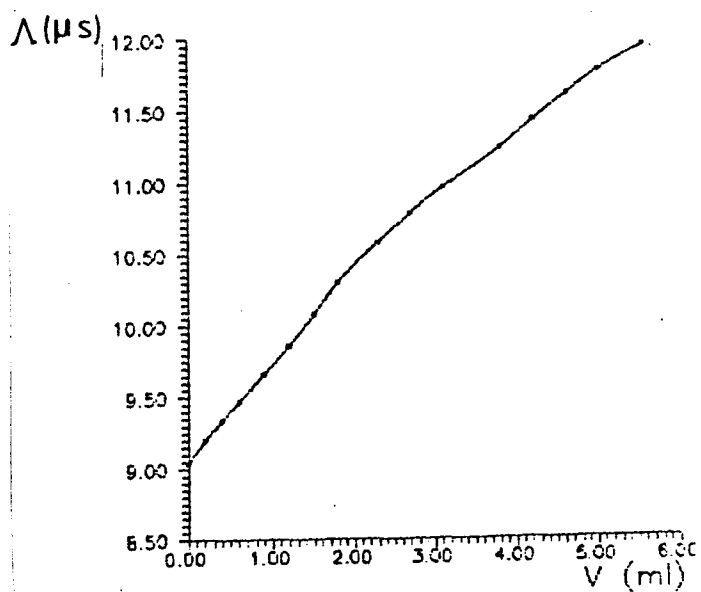


Fig 35: Titrage conductimétrique de $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ par H_2L_1

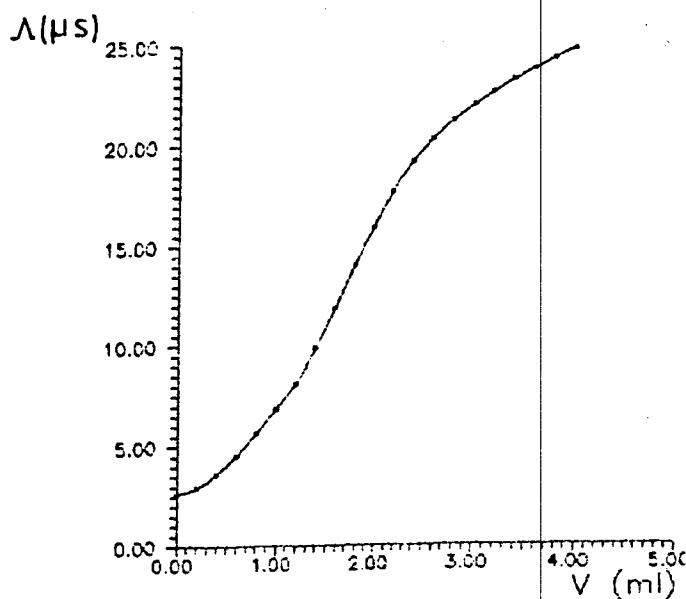


Fig 36: Titrage conductimétrique de $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par H_2L_1

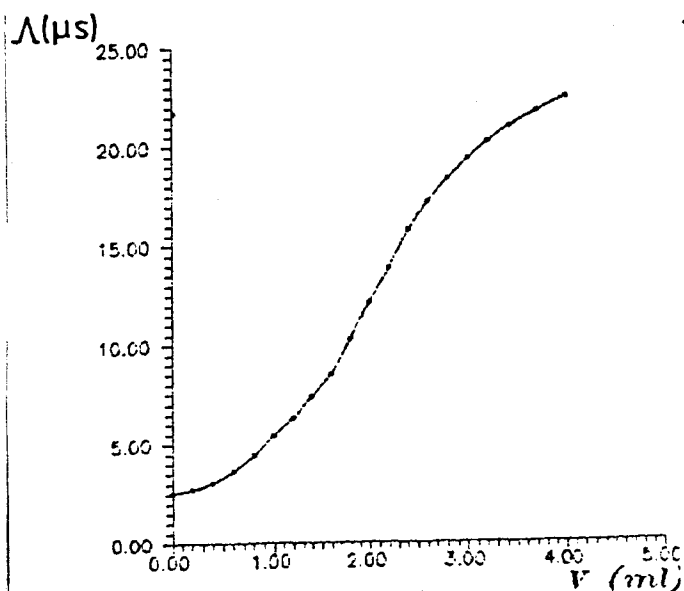


Fig 37: Titrage conductimétrique de $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par H_2L_4

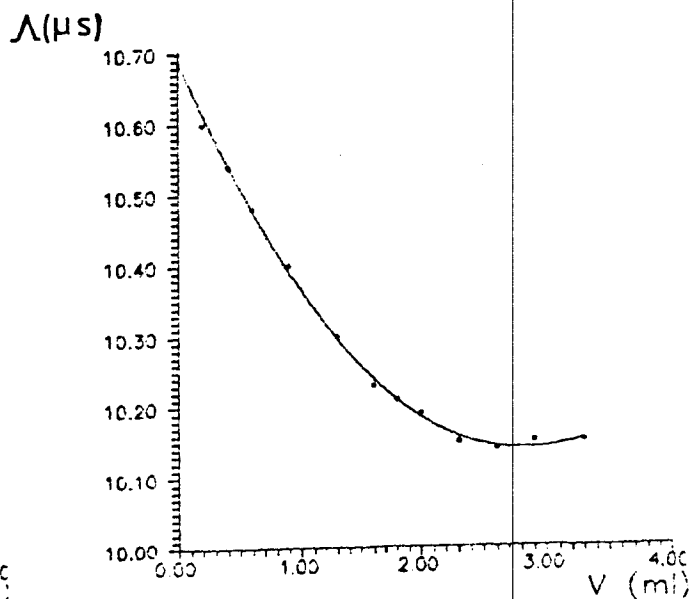


Fig 38: Titrage conductimétrique de $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ par H_2L_4

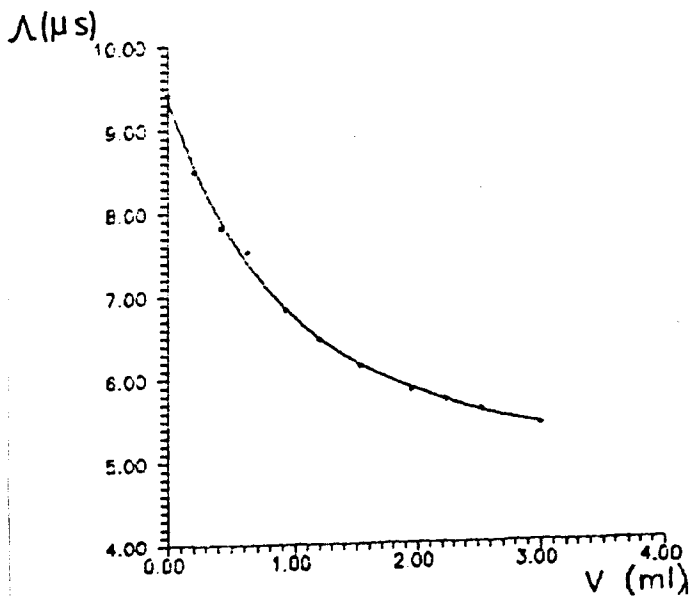


Fig 39: Titration conductimetric of $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ by the ligand H_2L_2

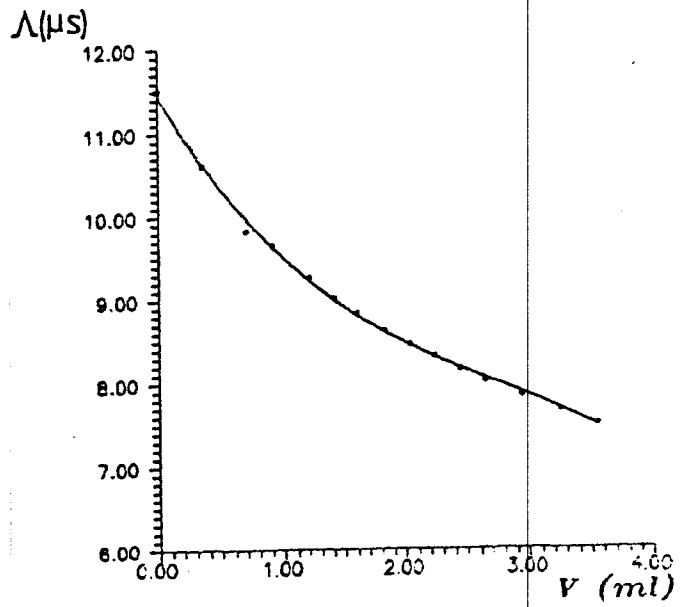


Fig 40: Titration conductimetric of $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ by H_2L_2

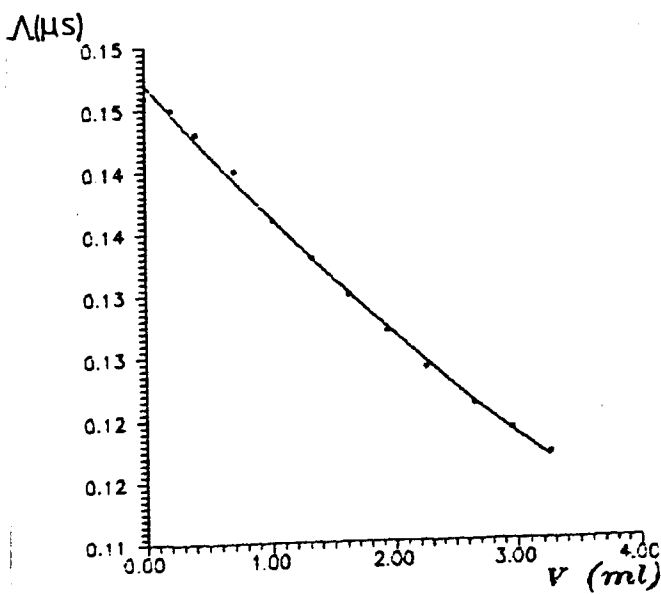


Fig 41: Titration conductimetric of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ by H_2L_2

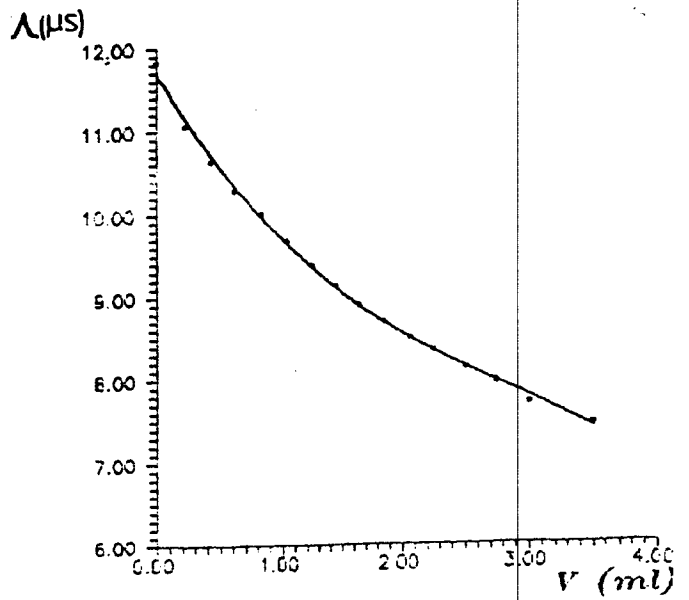


Fig 42: Titration conductimetric of $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ by H_2L_3

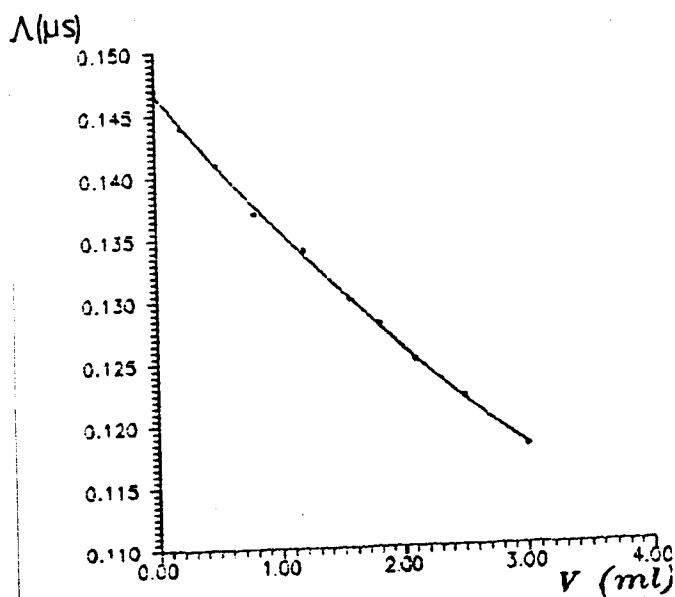


Fig 43: Titration conductimetric of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ par H_2L_3

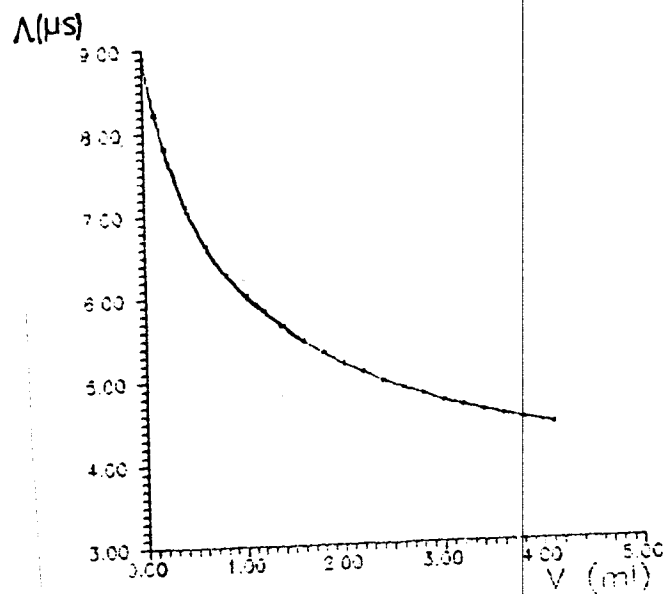


Fig 44: Titration conductimetric of $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ par H_2L_5

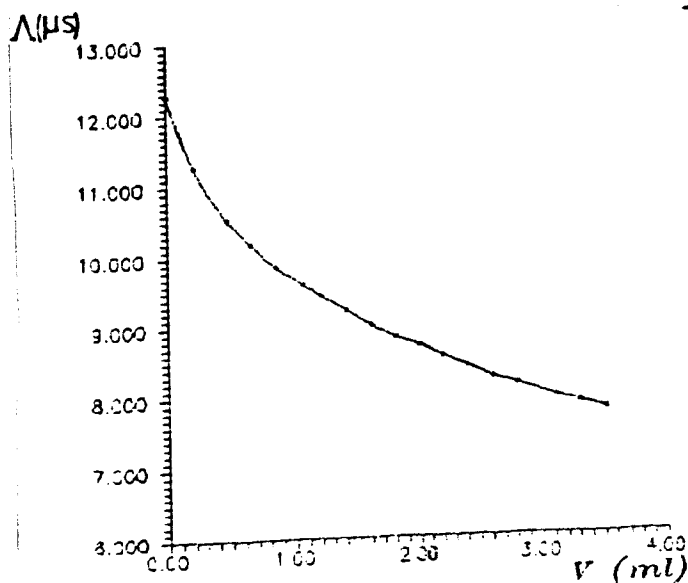


Fig 45: Titration conductimetric of $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ par H_2L_5

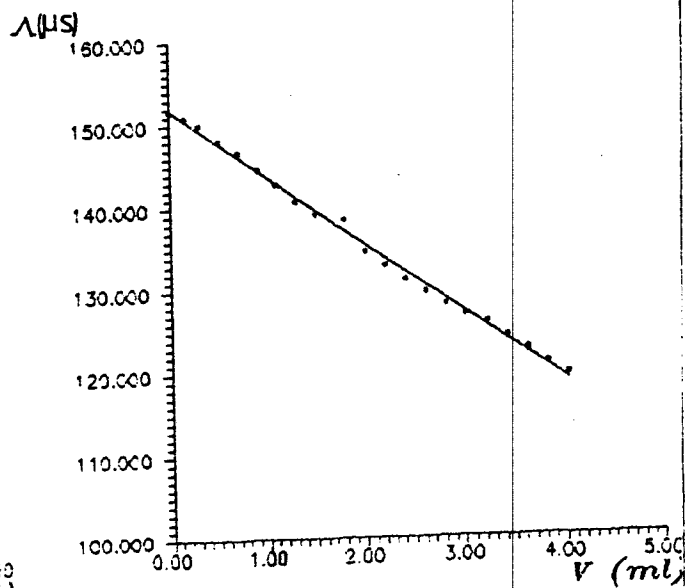


Fig 46: Titration conductimetric of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ par H_2L_5



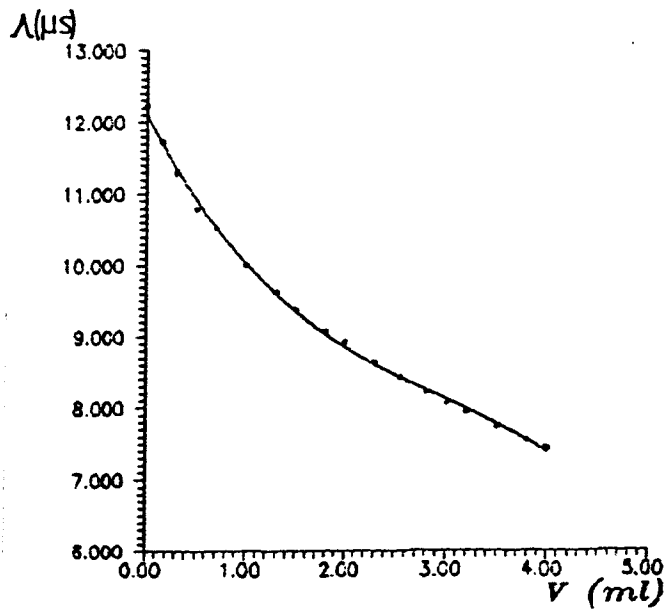


Fig 47: Titrage conductimétrique de $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ par H_2L_6 .

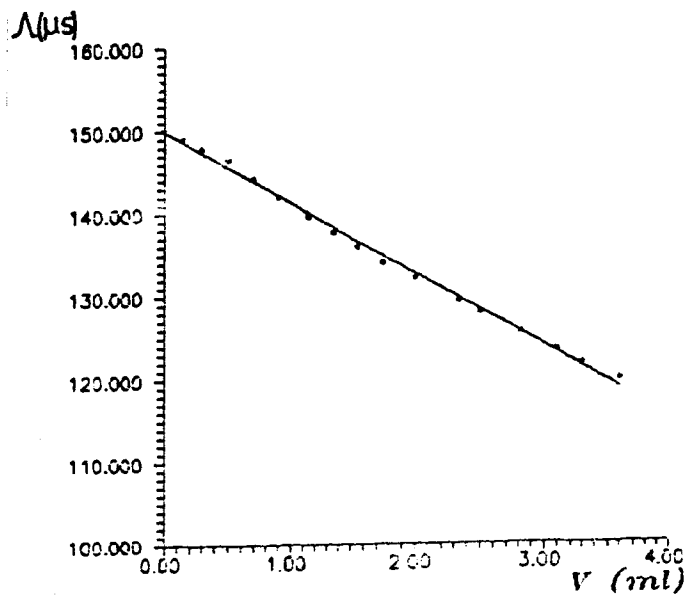


Fig 48: Titrage conductimétrique de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ par H_2L_6 .

C. ETUDE SPECTRALE DES LIGANDS LIBRES

En utilisant les méthodes spectroscopiques (IR, RMN, UV), on peut acquérir des informations très importantes sur les ligands libres. Effectivement, on peut connaître les sites actifs, les groupements fonctionnels les plus importants, aussi bien que la présence ou l'absence de la liaison hydrogène (inter ou intramoléculaire). Une étude attentive des spectres de nos composés organiques dans les solvants organiques (polaires et non polaires) ou à l'état solide, nous permet d'avoir un aperçu sur le type de liaisons qui existent et la position des groupements fonctionnels dans l'espace. Le but de ces études est d'établir un rapport entre les structures des ligands libres et celles de leurs complexes correspondants. Ceci sera discuté en détail ultérieurement.

C.1. LES SPECTRES IR ET RMN DU BENZENESULFONYLHYDRAZINE

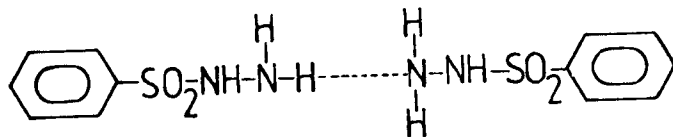
(BSH = H_2L_1)

Les attributions les plus importantes du spectre IR du BSH (H_2L_1) dans le KBr sont classées dans le tableau 12. Sur ce spectre (figure 49), on compte trois bandes fortes dans la région $3390 - 3240 \text{ cm}^{-1}$, elles sont attribuées aux vibrations $\nu_{as} \text{ NH}_2$, $\nu_s \text{ NH}_2$ et $\nu \text{ NH}$. La position des bandes de vibrations NH_2 à des nombres d'ondes plus basses que ceux cités dans la littérature²⁸⁻²⁹ pour le groupement NH_2 libre, montre que NH_2 est impliqué dans une liaison hydrogène. Les bandes observés à $1640, 1325, 1170, 560$ et 490 cm^{-1} sont dues respectivement aux vibrations $\delta \text{ NH}_2$, $\nu_s \text{ SO}_2$, $\nu_{as} \text{ SO}_2$, $\delta \text{ SO}_2(\text{scis.})$ et $\nu \text{ SO}_2(\text{wag.})$. L'apparition des bandes affectées au groupement SO_2 dans les mêmes régions que celles cités dans la littérature²⁸, indique que ce dernier ne participe pas à la liaison hydrogène. L'observation des bandes larges et faibles dans les régions $2000 - 1800$ et $2400 - 2200 \text{ cm}^{-1}$ permet de mettre en évidence la liaison hydrogène dans la même molécule (intra) ou entre différentes molécules (inter).

Le spectre RMN et BSH (figure 50) dans le d_6 - DMSO montre deux singulets, à $4,15$ et $8,35 \text{ ppm}$ par rapport au TMS avec les



proportions 2:1. Ils sont attribués respectivement aux protons du groupement NH_2 et celui de NH . On observe aussi un multiplet dans la région 7,5 - 8,0 ppm qui est dû au groupement phényle. Lorsqu'on enregistre le spectre une deuxième fois après addition de deux gouttes de D_2O au DMSO, le signal caractéristique de NH disparaît tandis que celui de NH_2 persiste (figure 51). L'apparition du signal NH à 8,35 ppm suggère la formation de la liaison hydrogène inter plutôt qu'intramoléculaire pour BSH selon le schéma suivant:



C.2. LES SPECTRES IR ET RMN DU P-TOLUENESULFONYLHYDRAZINE (PSTH = H_2L_4)

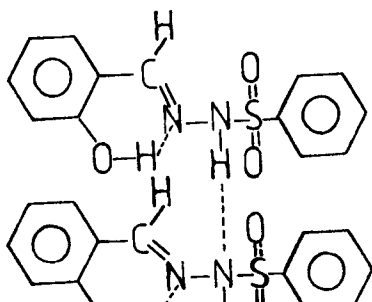
Les spectres IR (figures 52 et 53) du PTSH dans le nujol et le KBr sont plus au moins les mêmes et les attributions les plus importants sont portées dans le tableau 12. A 3390, 3250 et 3080, on observe des bandes qu'on a affecté respectivement aux vibrations ν_{asNH_2} , ν_{sNH_2} et ν_{NH} . Les bandes observées à 1635, 1325 1170, 560 et 480 cm^{-1} sont attribuables respectivement aux vibrations ν_{BNH_2} , $\nu_{\text{s SO}_2}$, $\nu_{\text{as SO}_2}$, δ_{SO_2} (scis.) et ν_{SO_2} (wag.). L'apparition des bandes larges et faibles dans les régions 1800 - 2000 et 2200 - 2400 cm^{-1} constitue une preuve de l'existence d'une liaison hydrogène intra ou intermoléculaire du type (N-H...N). Le spectre IR de H_2L_4 dans le chloroforme (figure 54) montre la disparition de la liaison hydrogène. Effectivement, l'apparition des bandes de vibrations, ν_{asNH_2} , ν_{sNH_2} , et ν_{NH} , respectivement à 3460, 3620 et 3270 cm^{-1} apporte une preuve formelle à cette disparition. Ce résultat suggère aussi, que la liaison hydrogène intermoléculaire est prédominante par rapport à la liaison hydrogène intramoléculaire. Les bandes affectés aux groupements SO_2 restent aux mêmes positions que celles reportées dans la littérature²⁸, ce qui nous permet de dire que ce dernier ne prend pas part à une liaison hydrogène.

Le spectre RMN (figure 55) du PTSH dans le d_6 - DMSO montre trois singulets; 8.3, 4.1 et 2.4 ppm par rapport au TMS et avec les proportions respectives 1:2:3. Ces signaux sont respectivement à l'origine des protons de NH, NH₂ et CH₃. A la suite d'une deutération par D₂O (figure 56), le signal dû au proton de NH disparaît tandis que les autres signaux restent sans changement. Toutes ces observations engendrent des discussions similaires pour H₂L₄ et H₂L₁.

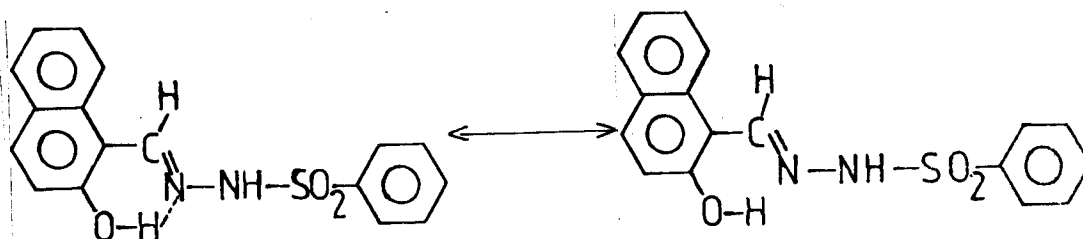
C.3. LES SPECTRES IR, RMN ET UV-VISIBLE DU BENZENSULFONYL-HYDRAZONE DE SALICYLALDEHYDE (SBSH = H₂L₂)

Le spectre IR de H₂L₂ dans KBr est présenté en figure 57. On a porté, dans le tableau 12, les attributions les plus importantes. Aucune bande affecté à NH₂ n'est observée, par contre, on observe des nouvelles bandes à 3020 et 2880 cm⁻¹, dues respectivement aux vibrations ν_{as} OH (libre) et ν_s OH (liaison hydrogène = L.H.). L'existence de ces deux bandes à des nombres d'ondes plus basses que la formule indique la présence d'une liaison hydrogène (L.H.) intramoléculaire du type (O-H...N)³⁰. Aussi, de nouvelles bandes apparaissent à 1620, 1440 et 1270 cm⁻¹, attribuée respectivement aux vibrations, $\nu(C=N)$, $\nu(C-O)$ et δOH . Toutes ces bandes étaient absentes dans le cas de H₂L₁ et H₂L₄, leurs apparitions pour H₂L₂ confirme la réaction de condensation. La bande de vibration de NH est située à 3160 cm⁻¹, les différentes bandes caractéristiques du groupement SO₂ apparaissent à 1320, 1160, 590 et 495 cm⁻¹ (tableau 12).

Le spectre RMN (figure 58) montre deux singulets dûs aux protons de groupements OH et NH, qui résonnent respectivement à 11.5 et 10,2 ppm par rapport au TMS avec des proportions 1:1. Après deutération par 2 gouttes de D₂O (figure 59), ces deux signaux disparaissent. La position de ces deux signaux suggère que le groupement OH et NH sont entraînés dans des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaire qui sont schématisées comme suit:



aux transitions³¹ $n \rightarrow \pi^*(\text{SO}_2)$, $n \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})$, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{SO}_2)$ et $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})$ et $\pi \rightarrow \pi^*(\text{naphtyle})$. Les transitions $n \rightarrow \pi^*$ sont déplacées vers la région rouge alors que les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ sont déplacées vers la région du bleu. Les décalages vers la région du rouge par rapport à ceux observés dans la figure 60 sont dûs principalement à la grande conjugaison dans le cas du groupement naphtyle. Le spectre UV de HNBSH (figure. 65) dans un solvant non polaire (CHCl_3) montre la multiplicité de ces bandes, qui seront observées à 460, 454, 430, 418, 374, 360, 322, 312, 258 et 242 nm. Cette multiplicité est expliquée par le fait que HNBSH existe comme un mélange de deux formes; en forme libre, et en forme ayant une liaison hydrogène:



C.5. LES SPECTRES IR, RMN ET UV-VISIBLE DU P-TOLUENESULFONYL-HYDRAZONE DU SALICYLALDEHYDE (SPTSH = H_2L_5)

Le spectre IR de H_2L_5 (figure 66) dans le KBr montre une bande forte à 3200 cm^{-1} et un épaulement faible à 3420 cm^{-1} qui sont dûs respectivement aux vibrations ν_{NH} et ν_{SOH} . La bande observée à 2920 cm^{-1} , qui est due à la vibration ν_{SOH} indique la présence d'une liaison hydrogène forte du type $(\text{O}-\text{H} \dots \text{N})$ ³⁰. Aussi, l'apparition de bandes larges et faibles dans les régions $1800 - 2000$ et $2200 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ met en évidence cette liaison hydrogène. On attribue les bandes situées à 1330, 1170, 560 et 500 cm^{-1} , respectivement aux vibrations²⁸ ν_{SSO_2} , ν_{asSO_2} , δSO_2 et νSO_2 (tableau 12). Les bandes situées à 1610, 1420, 1260 cm^{-1} sont dues respectivement aux vibrations $\nu_{\text{C}=\text{N}}$, $\nu_{\text{C}-\text{O}}$, et δOH .

Le spectre RMN (figure 67) du SPTSH dans le d_6 - DMSO compte trois singulets dûs aux protons des groupements CH_3 , NH et OH. Ces protons résonnent respectivement à 2.4, 10.2 et 11.5 ppm par rapport au TMS avec des proportions 3:1:1. Les deux derniers signaux disparaissent à la suite d'une deutération par D_2O (figure 68).

Le spectre UV (figure 69) de H_2L_5 dans l'acétone présente cinq bandes; 308, 340, 380, 412 et 430 nm, dues respectivement aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ (phényle), $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N), $\pi \rightarrow \pi^*$ (SO₂) et $n \rightarrow \pi^*$ (C=N) et $n \rightarrow \pi^*$ (SO₂). Lorsqu'on enregistre le spectre de H_2L_5 dans le chloroforme (figure 70) chacune des bandes précédentes se multiplie en deux, elles sont observées à 240, 260, 280, 290, 320, 330, 384, 408, 432 et 446 nm. Ce phénomène indique que le H_2L_5 existe sous une forme libre et sous une forme ayant une liaison hydrogène. Aussi, ces résultats (dissolution de H_2L_5 dans CHCl₃) montrent que les bandes dues aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ subissent un déplacement vers la région du bleu tandis que celles dues aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ vers la région du rouge.

C.6. LES SPECTRES IR, RMN ET UV-VISIBLE DU P-TOLUENESULFONYL-HYDRAZONE DE L'HYDROXY-2,NATPHTALDEHYDE (HNBSH = H_2L_6)

Le spectre IR (figure 71) de HNBSH dans le KBr montre des bandes à 3460, 3200 et 3040 cm⁻¹ qui sont respectivement à l'origine des vibrations ν_{asOH} (libre), ν_{NH} et ν_{SOH} (L.H.). Aussi, les bandes attribuées à ν_{sSO_2} , ν_{asSO_2} , δ_{SO_2} et ν_{SO_2} apparaissent à 1330, 1170, 560 et 495 cm⁻¹. Les bandes caractéristiques à $\nu_{C=N}$, ν_{C-O} et δ_{OH} se situent respectivement à 1625, 1430 et 1240 cm⁻¹.

Le spectre RMN de H_2L_6 dans le d₆- DMSO (figure 72) montre trois singulets dûs aux protons des groupements CH₃, OH et NH, qui résonnent respectivement à 2.4, 11.1 et 11.5 ppm par rapport au TMS avec des protons 3:1:1. Les deux derniers signaux (OH et NH) disparaissent à la suite d'une deutération par D₂O (figure 73).

Le spectre UV de H_2L_6 (figure 74) dans l'acétone compte cinq bandes; 328, 360, 380, 438 et 450 nm, attribuées respectivement aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ (naphtyle), $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N), $\pi \rightarrow \pi^*$ (SO₂) et $n \rightarrow \pi^*$ (C=N) et $n \rightarrow \pi^*$ (SO₂). Il y a déplacement de ces bandes lorsqu'on dissout H_2L_6 dans le chloroforme (figure 75). Aussi, ces résultats indiquent que H_2L_6 existe en deux formes: en forme libre et en forme ayant la liaison hydrogène.

**TABIEAU 12: LES PLUS IMPORTANTES ATTRIBUTIONS DANS
LES SPECTRES (IR, RMN, UV) DES LIGANDS**

Ligand	Bandes des spectres IR (cm ⁻¹)														Signaux RMN (ppm)	Bandes UV (nm)
	ν_{OH}	ν_{NH_2}	ν_{SNH_2}	ν_{NH}	δ_{NH_2}	$\nu_{C=N}$	ν_{C-O}	δ_{OH}	ν_{SSO_2}	ν_{ASSO_2}	δ_{SO_2}	ν_{SO_2}				
H ₂ L ₁ =BSH	-	3390	3320	3240	1640	-	-	-	1325	1170	560	490	4.15 (NH ₂) 8.35 (NH)	/		
H ₂ L ₂ =SBSH	3020 (libre) 2880 (L.H)	-	-	3160	-	1620	1440	1276	1320	1160	590	495	10,2 (NH) 11.5 (OH)	438, 370 330, 304		
H ₂ L ₃ =HNBSH	3030 (libre) 2880 (L.H)	-	-	3180	-	1630	1430	1240	1325	1170	590	550	11.1 (NH) 11.6 (OH)	450, 418, 376, 360, 330.		
H ₂ L ₄ =PTS _H		3390	3250	3080	1635	-	-	-	1325	1170	560	480	2.4 (CH ₃) 4.1 (NH ₂) 8.3 (NH)	/		
H ₂ L ₅ =SPTS _H	3420 (libre) 2920 (L.H)	-	-	3200	-	1610	1420	1260	1330	1170	560	500	2.4 (CH ₃) 10.2 (NH) 11.5 (OH)	430, 412 340, 380 308		
H ₂ L ₆ =HNPTS _H	3460 (libre) 3040 (L.H)	-	-	3200	-	1625	1430	1240	1330	1170	560	495	2.4 (CH ₃) 11.1 (NH) 11.5 (OH)	450, 438 380, 360 328		

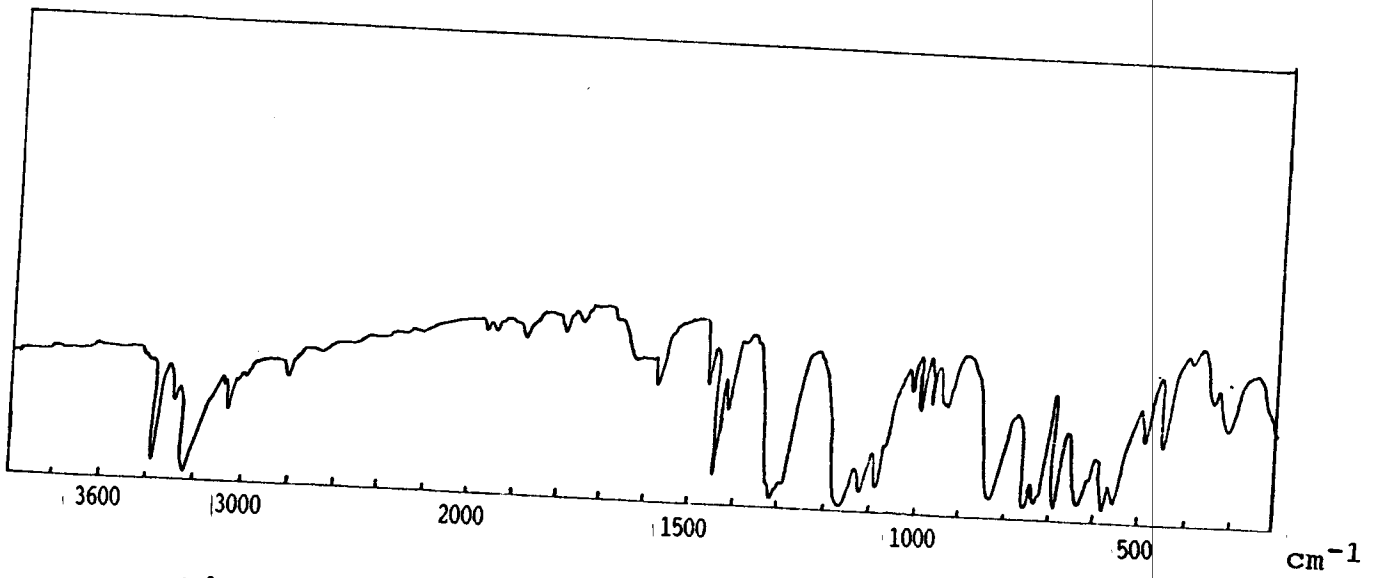


Fig 49: Spectre IR du ligand BSH dans le KBr.

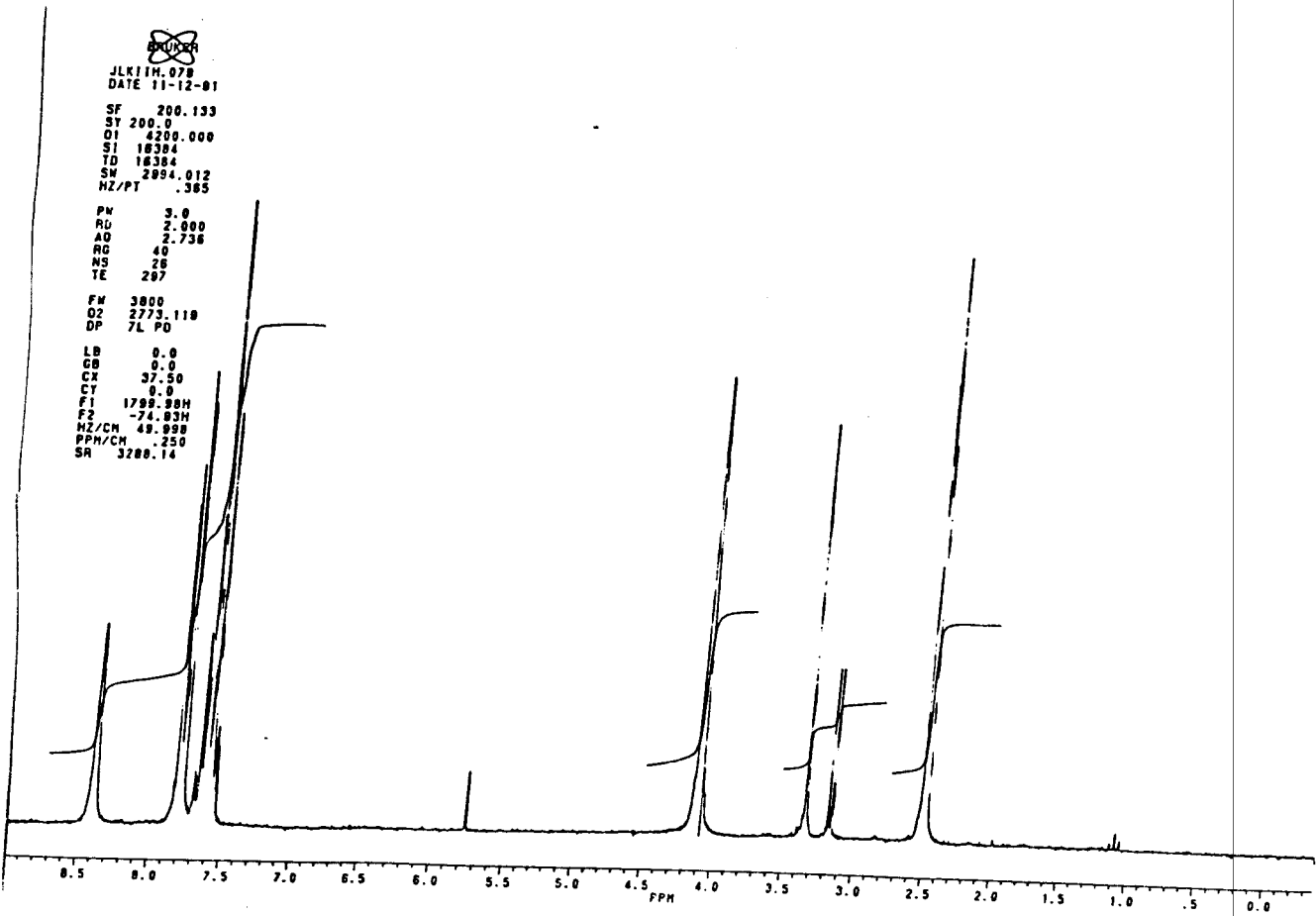
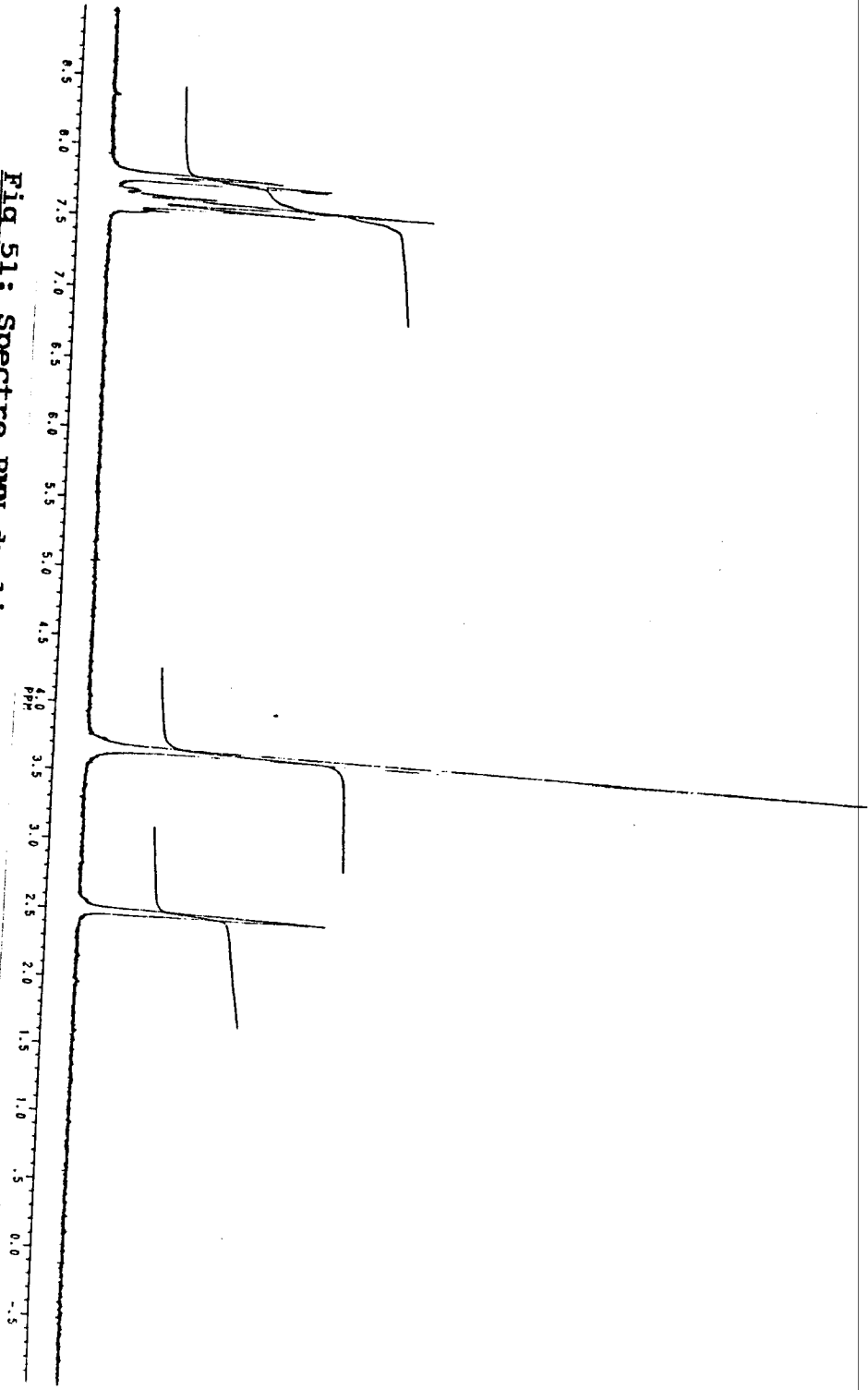


Fig 50: Spectre RMN du ligand BSH dans le DMSO-D₆.



Fig 51: Spectre RMN du ligand BSH dans le DMSO-D₆ + D₂O.



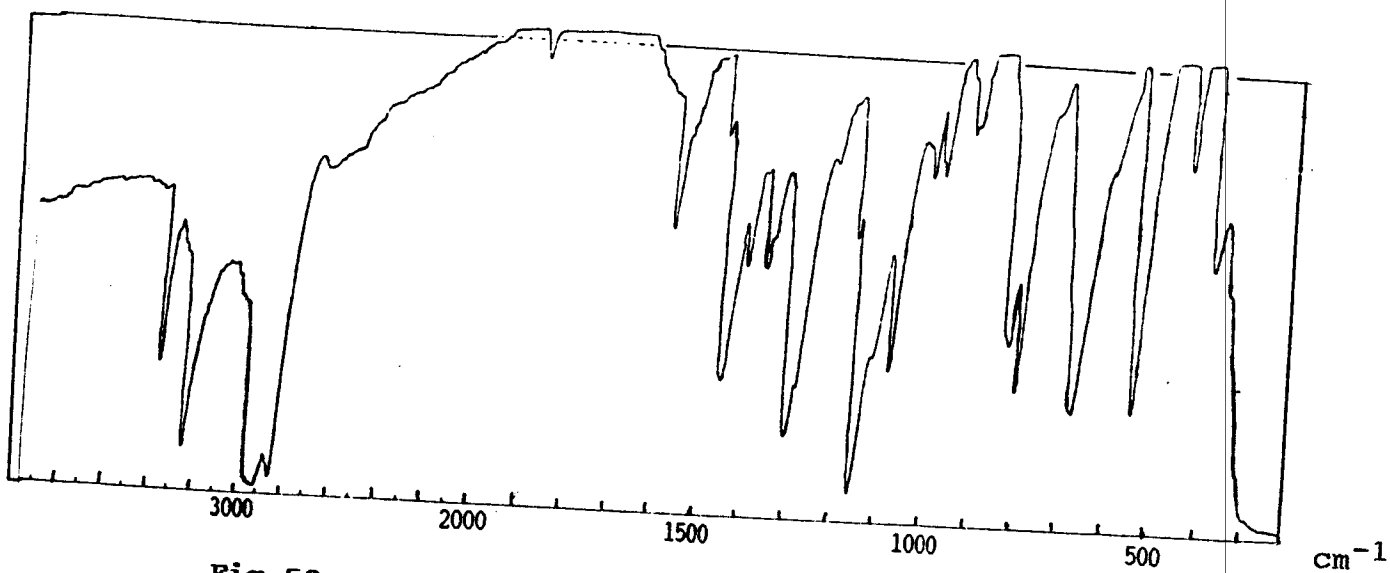


Fig 52: Spectre IR du ligand PTSH dans le nujol.

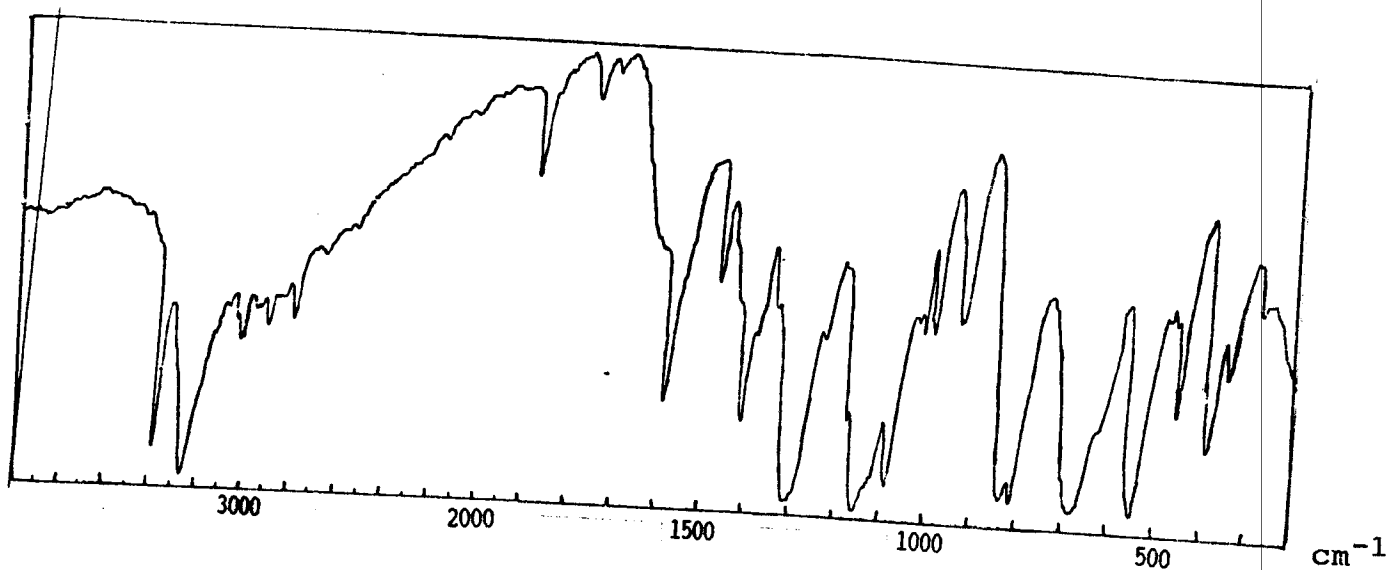


Fig 53: Spectre IR du ligand PTSH dans le KBr.

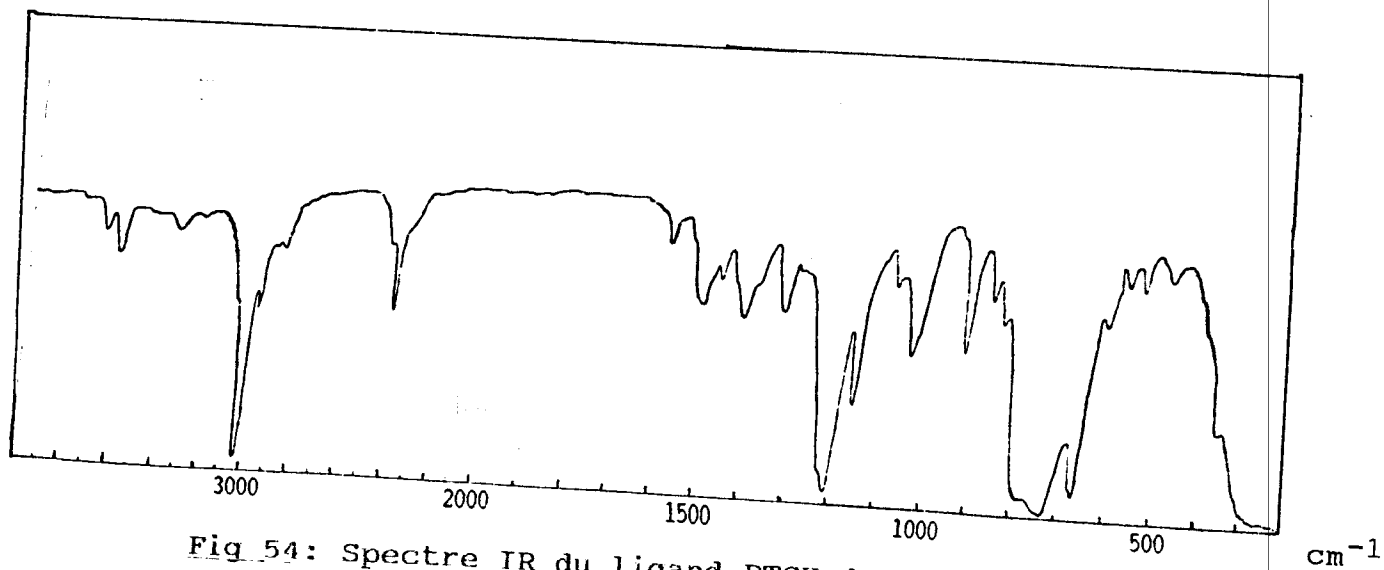
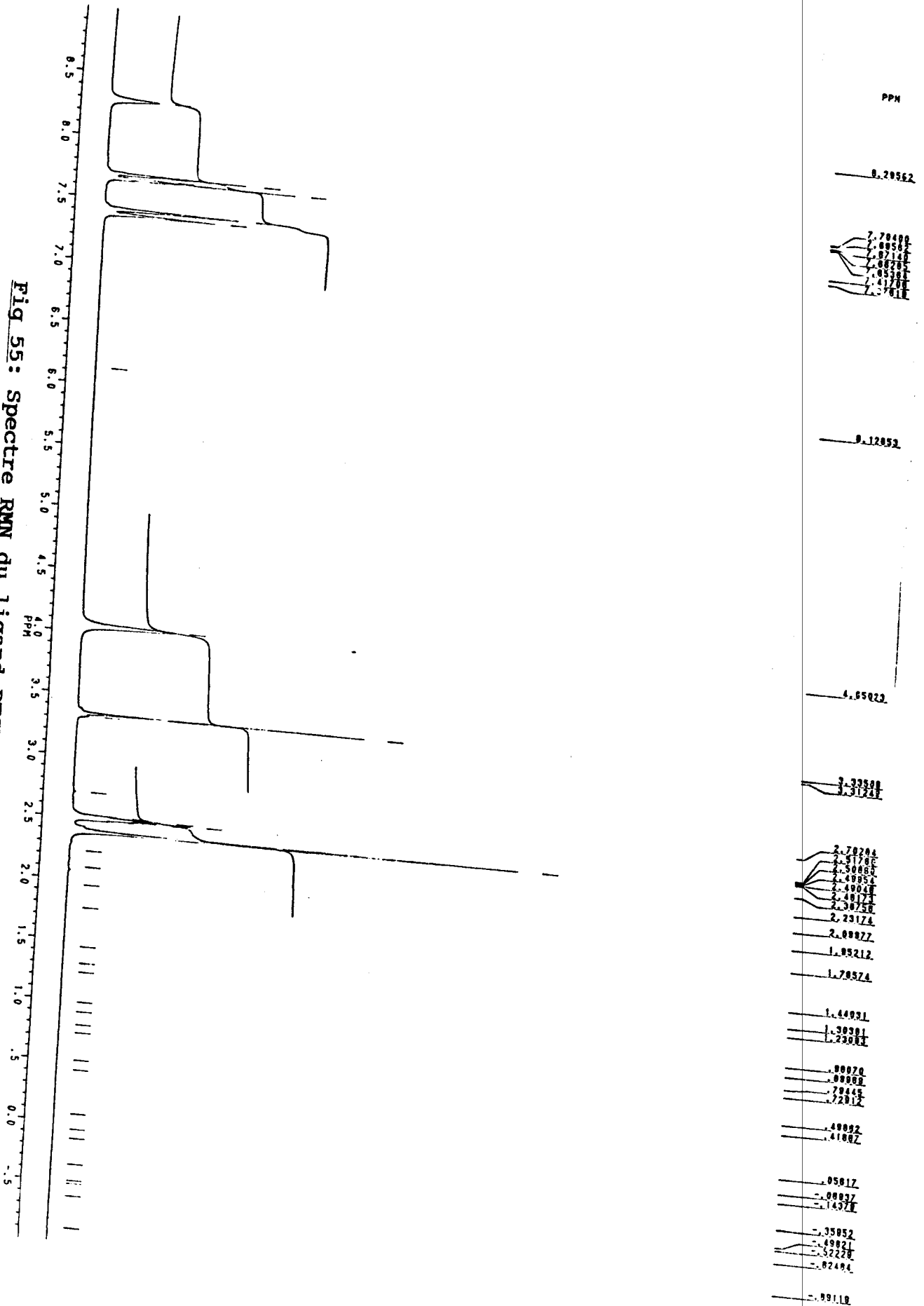


Fig 54: Spectre IR du ligand PTSH dans le CHCl_3 .



Fig 55: Spectre RMN du ligand PTSH dans le DMSO-D₆.



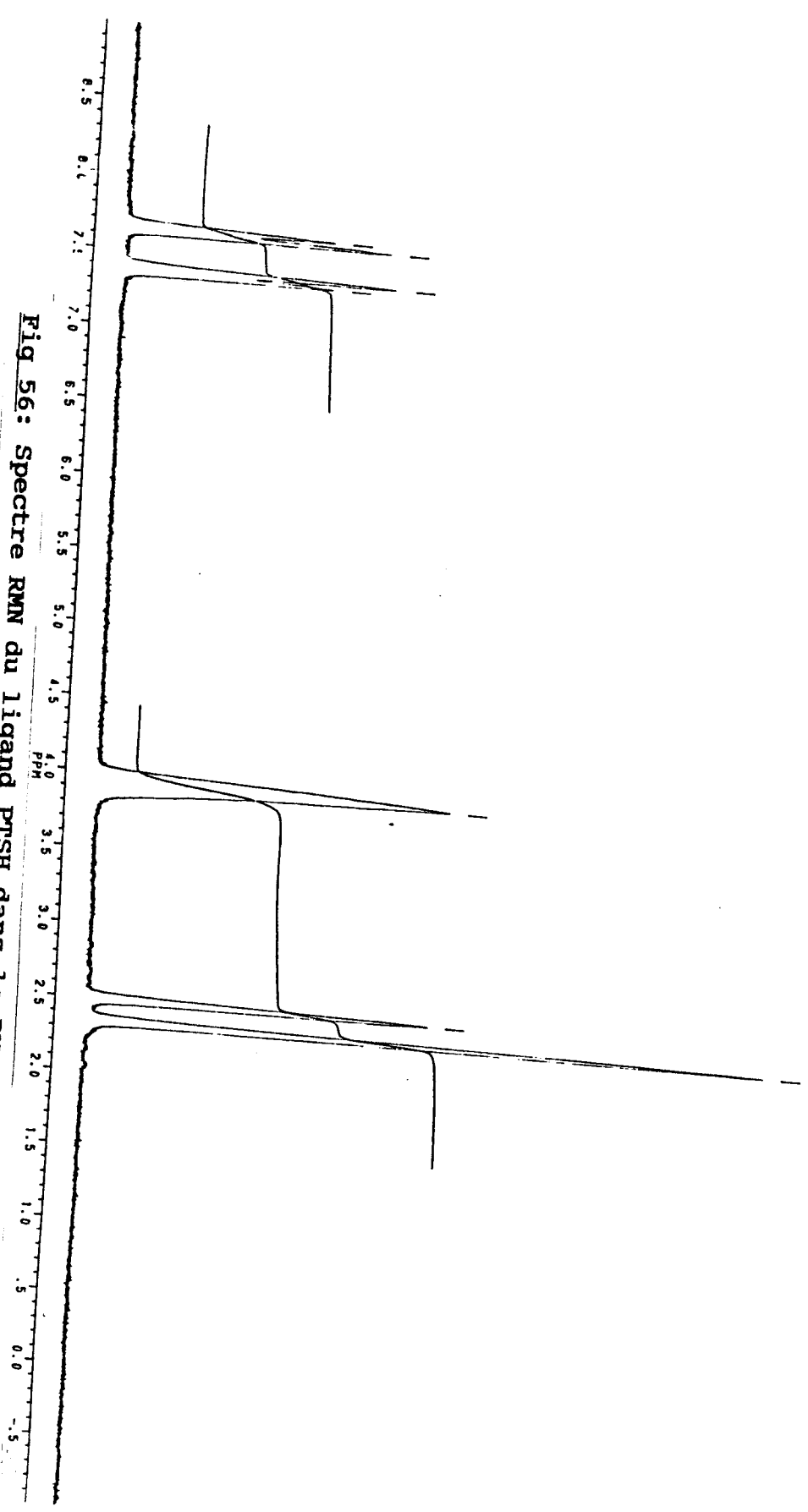
PPM

7.87381
7.83377
7.38873
7.38878

2.92385

2.48982
2.35812

Fig 56: Spectre RMN du ligand PISH dans le DMSO-D₆+ D₂O.



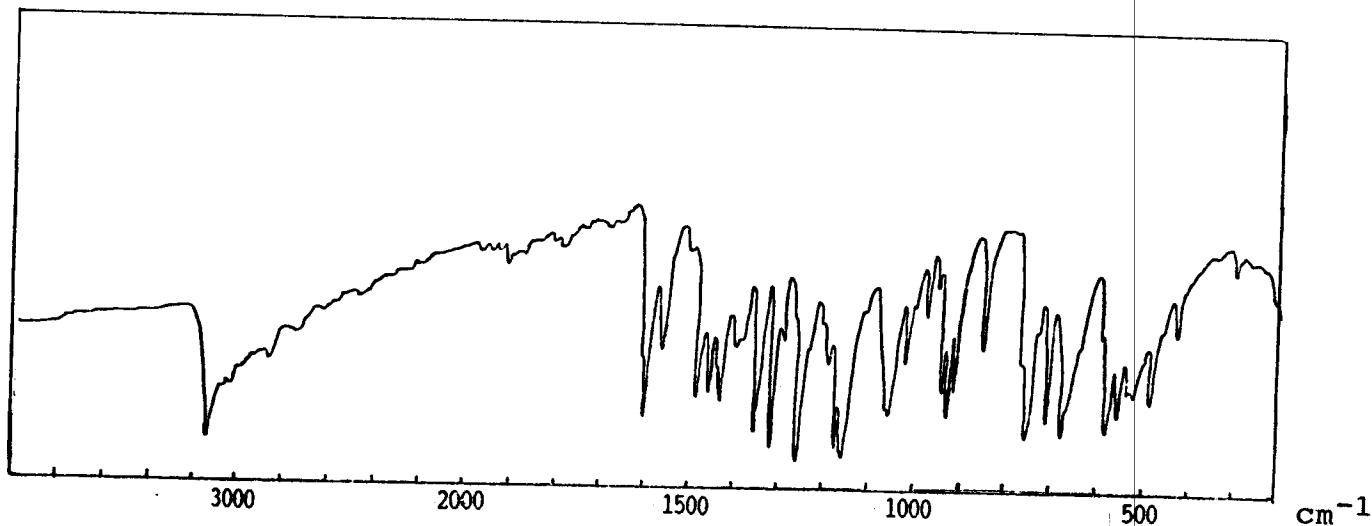


Fig 57: Spectre IR du ligand SBSH dans le KBr.

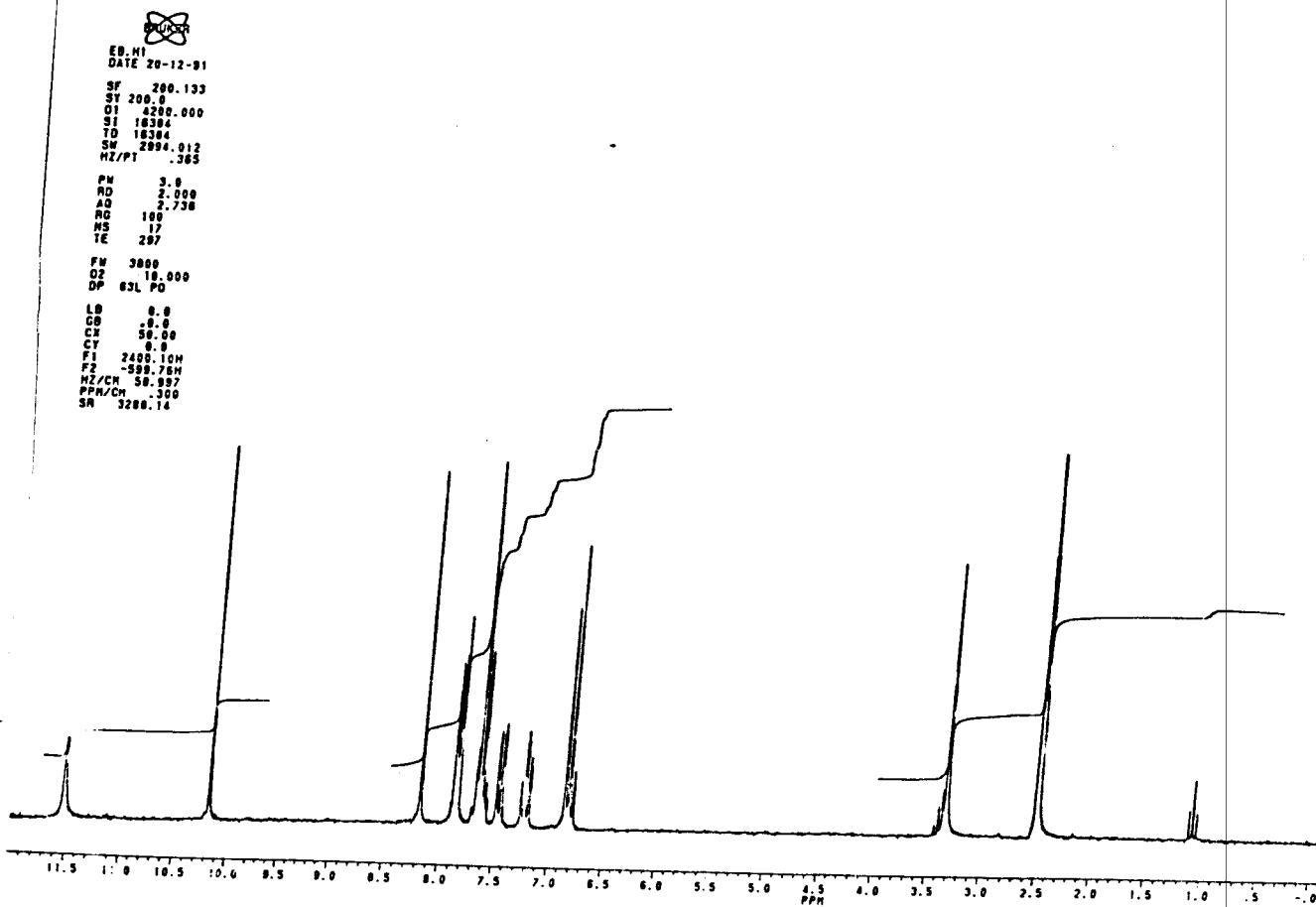


Fig 58: Spectre RMN du ligand SBSH dans le DMSO-D₆.



EG M1
DATE 20-12-91

SF 200.133
SY 200.0
O1 4200.000
S1 16984
TD 16984
SW 2894.012
HZ/PT .365
PM 3.0
RD 2.000
AD 2.736
RC 106
NS 257
TE 287
FM 3800
D2 10.000
DP 63L PD
LB * 0.0
GB 0.0
CX 40.00
CY 0.0
F1 1799.88H
F2/CH -189.93H
HZ/CH 48.998
PPM/CH .250
SR 328.14

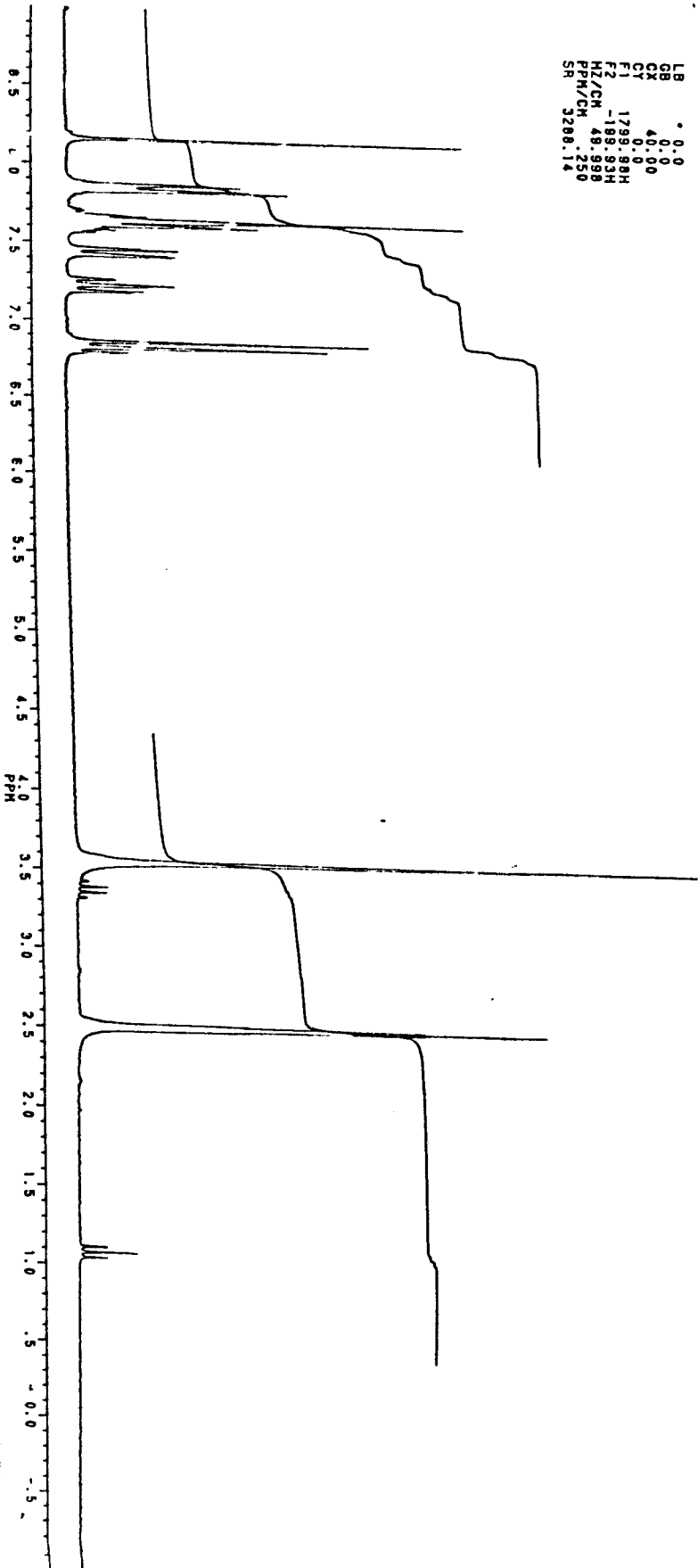


Fig 59: Spectre RMN du ligand SBSH dans le DMSO-D₆ + D₂O.

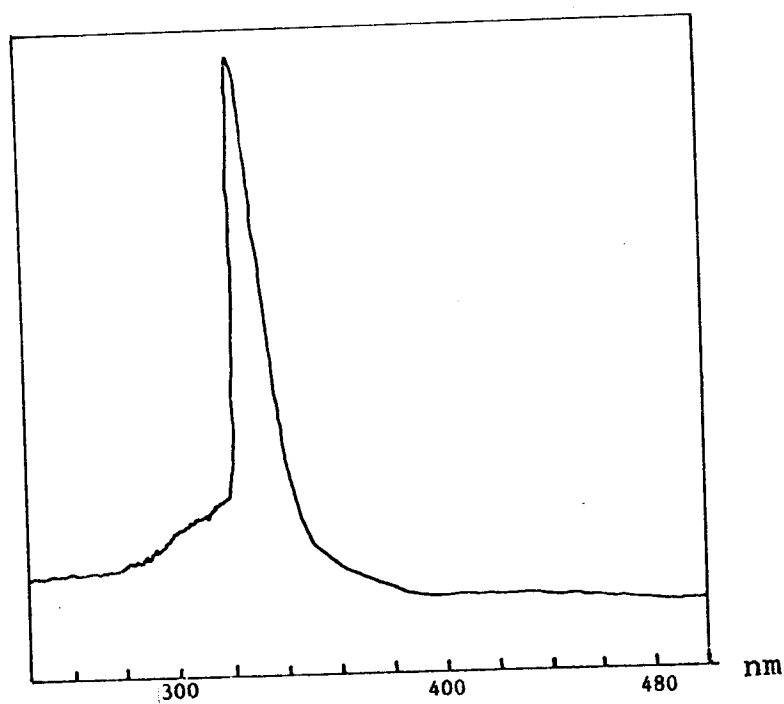


Fig 60: Spectre UV du ligand SBSH dans l'acétone.

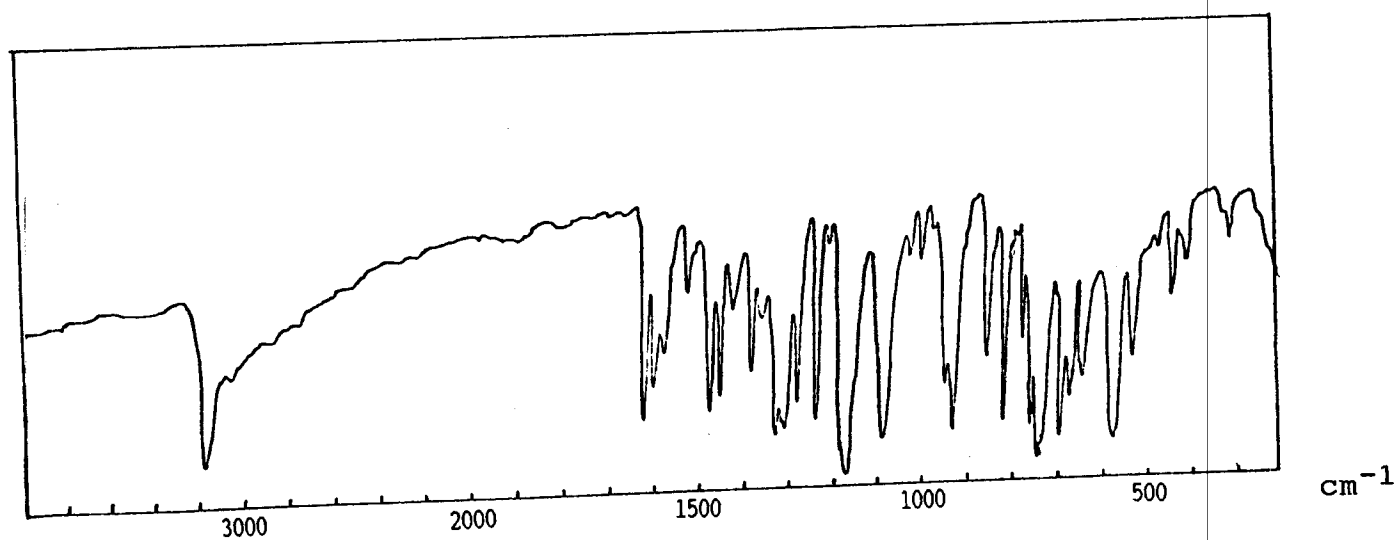


Fig 61: Spectre IR du ligand HNBSH dans le KBr.

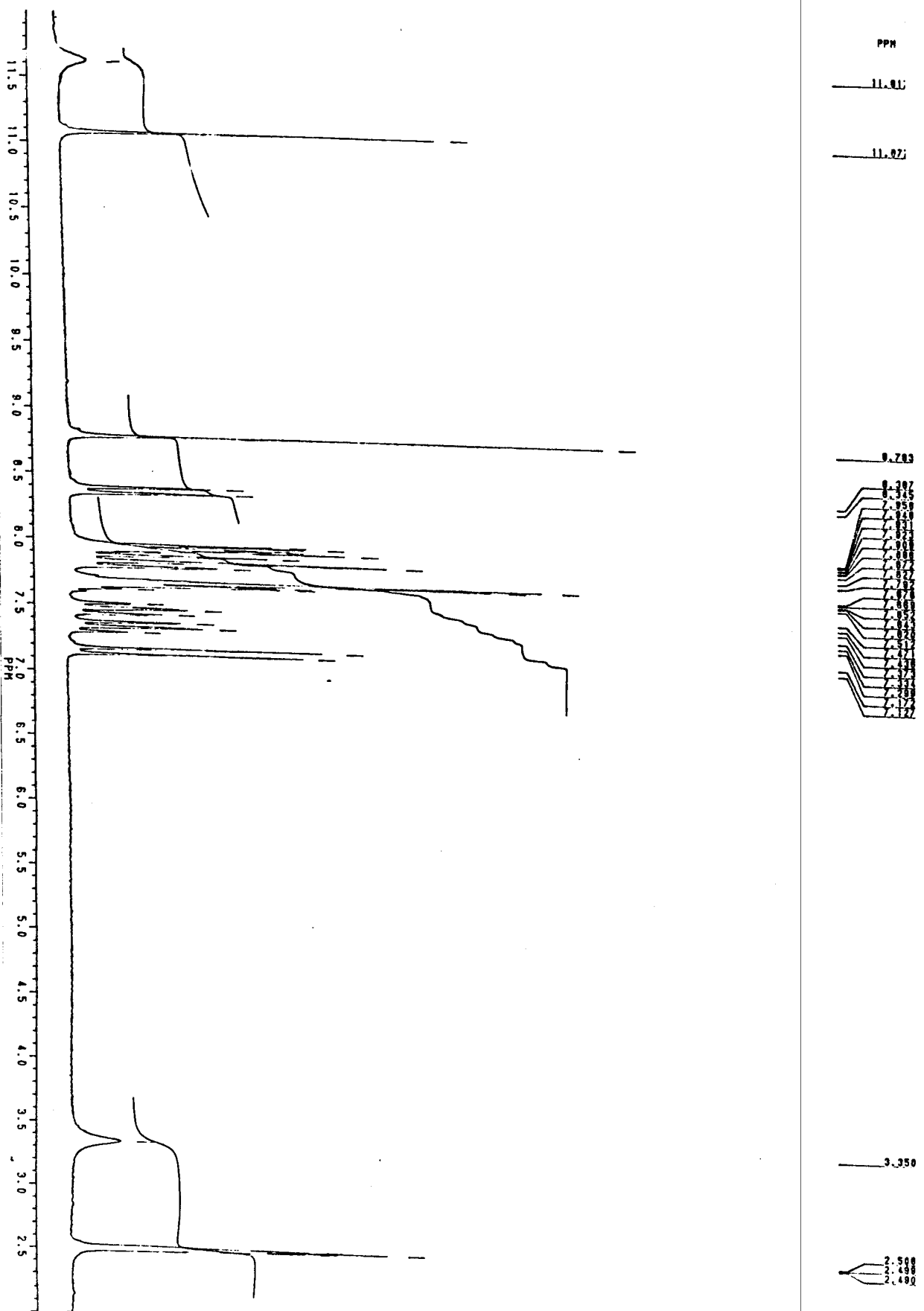
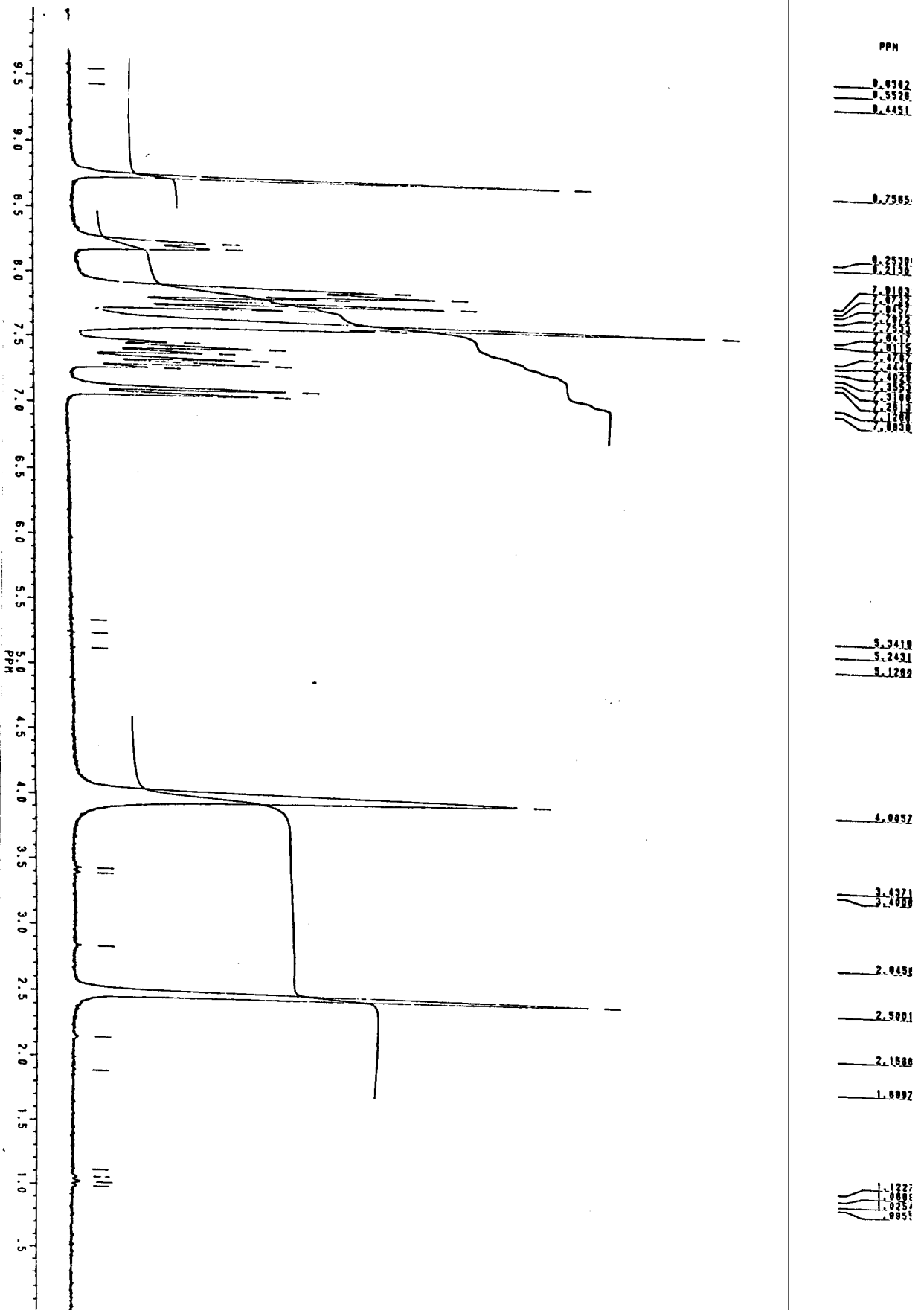


Fig 62: Spectre RMN du ligand HNBSH dans le DMSO-D₆.

Fig 63: Spectre RMN du ligand HNBSH dans le DMSO-D₆+ D₂O.



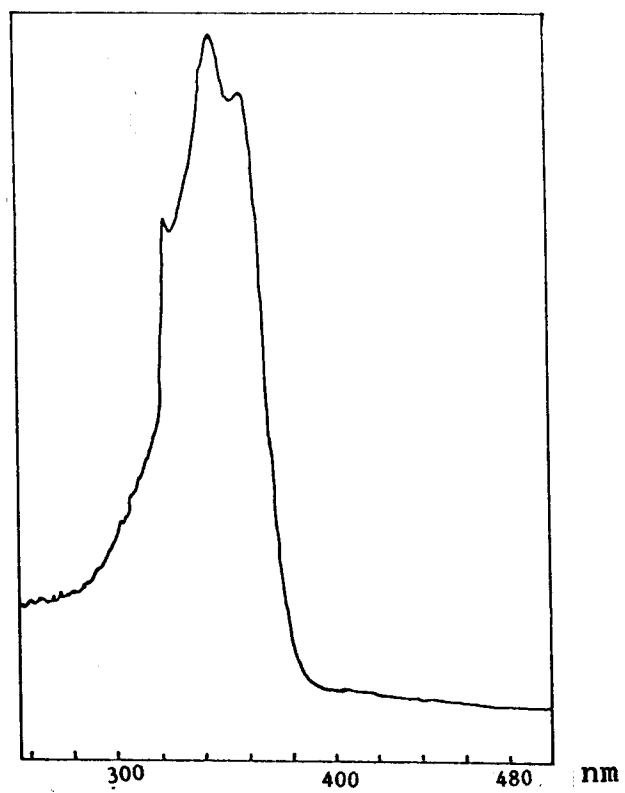


Fig 64: Spectre UV du ligand HNBSH dans l'acétone.

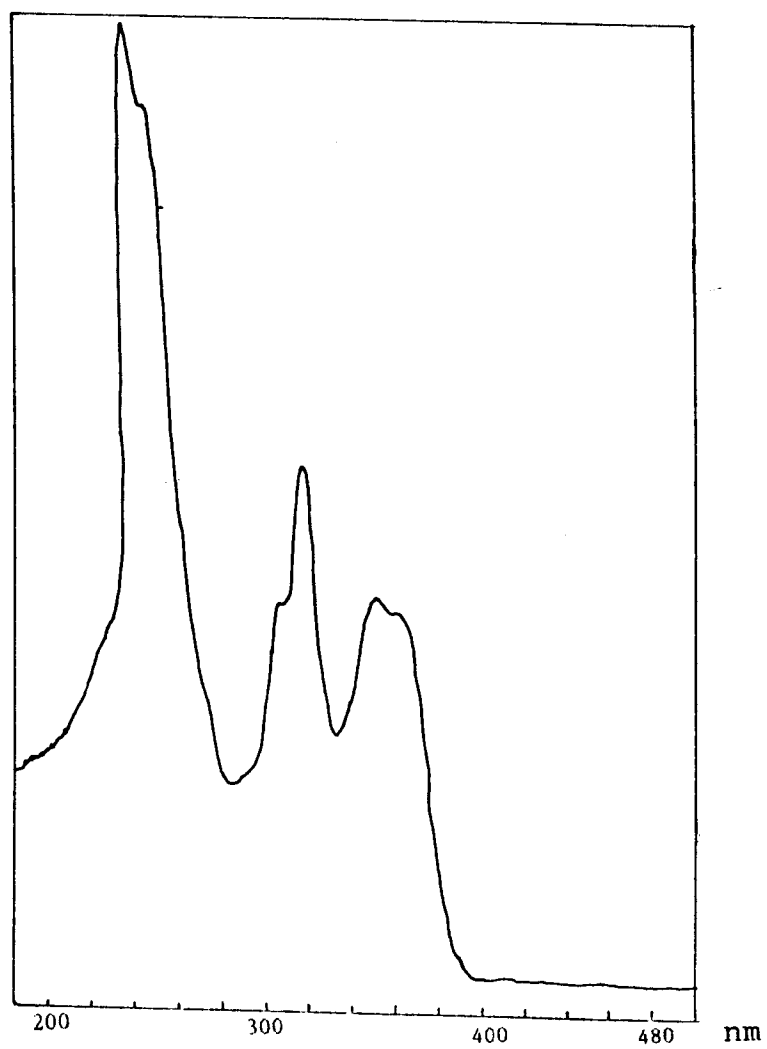
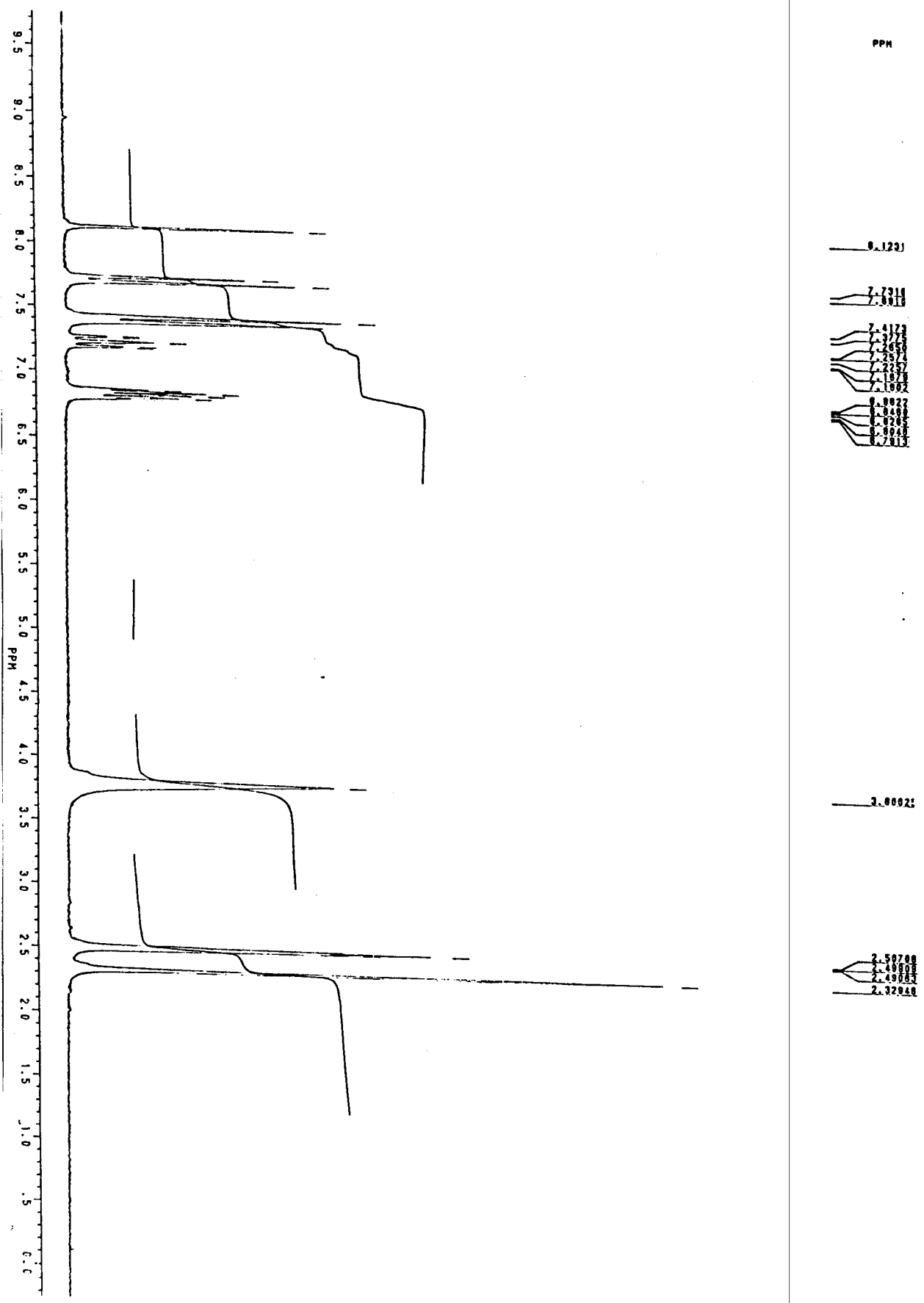


Fig 65: Spectre UV du ligand HNBSH dans le CHCl_3 .



Fig 68: Spectre RMN du ligand SPTSH dans le DMSO-D₆+ D₂O.



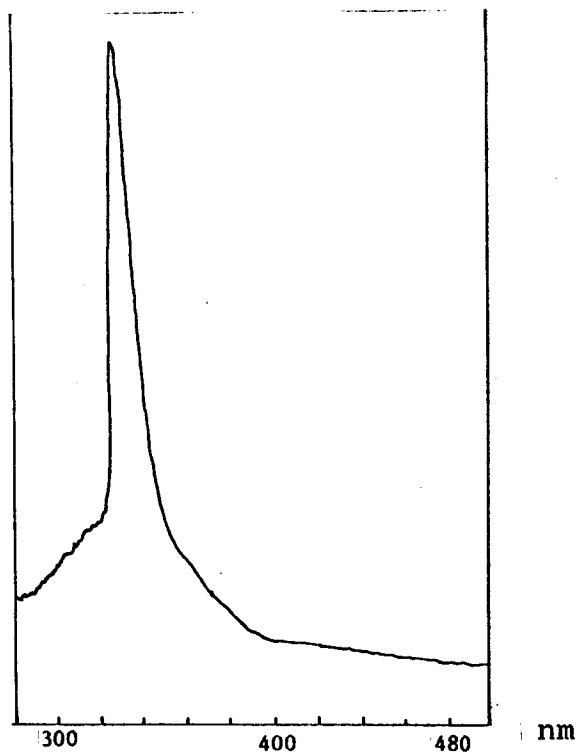


Fig 69: Spectre UV du ligand SPTSH dans l'acétone.

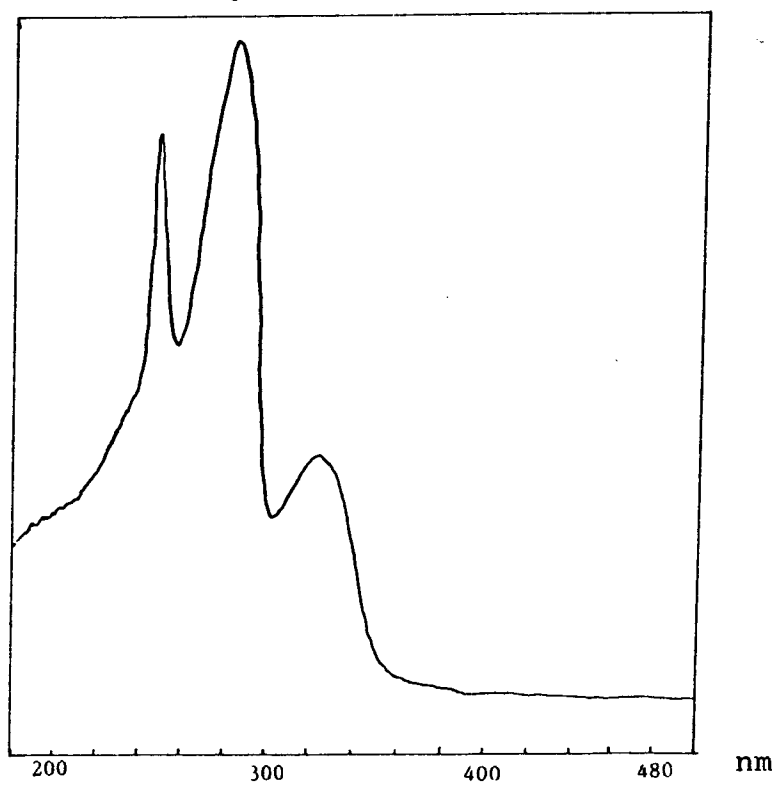


Fig 70: Spectre UV du ligand SPTSH dans le CHCl_3 .

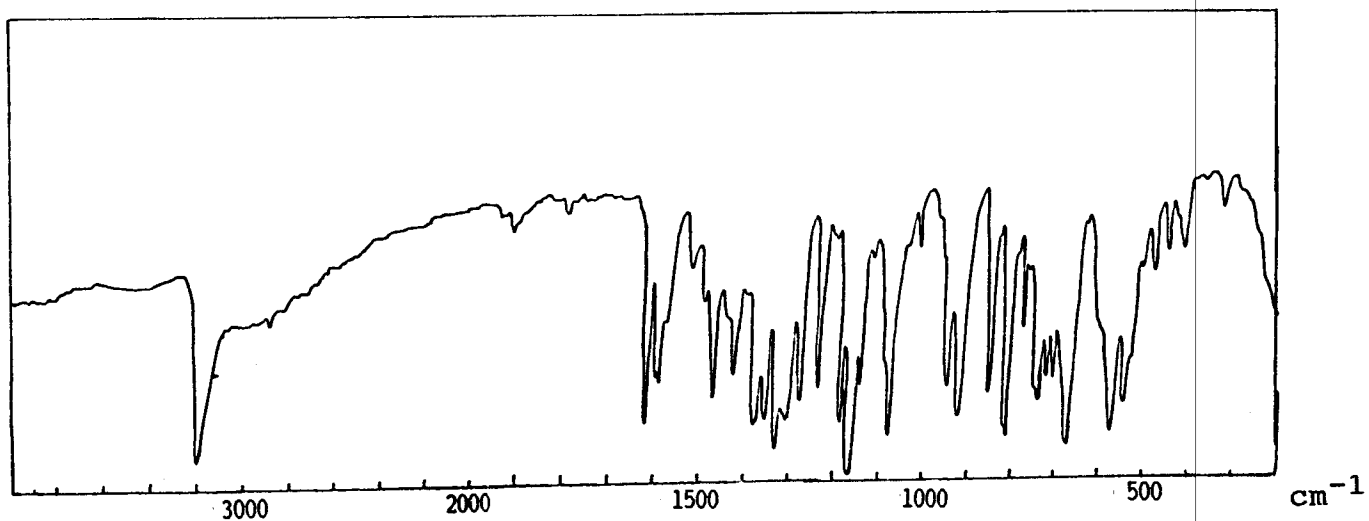


Fig 71: Spectre IR du ligand HNPTSH dans le KBr.

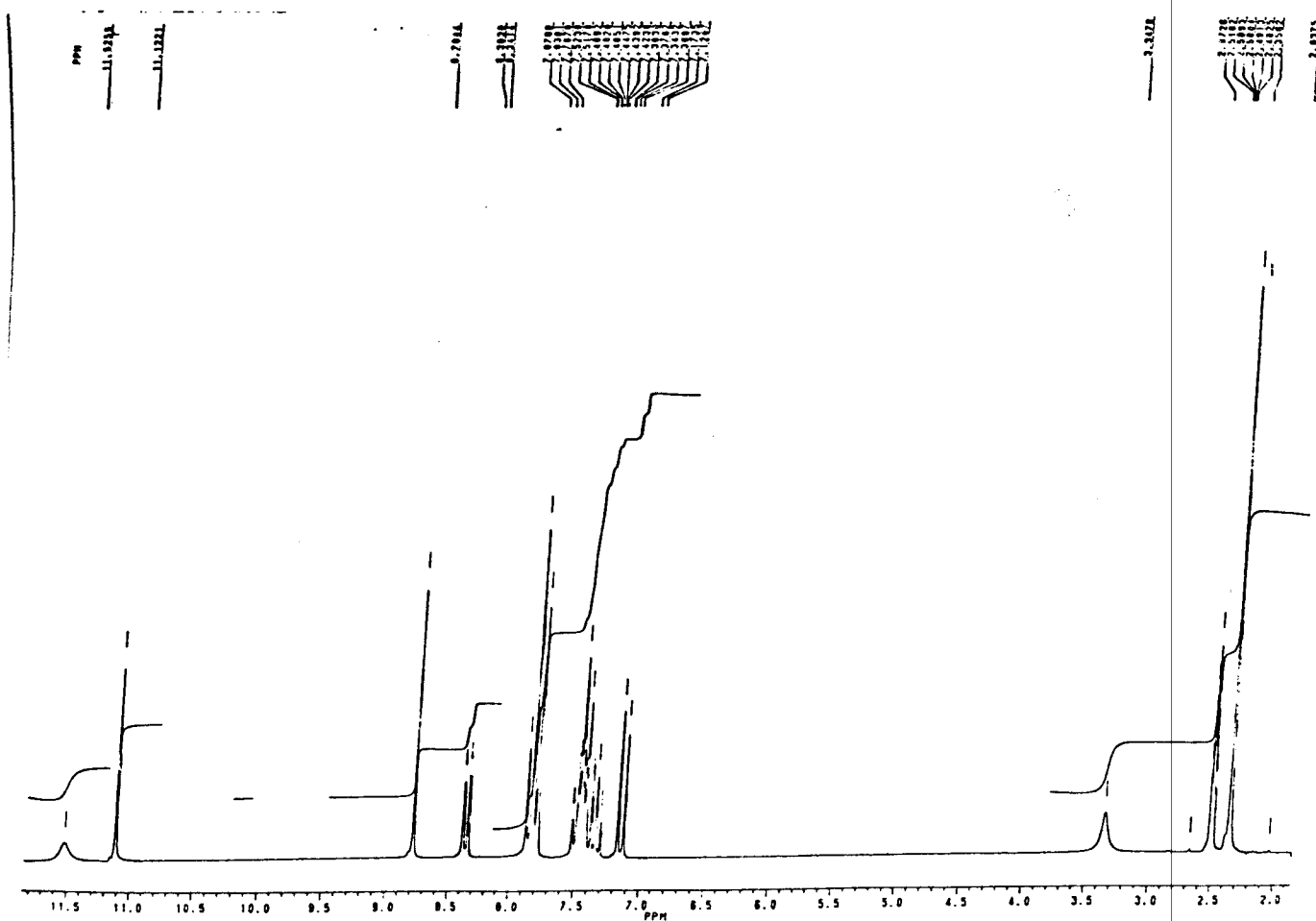


Fig 72: Spectre RMN du ligand HNPTSH dans le DMSO-D₆.

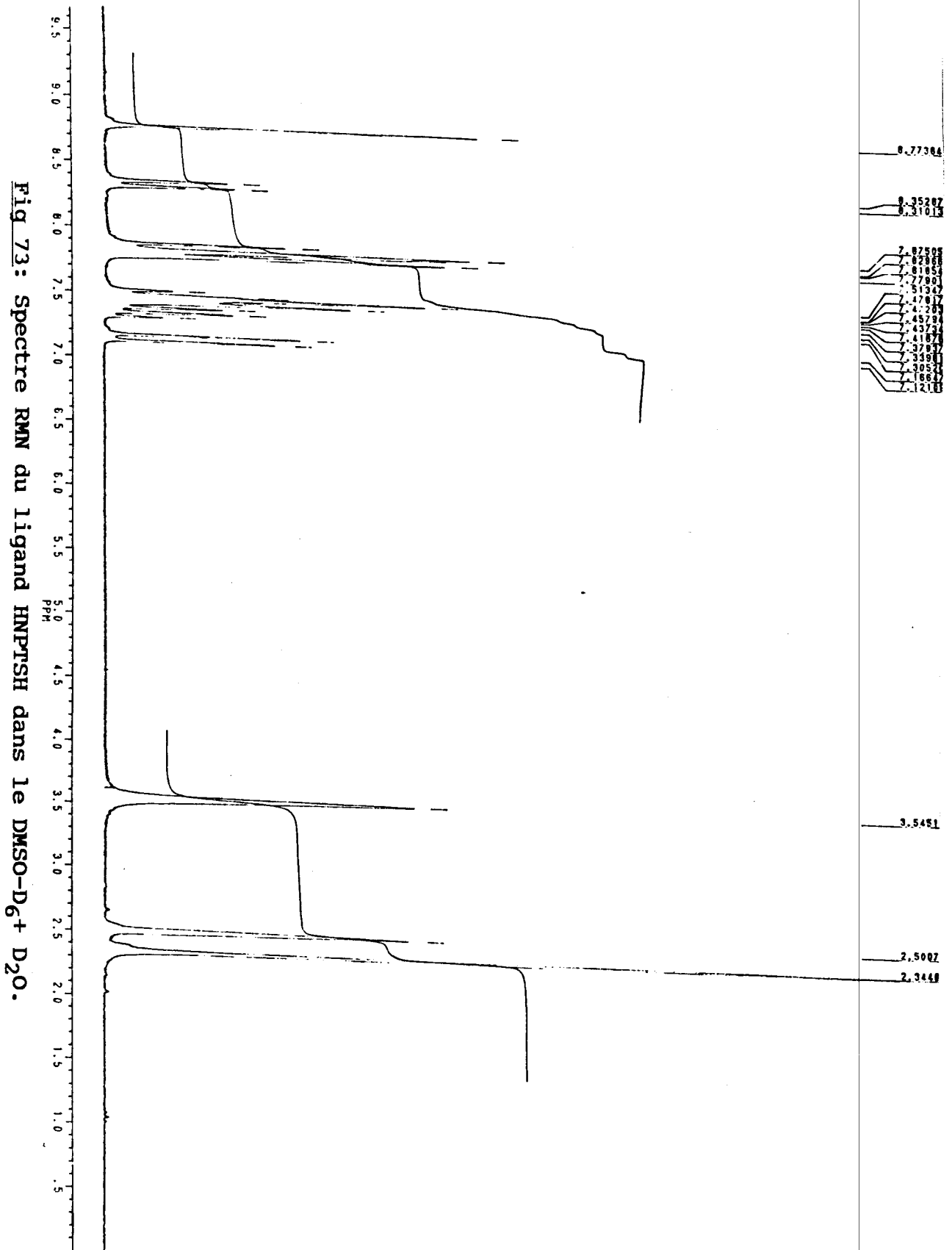


Fig 73: Spectre RMN du ligand HNP7SH dans le DMSO-D₆+ D₂O.

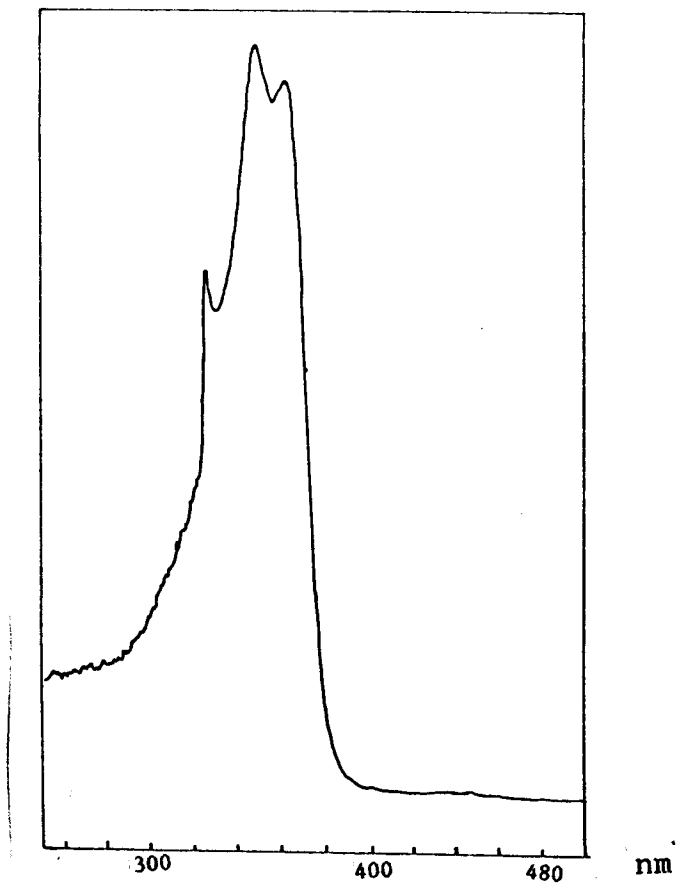


Fig 74: Spectre UV du ligand HNPTSH dans l'acétone.

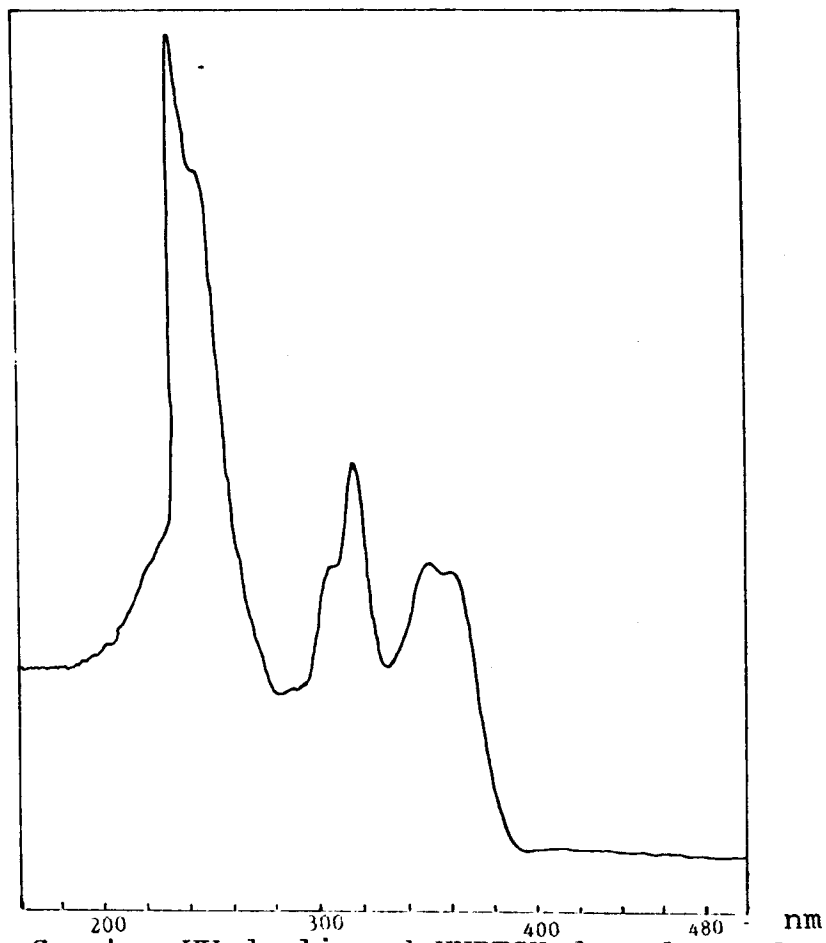


Fig 75: Spectre UV du ligand HNPTSH dans le CHCl_3 .



D. ETUDE SPECTRALE (IR ET UV-VISIBLE) ET SUSCEPTIBILITE
MAGNETIQUE DES COMPLEXES

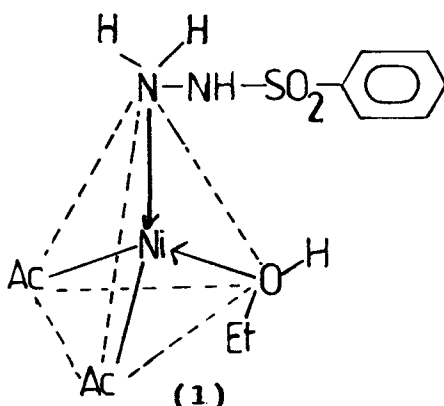
D.1. COMPLEXES D'ACETATE DE Ni(II) ET Cu(II) DERIVES DE H₂L₁

Rakha et al^{16,17} ont publié récemment des travaux concernant les complexes de chlorure de quelques métaux (M) dans l'état d'oxydation II (M = Co, Ni, Mn, Zn, Cd et Cu) dérivés de BSH (H₂L₁). La caractérisation de ces complexes isolés se fait à base des mesures spectroscopiques, magnétiques et thermiques. Ces résultats montrent que le ligand H₂L₁ se comporte de manière monodentée et il se coordine à l'ion du métal par l'intermédiaire du groupement NH ou NH₂, suivant le milieu réactionnel. Ceci, dans sa forme énolique ou cétonique. Ce ligand peut aussi se coordiner de manière bidentée en utilisant le groupement NH et l'oxygène du groupement SO₂ avec un déplacement du proton dans le premier groupement. Le groupement SO₂ participe à la formation de ponts donnant lieu à une chaîne polymérique. Dans le présent travail on a choisi deux sels de métaux (Ni(II) et Cu(II)) en substituant le chlorure par l'acétate. Le but de cette substitution, est d'étudier le mode de liaison et la structure des complexes isolés en présence de l'anion acétate et selon le pH de la solution. En variant la méthode de préparation, nous avons obtenu de nouveaux complexes avec des structures différentes à celles décrites dans les travaux de Rakha et al^{16,17}.

Le spectre infra-rouge (figure 76) du complexe de Ni(II) [Ni(H₂L₁). (AC)₂. EtOH] montre que le ligand a un comportement monodenté à travers le groupement NH₂. Les bandes affectées à NH₂ libre sont déplacées vers de nombres d'ondes plus petits sur le spectre de ce complexe. Elles sont observées à 3300, 3200 et 1620 cm⁻¹ et sont attribuées respectivement aux vibrations ν_{asNH_2} , ν_{sNH_2} et δNH_2 . Les bandes observées à 1570 et 1460 cm⁻¹ sont dues respectivement aux vibrations ν_{asAc} et ν_{sAc} . La différence entre ces deux nombres d'ondes (110 cm⁻¹) suggère que l'acétate (Ac) se comporte en ligand monodenté vis-à-vis de l'ion Ni(II). Une bande relativement large centrée à 3370 cm⁻¹ est attribuée au groupement OH de la molécule d'éthanol liée à l'ion Ni(II). La valeur du moment magnétique (3,69 B.M.) pour ce

complexe suggère une structure tétraédrique autour de l'ion Ni(II)³³.

Le spectre visible dans le nujol (figure 77) montre deux bandes à 760 et 710 nm dues aux transitions $T_1(F) \rightarrow T_1(P)$ dans une structure tétraédrique, et une bande à 490 nm qui est à l'origine d'un transfert de charge ($L \rightarrow M$). Toutes ces observations sont en faveur de la structure (1) proposée.



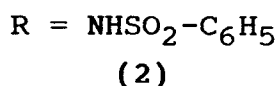
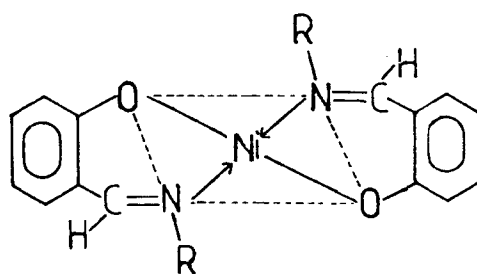
La valeur de la conductance molaire dans la DMF ($6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) indique que le complexe de Ni(II) est de nature de non électrolyte³⁰. Le point de fusion élevé ($> 260^\circ\text{C}$) approuve l'existence d'une liaison covalente forte entre le ligand et l'ion Ni(II). Enfin, la méthode de perte de masse indique que la molécule d'éthanol réside à l'intérieur de la sphère de coordination. Effectivement, après un chauffage de 2 heures à 140°C la masse du complexe reste constante.

Le benzenesulfonylhydrazine (H_2L_1) réagit avec $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pour donner deux complexes, de formules générales; $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}_1) \cdot \text{Cu}_2\text{O} \cdot 3/2\text{EtOH}]$ et $[\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{CuO}(\text{H}_2\text{L}_1) \cdot 1/2\text{EtOH}]$. Il paraît probable que le ligand réduit une partie de $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ en Cu_2O et CuO dans le dernier complexe à cause du phénomène d'hydrolyse. L'étude du spectre Infra-rouge (figure 78) du dernier complexe $[\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{CuO}(\text{H}_2\text{L}_1) \cdot 1/2\text{EtOH}]$ montre l'absence du groupement acétate, et suggère que le ligand agit de manière monodentée par son groupement NH_2 . Le déplacement de la bande caractéristique de NH_2 vers les petits nombres d'ondes met en évidence la participation du groupement NH_2 à la liaison. Le groupement acétate disparaît au cours de l'hydrolyse et de la réduction, et le ligand se coordine à l'ion Cu(II) sous la forme cétonique.

La faible valeur du moment magnétique (1,09 B.M.) indique l'existence d'une interaction³⁵ cuivre - cuivre. Le spectre visible dans le Nujol (figure 79) présente quatre bandes à 630, 510, 470 et 420 nm. Les deux premières bandes sont attribuées aux transitions ${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2E_{1g}$ et ${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2A_{1g}$ dans la géométrie plan-carré autour de l'ion Cu(II)³⁶. La valeur de la conductance molaire dans le DMF ($4 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) suggère une nature de non électrolyte. La méthode de perte de masse indique que la molécule d'éthanol réside à l'intérieur de la sphère de coordination.

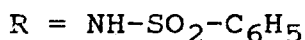
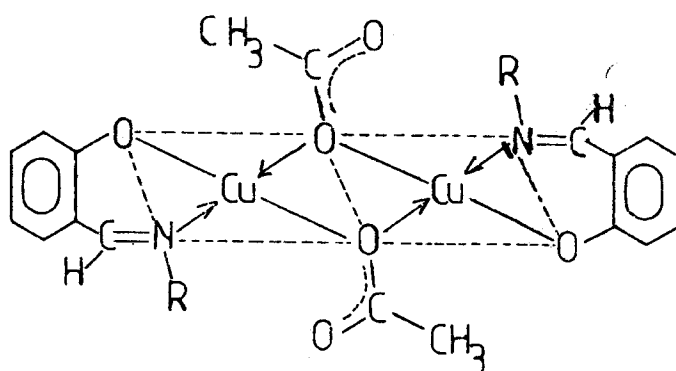
D.2. COMPLEXES DE Co(II), Ni(II), Cu(II) ET Fe(III) DERIVES DE H₂L₂

Le spectre infra-rouge du complexe $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$ dans le KBr (figure 80) montre que le ligand est bidenté, à travers l'azométhine (C=N) et le groupement OH, avec un départ de l'hydrogène du dernier groupement. La comparaison de ce spectre avec celui du ligand (figure 57) nous montre l'absence de la bande OH ainsi qu'un déplacement négatif de la bande azométhine (1600 cm^{-1}). Les bandes correspondantes à SO₂ restent aux mêmes positions, ceci indique que ce groupement ne prend pas part à la coordination. La nature diamagnétique de ce complexe laisse supposer une géométrie plan-carré autour de l'ion Ni(II)²⁶. Le spectre visible du complexe de Ni(II) dans le nujol (figure 81) présente deux bandes à 610 et 454 nm attribuées respectivement aux transitions ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1A_{2g}$ et ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{1g}$ dans une géométrie plan-carré autour de l'ion Ni(II)³⁶. Après toutes ces observations, la structure (2) est proposée.



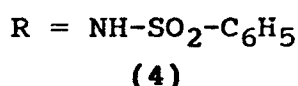
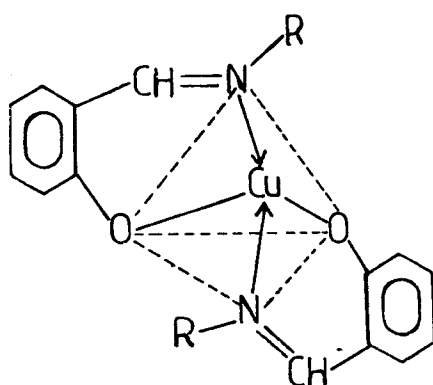
La valeur de la conductance molaire ($7 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) dans la DMF indique la nature de non électrolyte²⁷ du complexe de Ni(II). Le point de fusion élevé ($> 260^\circ\text{C}$) indique une liaison covalente forte entre l'ion central et le ligand.

A partir de H_2L_2 et de l'acétate de Cu(II) on obtient deux complexes de formules générales $[\text{Cu}(\text{HL}_2)\text{Ac}]$ et $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$. Les spectres Infra-rouge des deux complexes (figures 82 et 83) dans le KBr montrent l'absence du groupement OH, due à la déprotonation durant la formation du complexe, et le déplacement vers des petits nombres d'ondes pour le groupement C=N. Ceci met en évidence la participation des deux groupements à la coordination avec l'ion Cu(II). La seule différence observée entre les deux spectres, est l'apparition d'une bande à 1440 cm^{-1} attribuée à l'acétate sur la figure 82 et l'absence de cette bande sur la figure 83. Les valeurs du moment magnétique pour $[\text{Cu}(\text{HL}_2)\text{Ac}]$ et $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$ sont respectivement égales à 0,89 et 2,0 B.M.. Les spectres visibles des deux complexes dans le nujol sont complètement différents. Le spectre du premier complexe (figure 84) montre deux bandes à 770 et 550 nm dues respectivement aux transitions: ${}^2\text{B}_{1g} \longrightarrow {}^2\text{E}_{1g}$ et ${}^2\text{B}_{1g} \longrightarrow {}^2\text{A}_{1g}$ dans une géométrie plan-carré autour de l'ion Cu(II)³⁶. Toutes ces observations suggèrent une structure dimérique (3), dans laquelle le groupement acétate joint deux ions de Cu(II).



(3)

Cette structure explique aussi, la faible valeur du moment magnétique, (0,89 B.M.), qui est due à une interaction forte³⁵ cuivre-cuivre. La valeur de la conductance molaire ($6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) dans la DMF indique une nature de non électrolyte²⁷ pour ce complexe. D'autre part, le spectre visible du deuxième complexe $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$ dans le nujol (figure 85) compte quatre bandes à 650, 620, 520 et 474 nm. Les trois premières bandes sont dues aux transitions dans un tétraèdre déformé autour de l'ion $\text{Cu}(\text{II})$ ^{37,38}. La dernière bande est attribuée au transfert de charge. A base de ces données on propose la structure (4) suivante:



La valeur de la conductance molaire ($5 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) dans la DMF montre que le complexe est de nature de non électrolyte²⁷.

Nous avons aussi, isolé deux complexes avec l'acétate de $\text{Co}(\text{II})$. Ils ont pour formules générales; $[\text{Co}(\text{HL}_2)(\text{Ac})\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{EtOH}]$ et $[\text{Co}(\text{HL}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Les spectres infra-rouge dans le KBr (figures 86 et 87), montrent respectivement un déplacement de la bande du groupement $\text{C}=\text{N}$ vers les nombres d'ondes petits d'une part, et la disparition du groupement OH l'autre part. Ceci suggère que H_2L_2 se coordine de manière bidentée sous sa forme énolique. La seule différence entre ces deux complexes est l'observation, pour le premier, de bandes à 1560 et 1420 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations

asAc. et sAc. de l'acétate. Ces valeurs du moment magnétique sont respectivement 5,2 B.M. et 2,59 B.M.. Ces valeurs indiquent que les deux géométries sont complètement différentes; le premier complexe à une structure octaédrique²⁶, tandis que le deuxième est plan-carré³⁹ autour de l'ion Co(II).

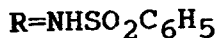
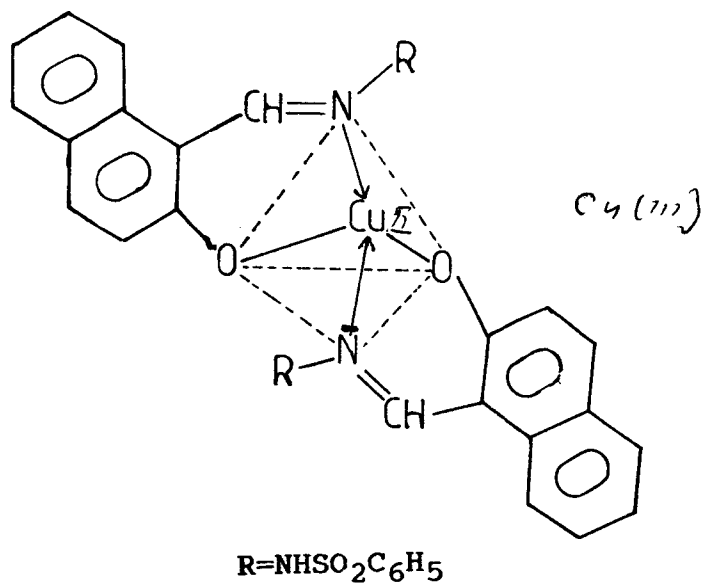
Le spectre visible du premier complexe dans le nujol (figure 88) montre trois bandes à 679, 595 et 490 nm. La première et la dernière bande sont dues respectivement aux transitions ${}^4T_{1g}(F) \longrightarrow {}^4A_{2g}(F)$ et ${}^4T_{1g} \longrightarrow {}^4T_{1g}(P)$ dans une structure octaédrique autour de l'ion Co(II)²⁶. La valeur de la conductance molaire ($10 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) dans la DMF indique une nature de non électrolyte²⁷. Sur le spectre visible du deuxième complexe (figure 89), on observe une bande large centré à 516 nm qui est en faveur d'une géométrie plan-carré autour de l'ion Co(II)³⁹. Aussi la valeur de la conductance molaire ($6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) indique une nature de non électrolyte²⁷ pour ce complexe.

Enfin, un seul complexe est obtenu dans le cas de Fe(III), il a pour formule général $[\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{L}'_2).2\text{H}_2\text{O}]$ (où $\text{H}_2\text{L}'_2 = \text{O}-\text{SO}_2\text{NH}_2$). L'absence du groupement NH selon le spectre infra-rouge (figure 90) de ce complexe dans le KBr, approuve la transformation du benzenesulfonylhydrazone en benzenesulfonamide. Cette transformation est due au phénomène d'hydrolyse et la libération de HNO_3 durant la formation du complexe. Aussi, dans ce milieu acide ($\text{pH} \approx 2$), le sel $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$ s'hydrolyse en oxyde (Fe_3O_4). La valeur faible de la conductance molaire ($6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) dans la DMF indique une nature de non électrolyte²⁷ pour ce complexe. La valeur du moment magnétique (2,20 BM), suggère une configuration de bas-spin (t_{2g})⁵ pour ce complexe. Sur le spectre visible (figure 91) dans le DMSO, on compte quatre bandes à 368, 318, 282 et 260 nm. Les deux dernières bandes sont dues au transfert de charge.

D.3. COMPLEXES DE Co(II), Ni(II), Cu(II) ET Fe(III)
DERIVEES DE H₂L₃

Le spectre Infra-rouge du complexe de Ni(II); [Ni(HL₃)₂] dans le KBr (figure 92) montre aussi que le ligand se coordine de manière bidentée par l'intermédiaire des groupements N=C et OH, avec le départ de l'atome d'hydrogène du dernier groupement. L'absence du groupement OH, en même temps que le déplacement négatif vers les petits nombres d'ondes de la bande C=N, mettent en évidence la participation des deux groupements aux liaisons avec l'ion Ni(II). Les bandes caractéristiques du groupement SO₂ restent plus au moins aux mêmes positions. La valeur anormale du moment magnétique (1,74 B.M) peut suggérer que le complexe contient un mélange stéréochimique (octaèdre + plan-carré) qui abaisse la valeur du moment magnétique. Le spectre visible de ce complexe dans le nujol (figure 93), montre deux bandes à 810 et 620 nm, dues respectivement aux transitions; $^3A_{2g} \longrightarrow ^3T_{2g}$ (γ_1) dans une structure octaédrique et $^1A_{1g} \longrightarrow ^1A_{2g}$ dans une structure plan-carré autour de l'ion Ni(II)⁴⁰. Dans la DMF, le spectre visible du même complexe (figure 94) compte quatre bandes à 442, 400, 324 et 280 nm. Les deux bandes à 442 et 324 nm sont dues aux transitions $^3A_{2g} \longrightarrow ^3T_{1g}$ (F) (γ_2), $^3A_{2g} \longrightarrow ^3T_{1g}$ (P) (γ_3) dans une structure octaédrique. La bande à 400 nm est attribuée au spin - interdit, tandis que la dernière bande est due au transfert de charge. La valeur de la conductance molaire (3 ohm⁻¹cm²mol⁻¹) indique une nature non-électrolytique.

Le spectre Infra-rouge du complexe [Cu(HL₃)₂] dans le KBr (figure 95) est plus au moins similaire à celui du complexe [Ni(HL₃)₂]. La valeur du moment magnétique (1,73 B.M) exclue toutes interactions cuivre - cuivre et le complexe de l'ion Cu(II) sera de nature monomérique. Le spectre visible dans le nujol (figure 96) compte quatre bandes, à 790, 640, 510 et 474 nm qui indiquent une structure tétraédrique déformée autour de l'ion Cu(II). La valeur de la conductance molaire (7 ohm⁻¹ cm² mol⁻¹) dans la DMF indique que le complexe est de nature de non électrolyte²⁷. Toutes ces observations sont en accord avec la structure (5) proposée.



(5)

Les spectres infra-rouge des deux complexes de Co(II); $[\text{Co}(\text{HL}_3)_2 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{EtOH}]$ et $[\text{Co}(\text{HL}_3)_2]$ dans le KBr (figures 97 et 98) montrent que le ligand se coordine de manière bidentée par les groupements OH et N=C avec le départ du proton du premier groupement. On observe aussi, sur les spectres IR, l'absence du groupement acétate qui est due à l'énolisation. La seule différence entre eux, est la présence de $\text{Co}(\text{OH})_2$ et EtOH dans le premier. Les valeurs de la conductance molaire sont respectivement 7 et $3 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Les valeurs respectives du moment magnétique; 2,1 et 2,71 B.M. indiquent une géométrie plan-carré autour de l'ion $\text{Co}(\text{II})^{39}$. Les spectres visibles des deux complexes (figure 99) dans le nujol sont plus ou moins identiques et montrent des bandes à 690, 610, 480 et 440 nm qui sont en faveur de la structure plan-carré autour de l'ion $\text{Co}(\text{II})^{39}$.

Le spectre Infra-rouge du complexe de Fe(III) dans le KBr (figure 100) est similaire à celui de la figure 90 discuté au paravant. Il indique que le ligand H_2L_3 s'est hydrolysé en milieu fortement acide, en benzenesulphonamide ($\text{H}_2\text{L}'_2$). Ce produit réagit avec le sel de Fe(III) hydrolysé, pour donner le complexe $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{L}'_2) \cdot 1/2\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}]$. La seule différence entre ce complexe et celui discuté plutôt est la présence de Fe_2O_3 au lieu de Fe_3O_4 . La formation de Fe_2O_3 dans ce complexe est due à la variation des conditions durant la formation du complexe. La valeur du moment magnétique (2,1 B.M.) suggère une configuration à bas-spin (t_2g)⁵ 26.

Le spectre visible dans le DMSO (figure 101) présente quatre bandes à 420, 374, 320 et 288 nm qui sont moins importantes que celles de la figure 94. La valeur de la conductance molaire ($7 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) nous permet d'attribuer une nature de non électrolyte²⁷ pour ce complexe.

D.4. COMPLEXES DE Ni(II) ET Cu(II) DERIVES DE H₂L₄

Les spectres infra-rouge du ligand H₂L₄ et de ses complexes avec Ni(II) et Cu(II) ressemblent à ceux obtenus dans le cas du ligand H₂L₁. Dans ces complexes le ligand H₂L₄ agit d'une façon monodentée. Le spectre infra-rouge du complexe du Ni(II), [Ni(H₂L₄)(Ac)₂EtOH] dans le KBr (figure 102) montre la participation du groupe NH₂ dans la liaison. Le groupe acétate se comporte d'une manière monodentée. De la valeur du moment magnétique (4,04 B.M.) nous déduisons une structure tétraédrique autour de l'ion Ni(II)³³. Le spectre visible dans le nujol (figure 103) de ce complexe présente deux bandes à 640 et 420 nm. Elles sont attribués respectivement à la transition T₁(F) → T₁(P) avec une structure tétraédrique⁴¹ autour de l'ion Ni(II) et au transfert de charge. La valeur de la conductance molaire ($2 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) nous indique une nature de non électrolyte²⁷ pour ce complexe. La valeur du moment magnétique (2,04 B.M.) du complexe du Cu(II), [Cu(H₂L₄)(OH)₂.Cu₂O.H₂O] nous permet d'écarter la possibilité d'interactions³⁵ cuivre-cuivre. Une nature de non électrolyte²⁷, est aussi déduite pour ce complexe à partir de la valeur de la conductance molaire dans la DMF ($4 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$). Le spectre visible (figure 104) de ce complexe dans le nujol présente quatre bandes à 690, 590, 540 et 440 nm confirme une structure tétraédrique autour de l'ion Cu(II)^{37,38}.

D.5. COMPLEXES DE Co(II), Ni(II), Cu(II) ET Fe(III) DERIVEES DE H₂L₅

Le spectre infra-rouge du complexe [Ni(H₂L₅)₂] dans KBr (figure 105) montre que H₂L₅ est un coordinat bidenté. Il se lie au métal à travers les groupements C=N et OH avec un départ du proton H du dernier groupement. Nous déduisons aussi de ce

spectre l'absence de groupement acétate et la non participation du groupement SO_2 aux liaisons de coordination. La nature diamagnétique du complexe Ni(II) aussi bien que l'observation de deux bandes dans le spectre visible (figure 106) à 730 et 550 nm que nous attribuons aux transitions ${}^1\text{A}_{1g} \longrightarrow {}^1\text{A}_{2g}$ et ${}^1\text{A}_{1g} \longrightarrow {}^1\text{B}_{1g}$ nous permet de déduire une structure plan-carrée autour de l'ion Ni(II) ²⁶. La valeur de la conductance molaire ($5 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) indique une nature de non électrolyte²⁷ pour ce complexe.

Le spectre infrarouge du complexe de Cu(II) [$\text{Cu(HL}_5)_2$] (figure 107) ressemble à celui de Ni(II) avec le même ligand. Le moment magnétique (1,59 B.M.) et l'existence d'une bande forte à 690 nm avec un épaulement à 650 nm dans le spectre visible (figure 108) servent de support pour proposer une géométrie plan-carrée autour de l'ion Cu(II) ³⁶. La valeur de la conductance molaire ($3 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) indique que ce complexe est un non électrolyte²⁷.

Deux complexes avec les formules générales [$\text{Co}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{L}_4)1/2\text{EtOH}$] et [$\text{Co(HL}_5)_2\text{Ac}$] ont été isolés et caractérisés. Dans le cas du premier complexe, H_2L_5 se décompose en milieu acide, dû à l'acide libéré pendant la complexation, donnant H_2L_4 qui réagit avec Co_2O_3 dont la formation est due à un phénomène d'hydrolyse. Ce qui donne lieu au complexe précipité. Les spectres infrarouge (figure 109 et 110) confirment notre point de vue. Nous insistons sur le fait que ces complexes sont complètement différents. Le ligand (H_2L_4) réagit dans sa forme cétonique dans le premier complexe et se comporte comme un ligand bidenté à travers les groupements NH_2 et SO_2 . Des discussions similaires ont été faites dans les précédents travaux publiés par Rakha et al^{16,17}. Par contre H_2L_5 se comporte comme un ligand bidenté à travers les groupements C=N et OH avec un déplacement du proton du dernier groupe. Le groupement acétate agit d'une façon bidenté dans ce complexe. Les valeurs des moments magnétiques sont, respectivement, 4,7 et 4,24 B.M. Nous déduisons alors une géométrie tétraédrique autour de l'ion Co(II) ²⁶ dans les deux cas. Les valeurs des conductances molaire sont 4 et $8 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ respectivement,

d'où la nature de non-électrolyte pour les deux complexes. Le spectre visible dans le nujol (figure 111) présente trois bandes à 610, 560 et 480 nm. les deux premières bandes sont dues aux transitions $T_1(F) \longrightarrow T_1(P)$ dans une géométrie tétraédrique autour de l'ion Co(II) ⁴². Le dédoublement de cette bande peut être dû à un abaissement de symétrie autour de l'ion Co(II) ⁴³. La bande située à 480 nm est due à un transfert de charge.

Dans le même sens et dû à un milieu fortement acide la préparation du complexe de Fe(III) à partir de H_2L_5 , conduit à un changement du ligand en p-toluènesulphonamide ($\text{H}_2\text{L}'_1$). Ce dernier réagit avec le sel du Fe(III) hydrolysé Fe_2O_3 pour former le complexe ayant la formule $[\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{L}'_1)1/2\text{EtOH}]$. Le spectre infrarouge de ce complexe dans le KBr (figure 112) illustre la transformation du p-toluensulphonylhydrazone en p-toluènesulphonamide. La valeur du moment magnétique (2,3 B.M) explique une structure de spin fort $(t_2g)^5 e_g^2$. Le spectre visible du complexe de Fe(III) dans le DMSO (figure 113) présente trois bandes à 440, 338 et 276 nm attribuées au transition $d \longrightarrow d$ et au transfert de charge.

D.6. COMPLEXES DE Co(II) , Ni(II) , Cu(II) ET Fe(III)

DERIVES DE H_2L_6 :

Les spectres infrarouges de ces complexes dans KBr (figures 114 à 119) sont similaires à ceux obtenus pour les complexes issus des même ions et le ligand H_2L_3 . Aussi nous ne discutons pas en détail ces complexes. Toutes ces données spectrales ainsi que les résultats concernant les moments magnétiques sont dressés dans le tableau 13.

TABLEAU 13: DONNEES SPECTROSCOPIQUES ET MAGNETIQUES DES COMPLEXES METALLIQUES

Complexe	μ_{eff} (M.B.)	Données spectroscopiques (nm)
[Ni(H ₂ L ₁)(Ac) ₂ .EtOH]	3.69	760, 710
[Cu(H ₂ L ₁).Cu ₂ O.3/2EtOH]	1.09	630, 510, 470, 420
[Cu ₂ O.CuO.(H ₂ L ₁).1/2EtOH]	1.02	-
[Ni(HL ₂) ₂]	diamagnétique	610, 454
[Cu(HL ₂)Ac]	0.89	770, 550, 380
[Cu(HL ₂) ₂]	2.00	650, 620, 520, 474
[Co(HL ₂)Ac.Co(OH) ₂ .EtOH]	5.20	679, 595, 490
[Co(HL ₂) ₂ .H ₂ O]	2.56	516
[Fe ₃ O ₄ (H ₂ L' ₂).2H ₂ O]	2.20	368, 318, 282, 260
[Ni(HL ₃) ₂]	1.74	810, 620 (solide) et 442, 400, 324, 280 (DMF)
[Cu(HL ₃) ₂ .2H ₂ O]	1.84	-
[Cu(HL ₃) ₂]	1.73	790, 640, 510, 474
[Co(HL ₃) ₂ .Co(OH) ₂ .EtOH]	2.10	690, 610, 480, 440
[Co(HL ₃) ₂]	2.71	" " " "
[Fe ₂ O ₃ (H ₂ L' ₂).1/2EtOH.H ₂ O]	2.10	420, 374, 320, 288,
[Ni(H ₂ L ₄)(Ac) ₂ .EtOH]	4.04	640, 420
[Cu(H ₂ L ₄)(OH) ₂ .Cu ₂ O.H ₂ O]	2.04	690, 590, 540, 440
[Ni(HL ₅) ₂]	diamagnétique	730, 550
[Cu(HL ₅) ₂]	1.95	690, 650
[Co ₂ O ₃ (H ₂ L ₄).1/2.H ₂ O]	4.70	560, 480
[Co(HL ₅)Ac]	4.24	-
[Fe ₂ O ₃ (H ₂ L' ₁).1/2EtOH]	2.3	440, 338, 276
[Fe ₂ O ₃ (H ₂ L' ₁).2H ₂ O]	2.09	457, 353, 267
[Co(HL ₆) ₂]	4.43	810, 610, 546, 489
[Co(HL ₆) ₂ .3H ₂ O]	2.63	810, 540
[Cu(HL ₆) ₂ .H ₂ O]	0.62	672, 530, 410
[Cu(HL ₆) ₂]	0.66	720, 540, 490, 400
[Ni(HL ₆) ₂]	diamagnétique	614, 480, 450

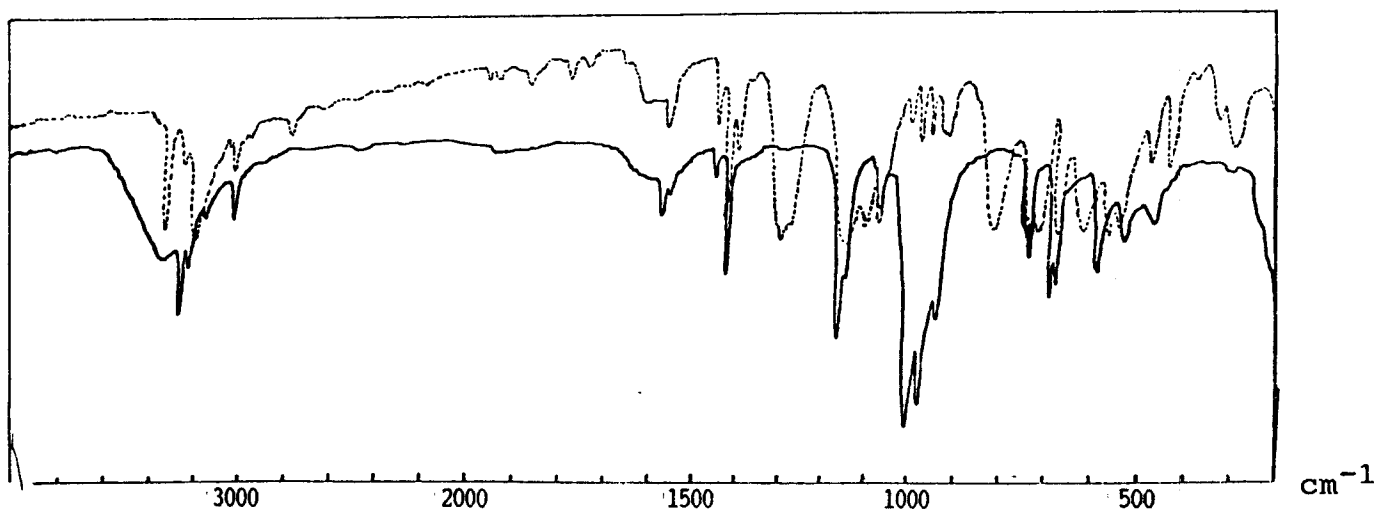


Fig 76: Spectres IR

— du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}_1)(\text{Ac})_2 \cdot \text{EtOH}]$ dans le KBr
 --- du ligand H_2L_1 dans le KBr.

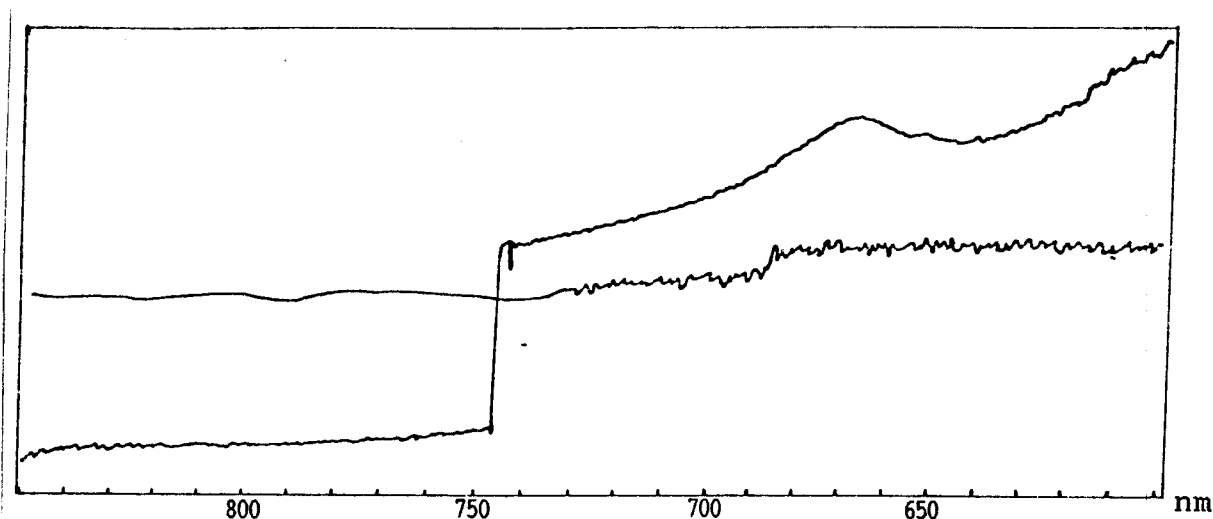


Fig 77: Spectre visible du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}_1)(\text{Ac})_2 \cdot \text{EtOH}]$ dans le nujol.

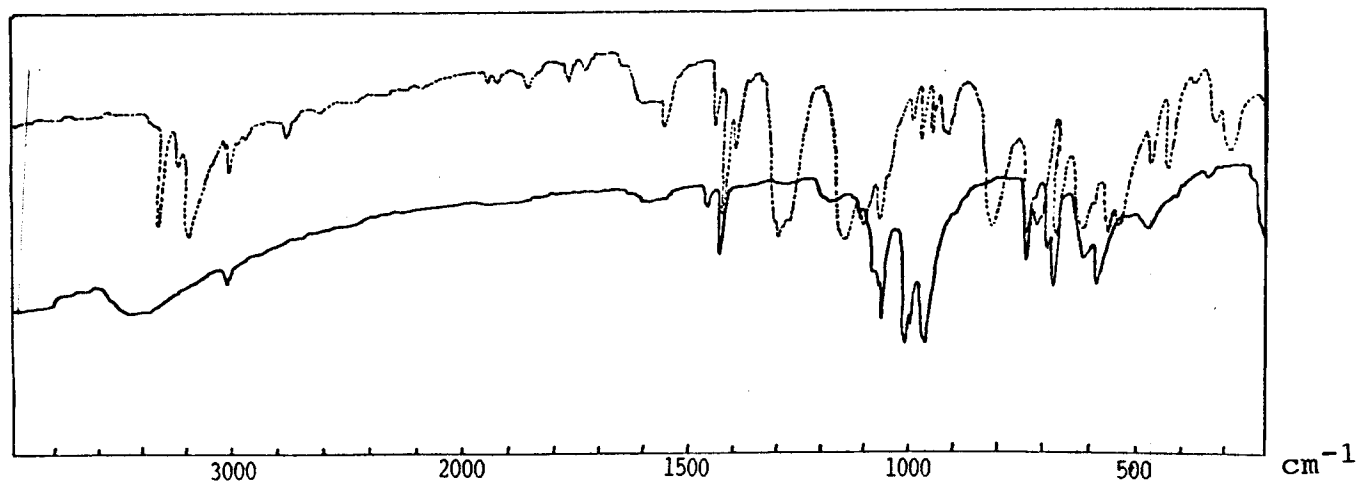


Fig 78: Spectres IR

— du complexe $[\text{Cu}_3\text{O}_2(\text{H}_2\text{L}_1) \cdot 1/2\text{EtOH}]$ dans le KBr.
 --- du ligand H_2L_1 dans le KBr.

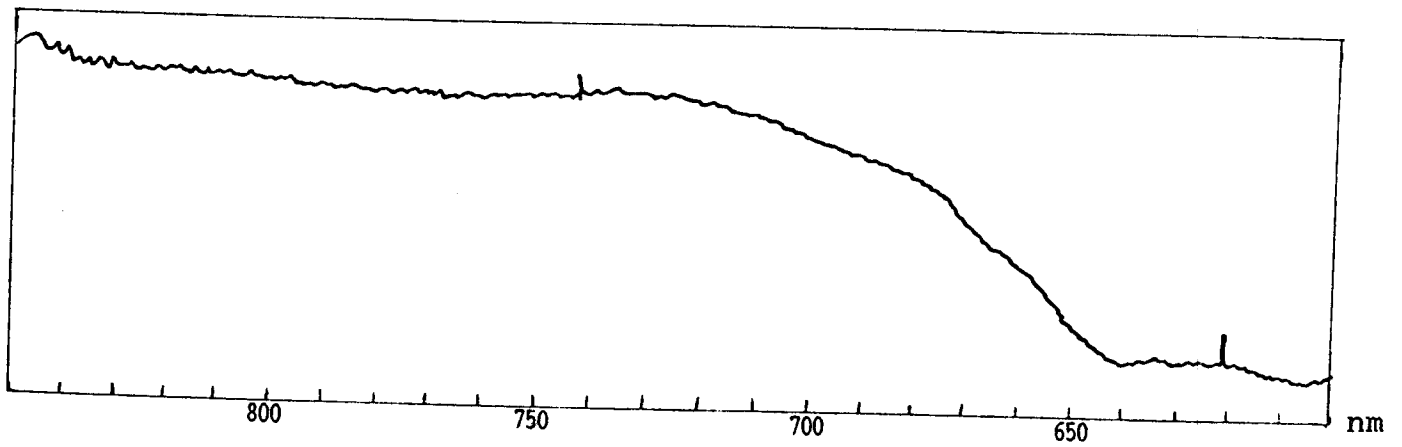


Fig 79: Spectre visible du complexe $[\text{Cu}_3\text{O}_2(\text{H}_2\text{L}_1) \cdot 1/2\text{EtOH}]$ dans le nujol.

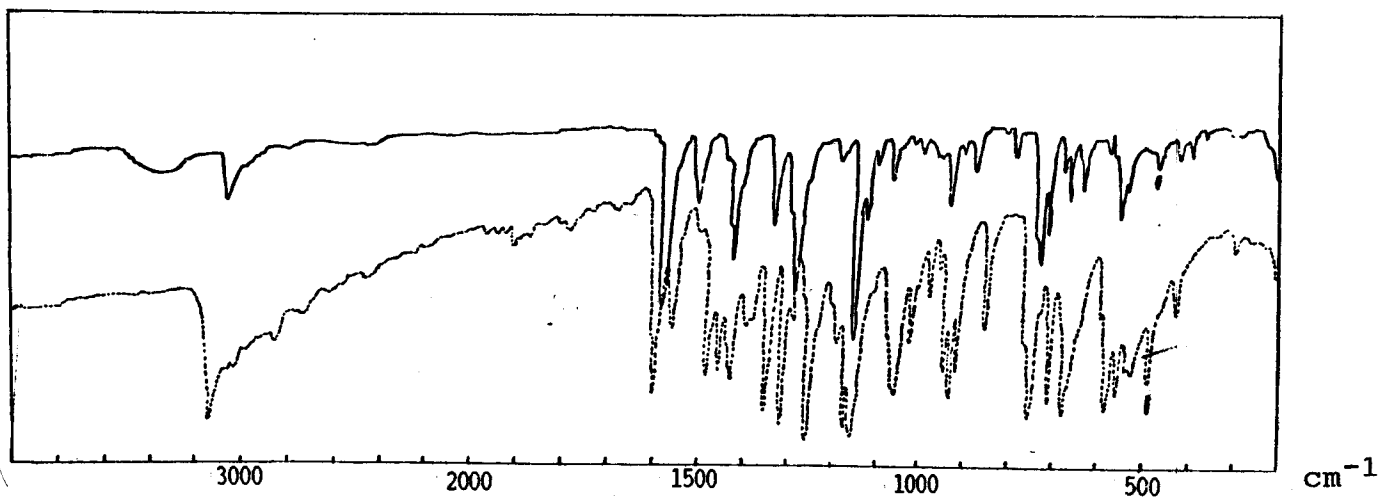


Fig 80: Spectres IR — du complexe $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$ dans le KBr
 --- du ligand H_2L_2 dans le KBr.

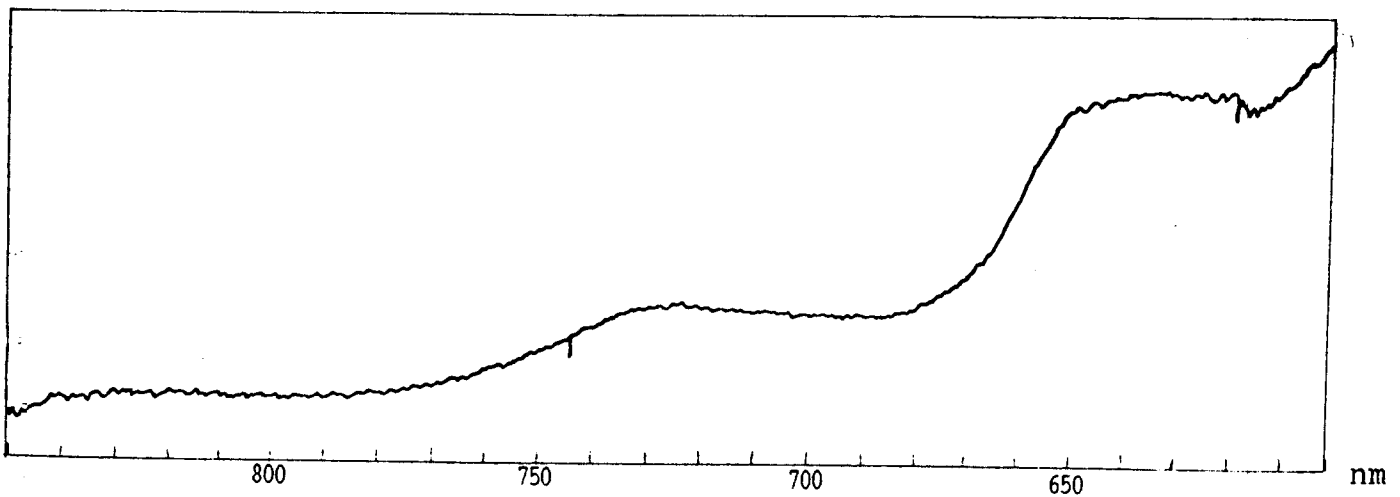


Fig 81: Spectre visible du complexe $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$ dans le nujol

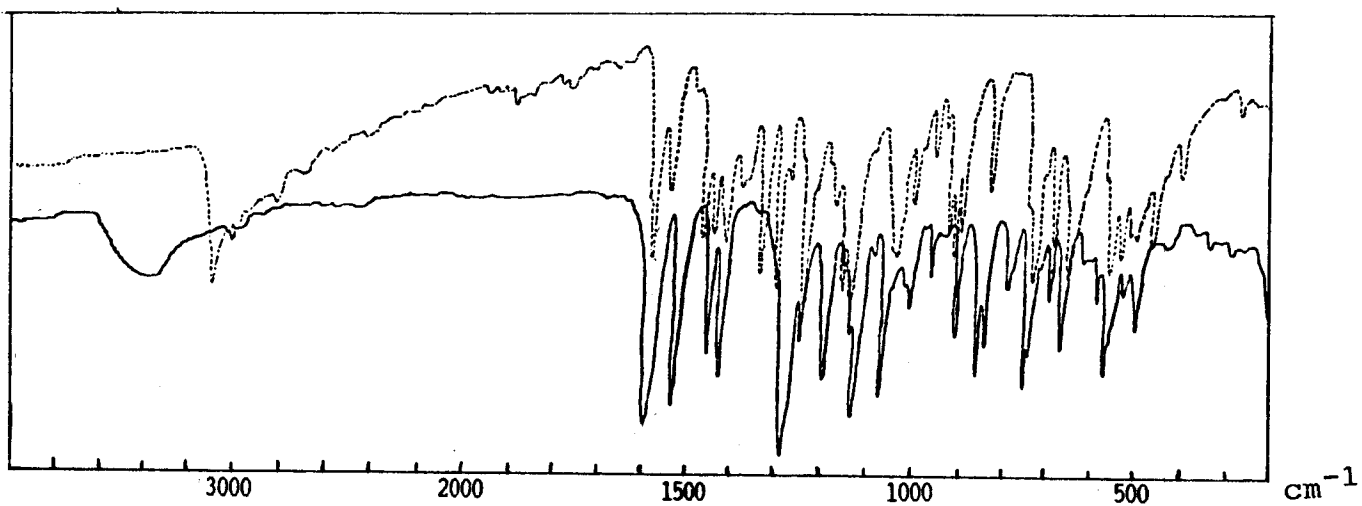


Fig 82: Spectres IR — du complexe $[Cu(HL_2)Ac]$ dans le KBr
 --- du ligand H_2L_2 dans le KBr.

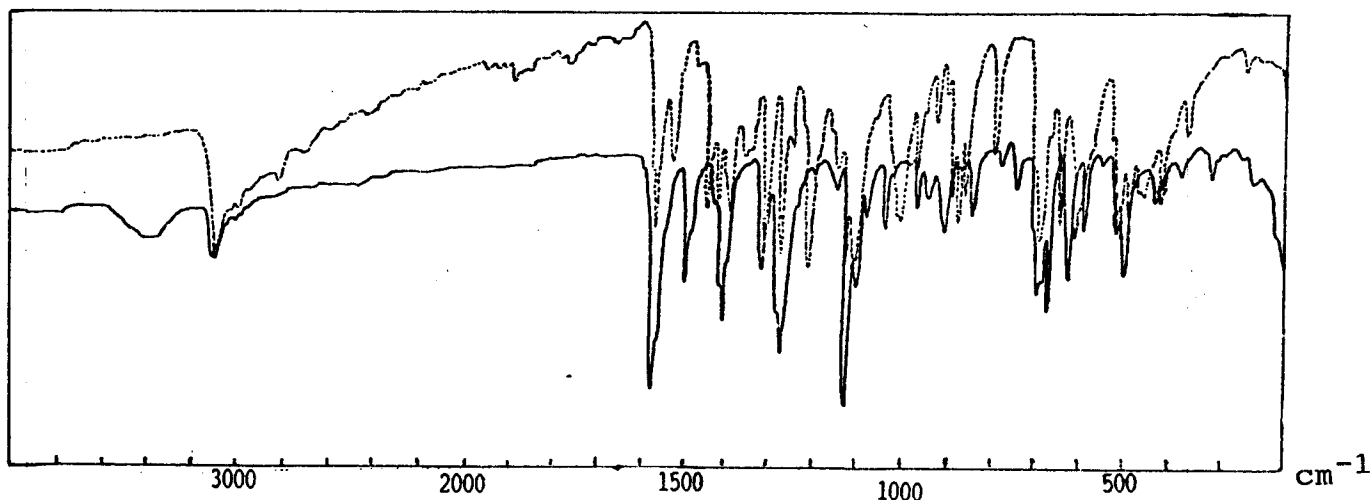


Fig 83: Spectres IR — du complexe $[Cu(HL_2)_2]$ dans le KBr
 --- du ligand H_2L_2 dans le KBr.

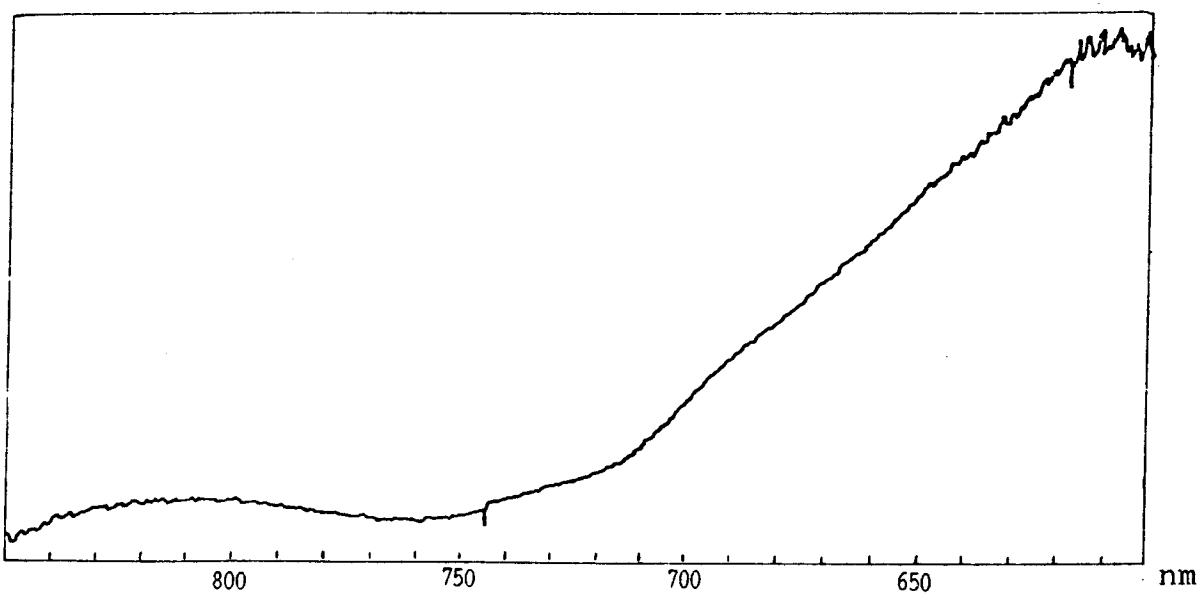


Fig 84: Spectre visible du complexe $[Cu(HL_2)Ac]$ dans le nujol.

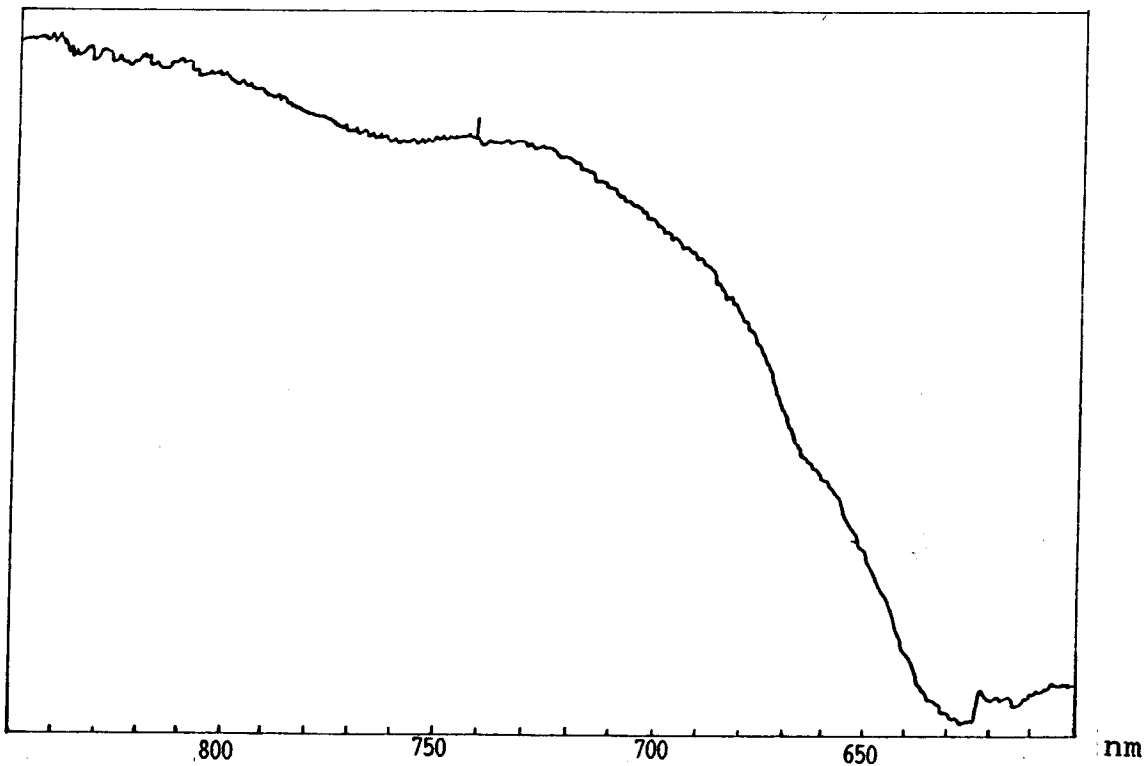


Fig 85: Spectre visible du complexe $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$ dans le nujol.

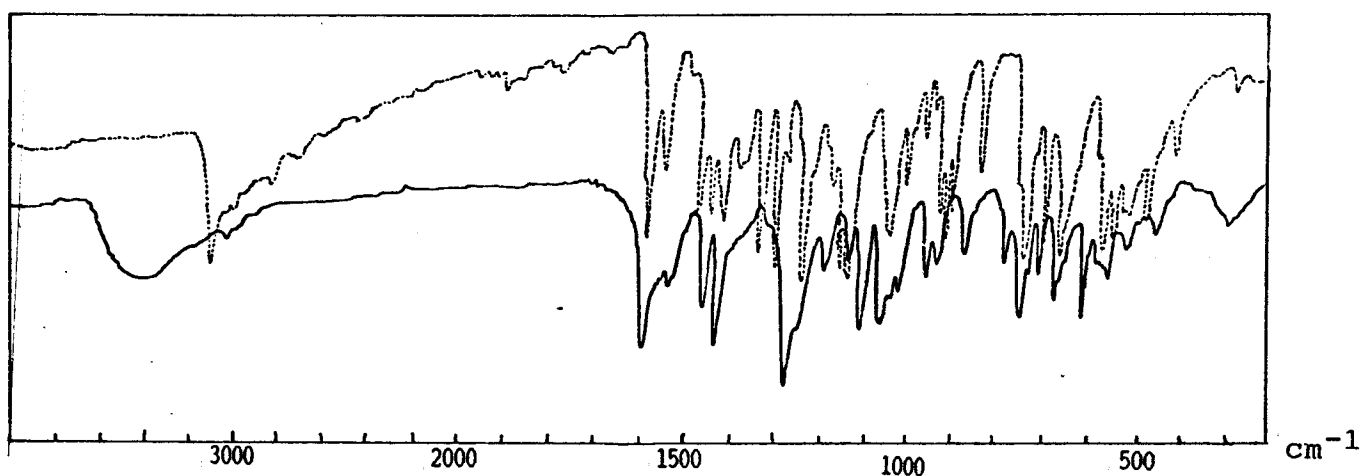


Fig 86: Spectres IR

— du complexe $[\text{Co}(\text{HL}_2)\text{Ac}.\text{Co}(\text{OH})_2.\text{EtOH}]$ dans le KBr
 --- du ligand H_2L_2 dans le KBr.

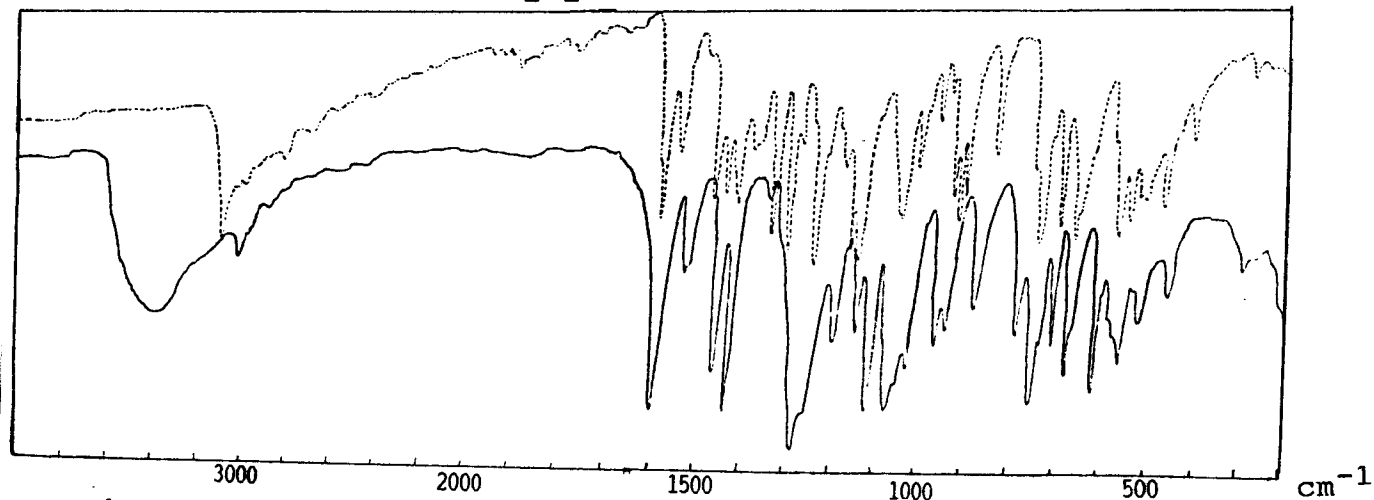


Fig 87: Spectres IR

KBr — du complexe $[\text{Co}(\text{HL}_2)_2.\text{H}_2\text{O}]$ dans le KBr.
 --- du ligand H_2L_2 dans le KBr.

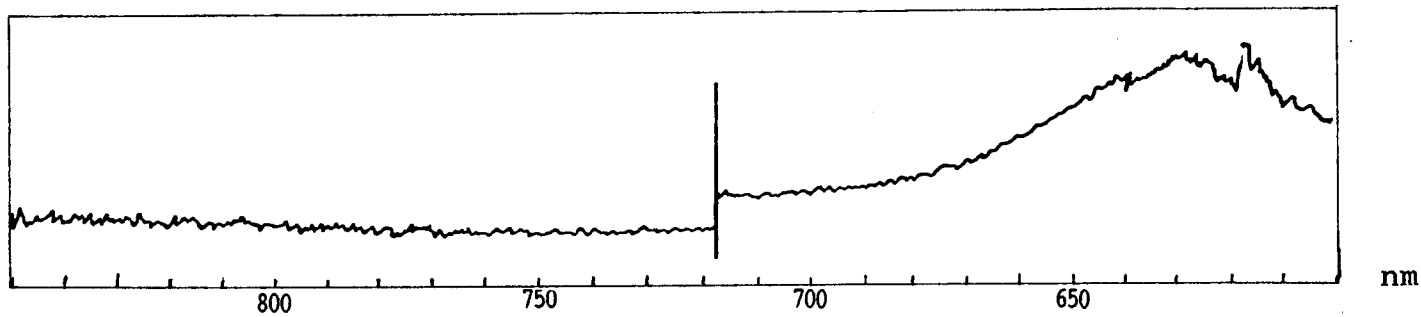


Fig 88: Spectre visible du complexe $[\text{Co}(\text{HL}_2)\text{Ac}.\text{Co}(\text{OH})_2.\text{EtOH}]$ dans le nujol.

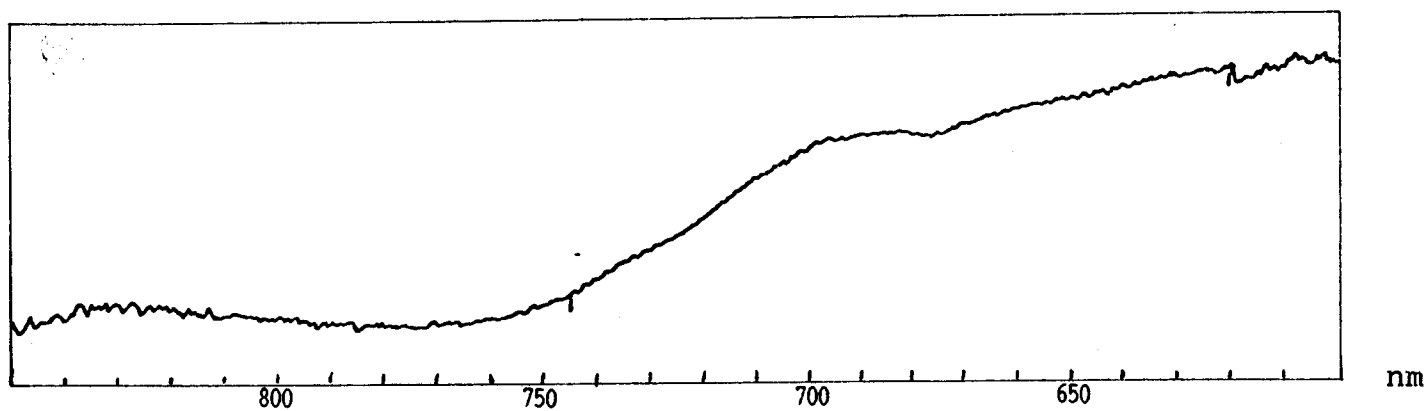


Fig 89: Spectre visible du complexe $[\text{Co}(\text{HL}_2).\text{H}_2\text{O}]$ dans le nujol.

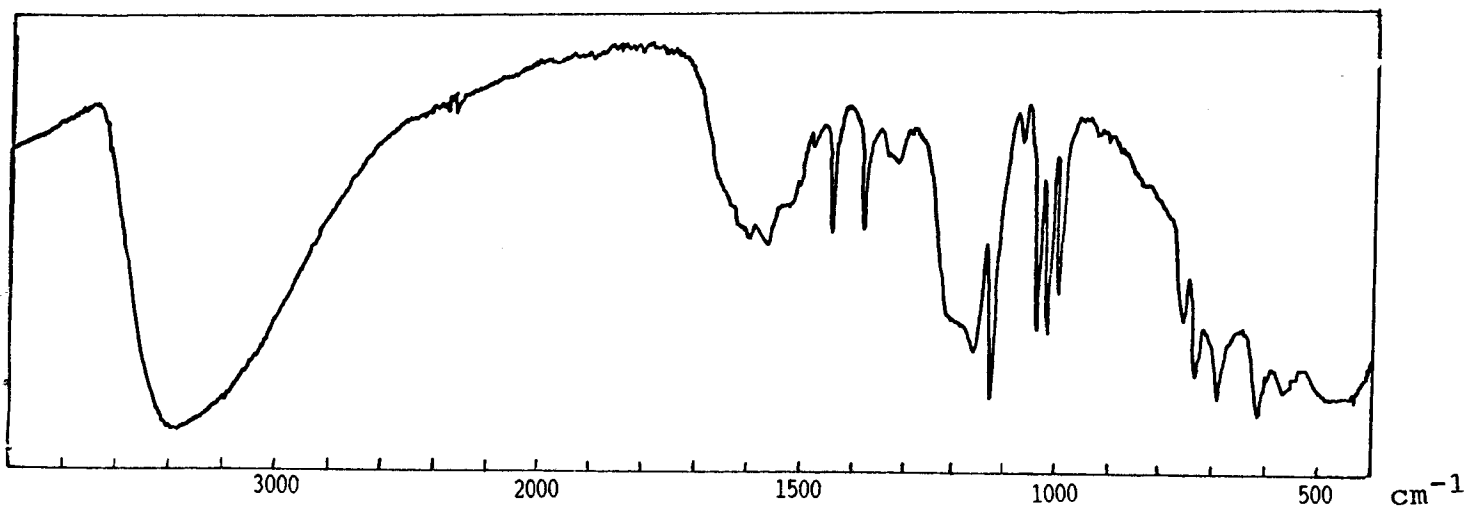
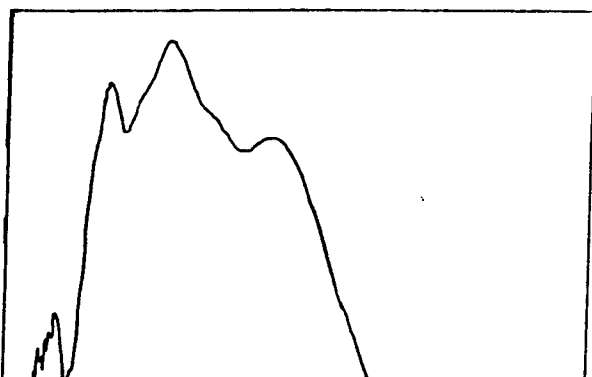


Fig 90: Spectre IR du complexe $[\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{L}'_2).2\text{H}_2\text{O}]$ dans le KBr.



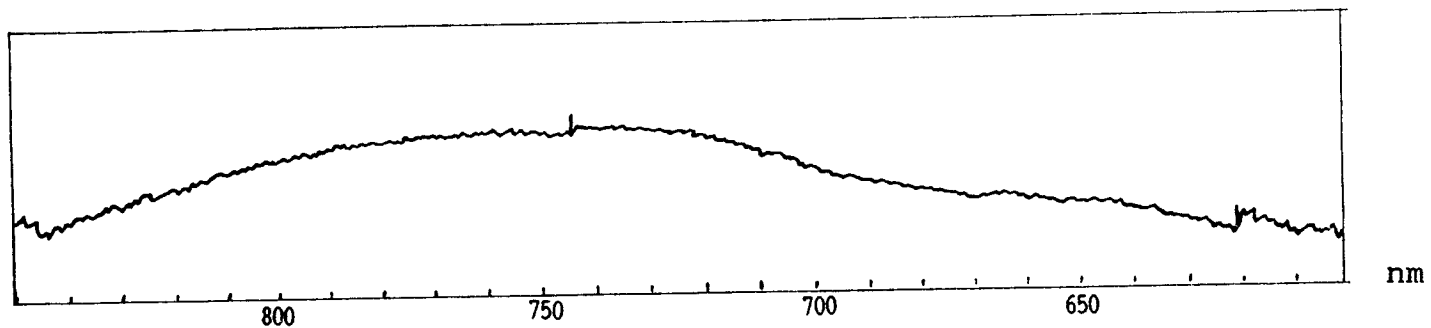


Fig 99: Spectre visible du complexe $[\text{Co}(\text{HL}_3)_2]$ dans le nujol.

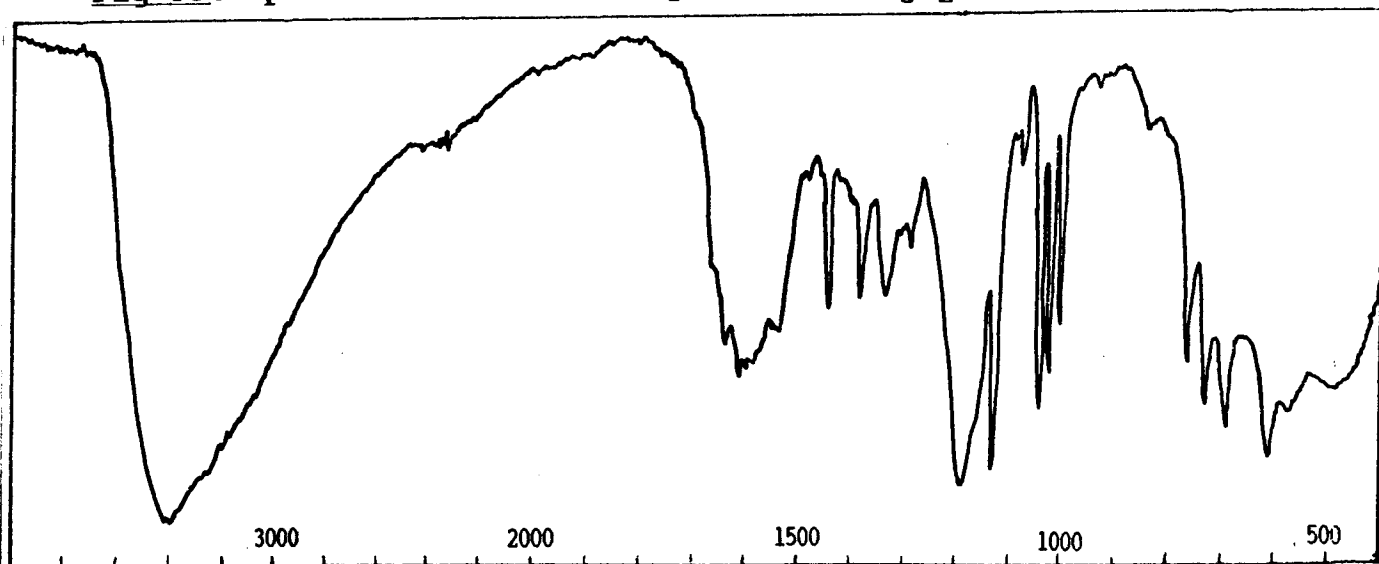


Fig 100: Spectre IR du complexe $[\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{L}'_2) \cdot 1/2\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ dans le KBr.

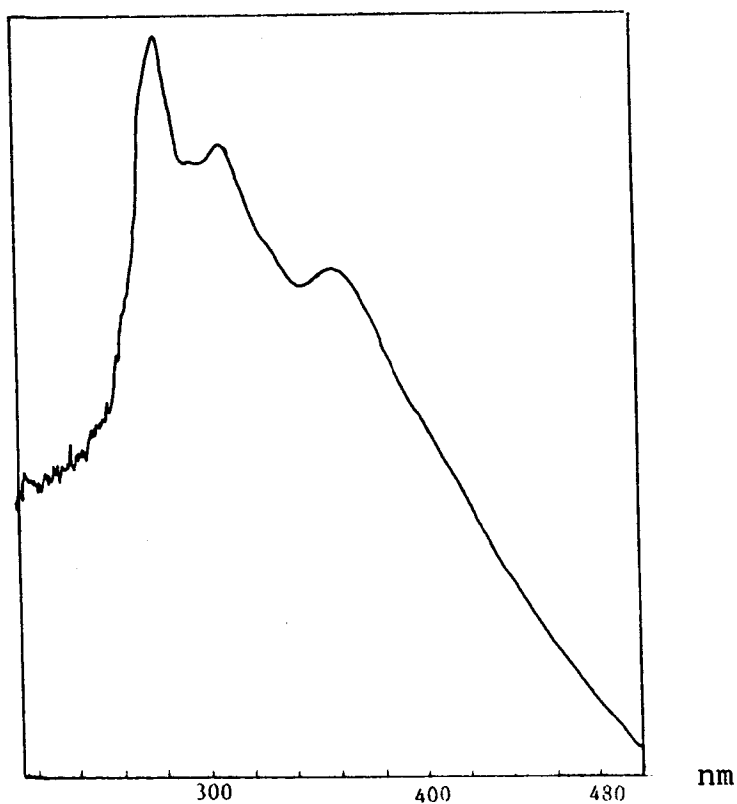


Fig 101: Spectre visible du complexe $[\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{L}'_2) \cdot 1/2\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ dans le DMSO.

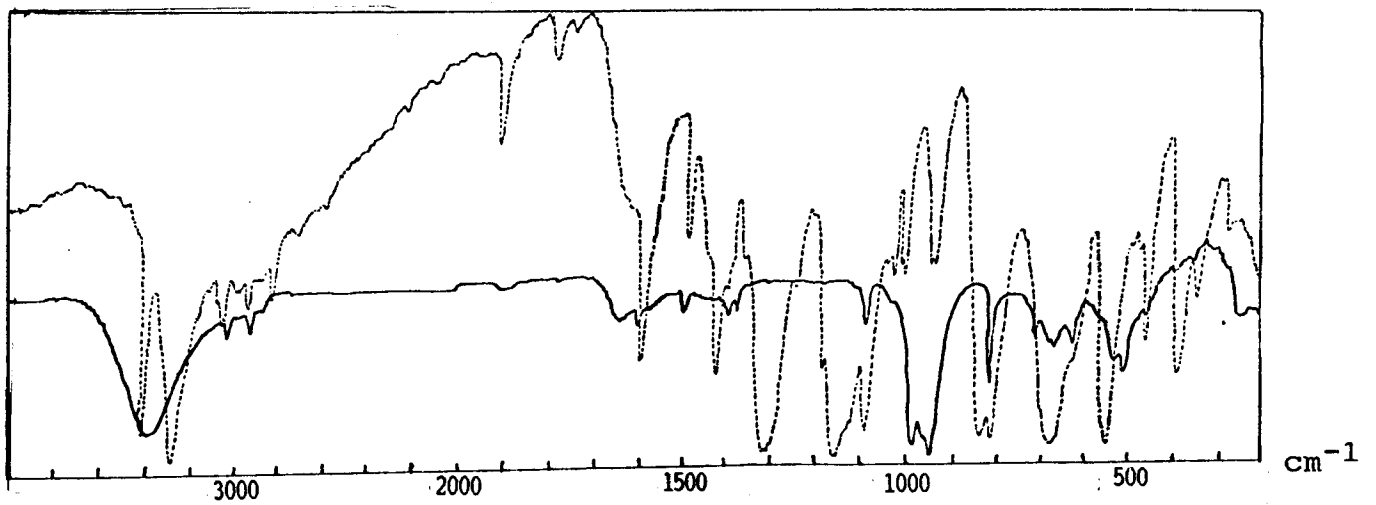


Fig 102: Spectres IR

— du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}_4) \cdot (\text{Ac})_2 \cdot \text{EtOH}]_n$ dans le KBr.
 --- du ligand H_2L_4 dans le KBr.

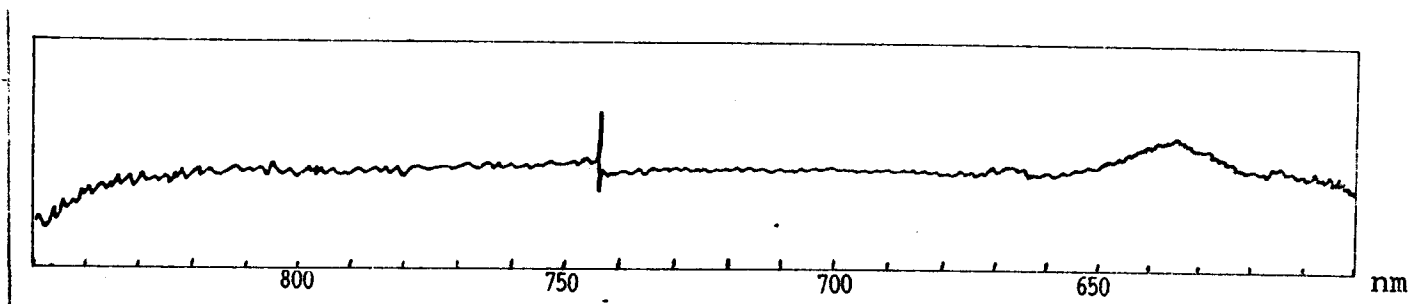


Fig 103: Spectre visible du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}_4) \cdot \text{Ac} \cdot \text{EtOH}]$ dans le nujol.

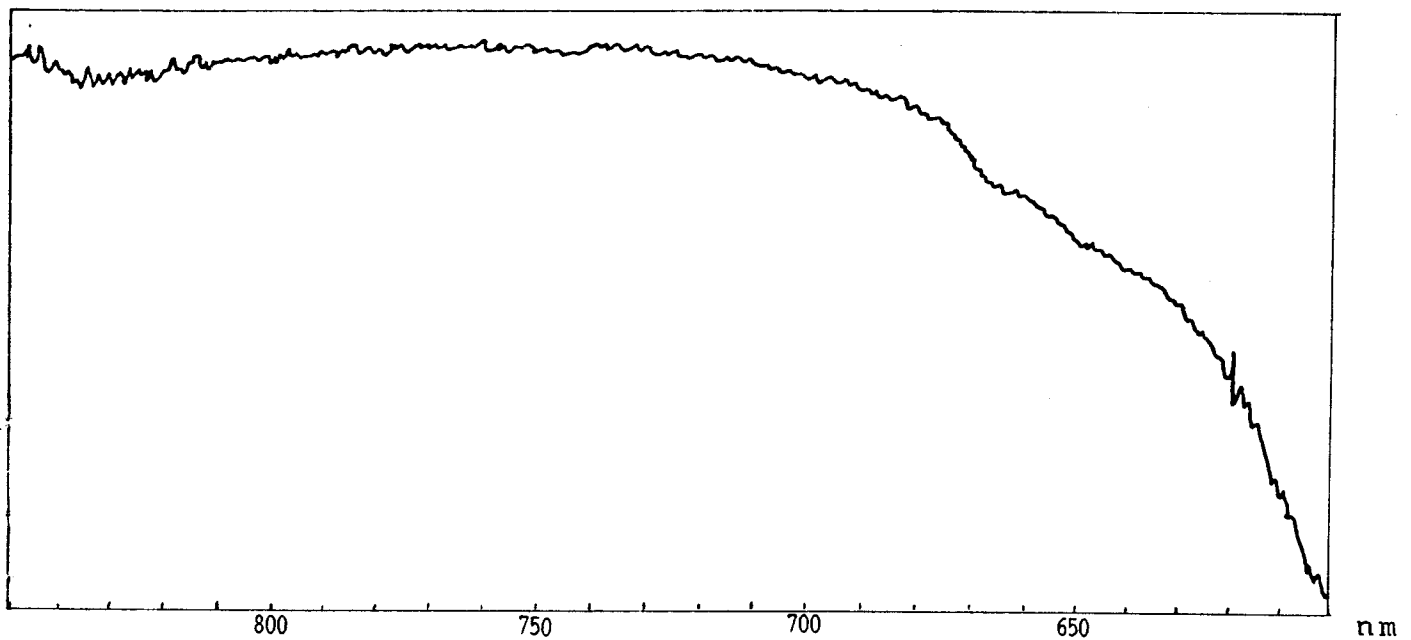


Fig 104: Spectre visible du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}_4)(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ dans le nujol.

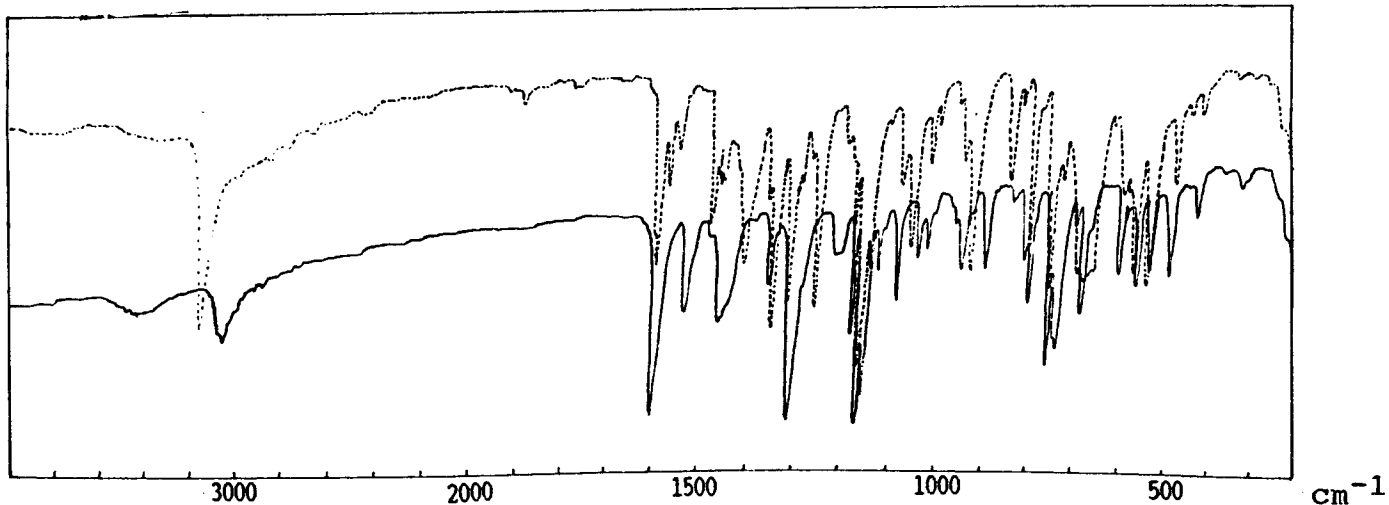


Fig 105: Spectres IR — du complexe $[\text{Ni}(\text{HL}_5)_2]$ dans le KBr
 --- du ligand H_2L_5 dans le KBr.

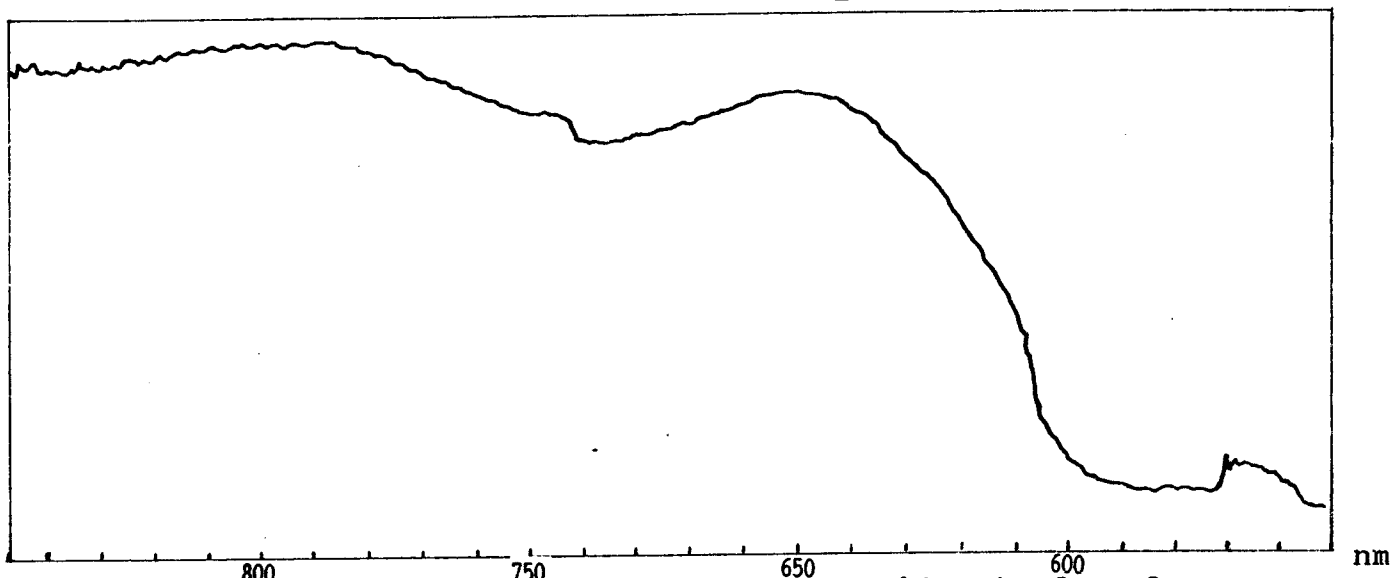


Fig 106: Spectre visible du complexe $[\text{Ni}(\text{HL}_5)_2]$ dans le nujol.

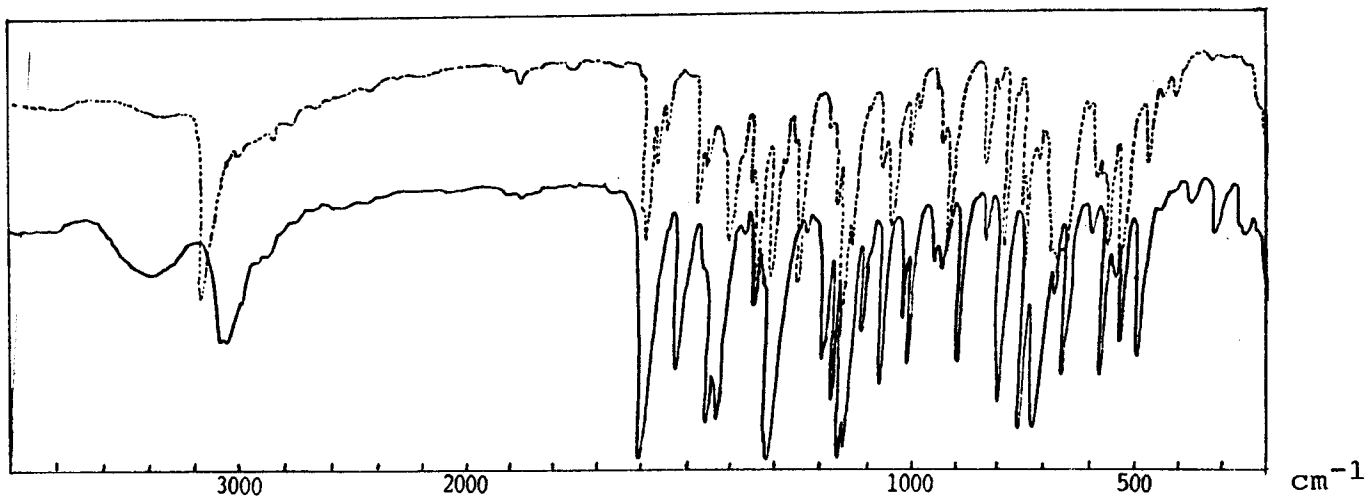


Fig 107: Spectres IR — du complexe $[\text{Cu}(\text{HL}_5)_2]$ dans le KBr
 --- du ligand H_2L_5 dans le KBr.



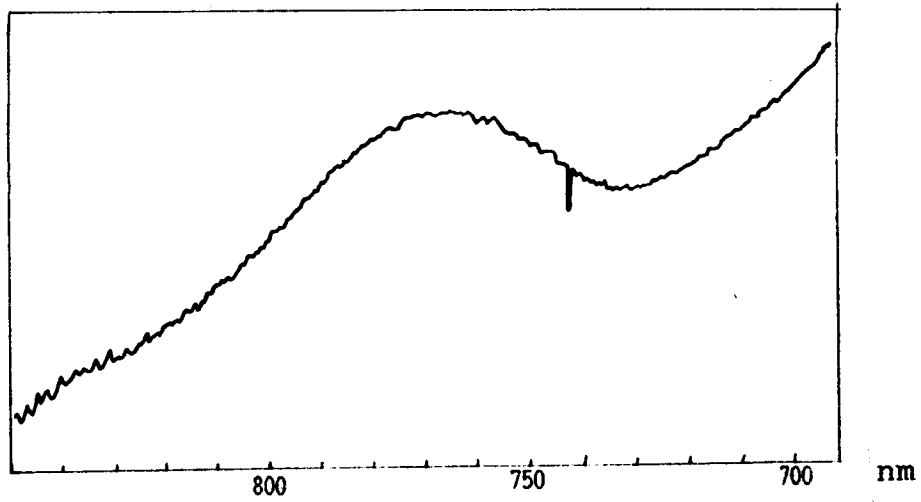


Fig 108: Spectre visible du complexe $[\text{Cu}(\text{HL}_5)_2]$ dans le nujol.

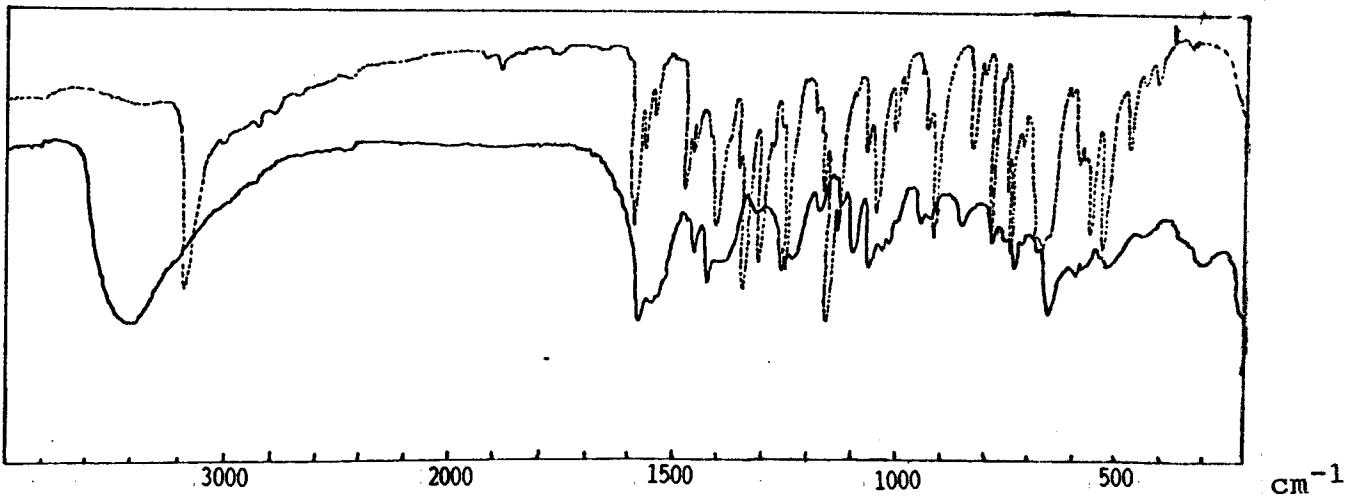


Fig 109: Spectres IR

— du complexe $[\text{Co}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{L}_4) \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$ dans le KBr
 --- du ligand H_2L_5 dans le KBr.

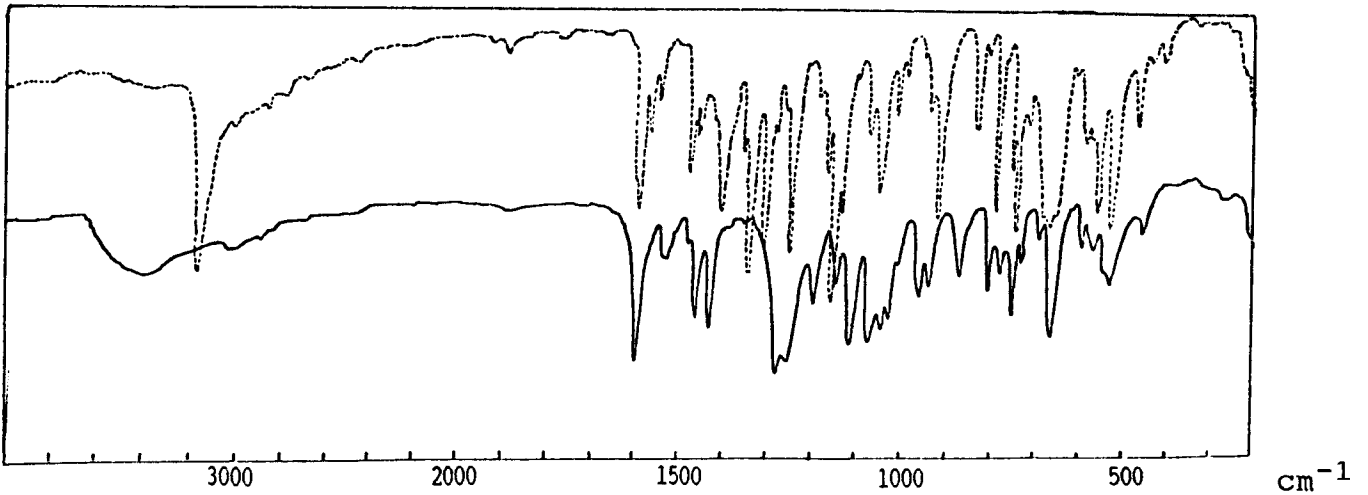
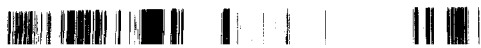


Fig 110: Spectres IR — du complexe $[\text{Co}(\text{HL}_5)\text{Ac}]$ dans le KBr
 --- du ligand H_2L_5 dans le KBr.



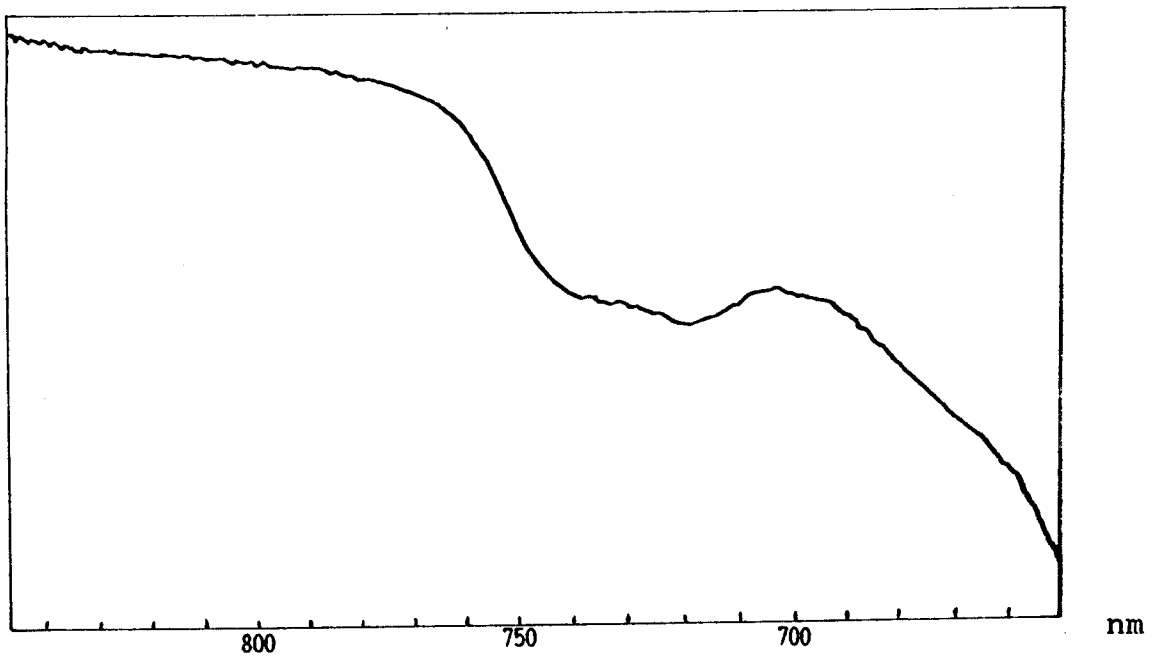


Fig 111: Spectre visible du complexe $[\text{Co}(\text{HL}_5)_2\text{Ac}]$ dans le nujol.

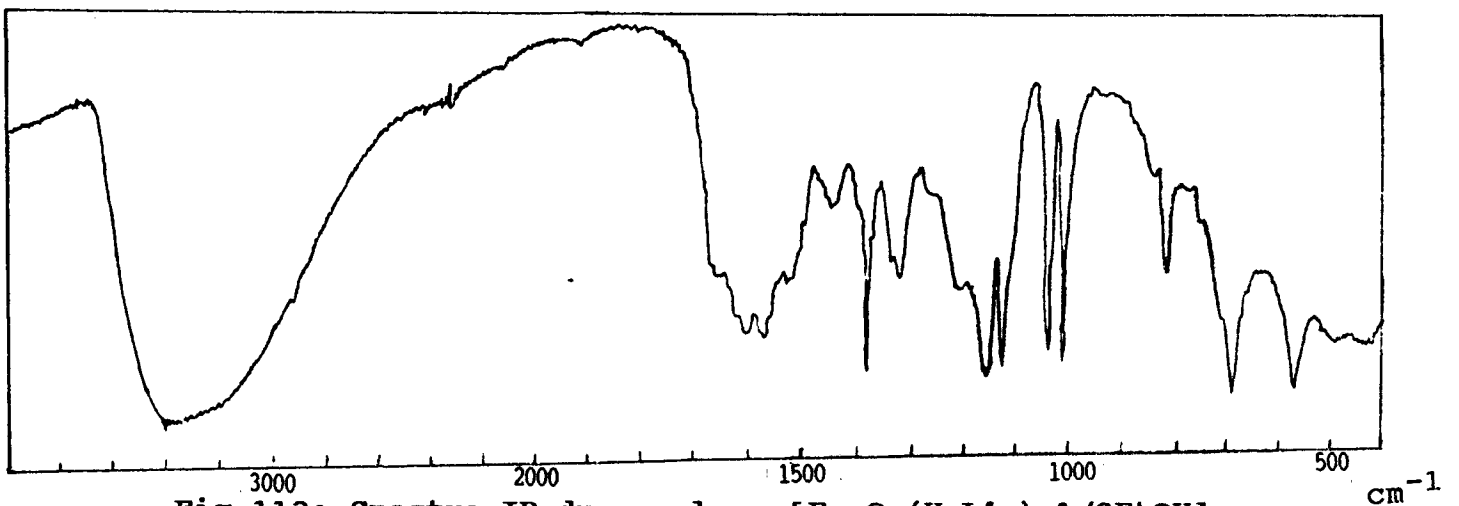


Fig 112: Spectre IR du complexe $[\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{L}'_1).1/2\text{EtOH}]$ dans le KBr.

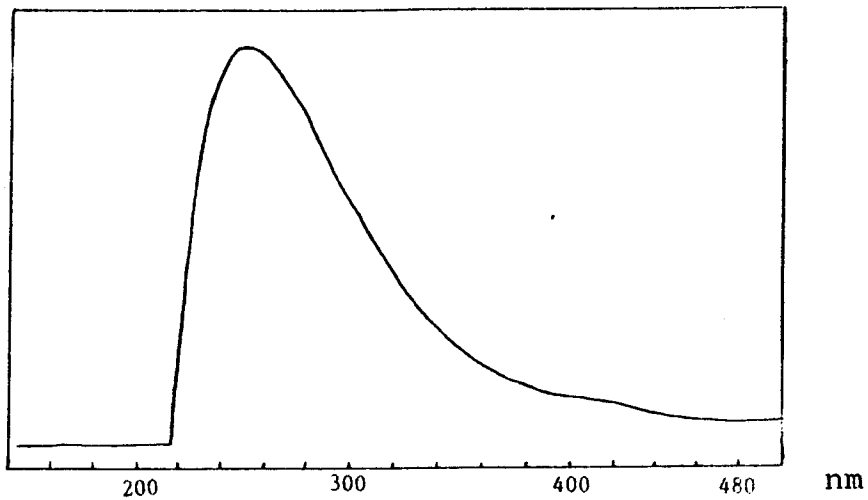


Fig 113: Spectre visible du complexe $[\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{L}'_1).1/2\text{EtOH}]$ dans le DMSO.



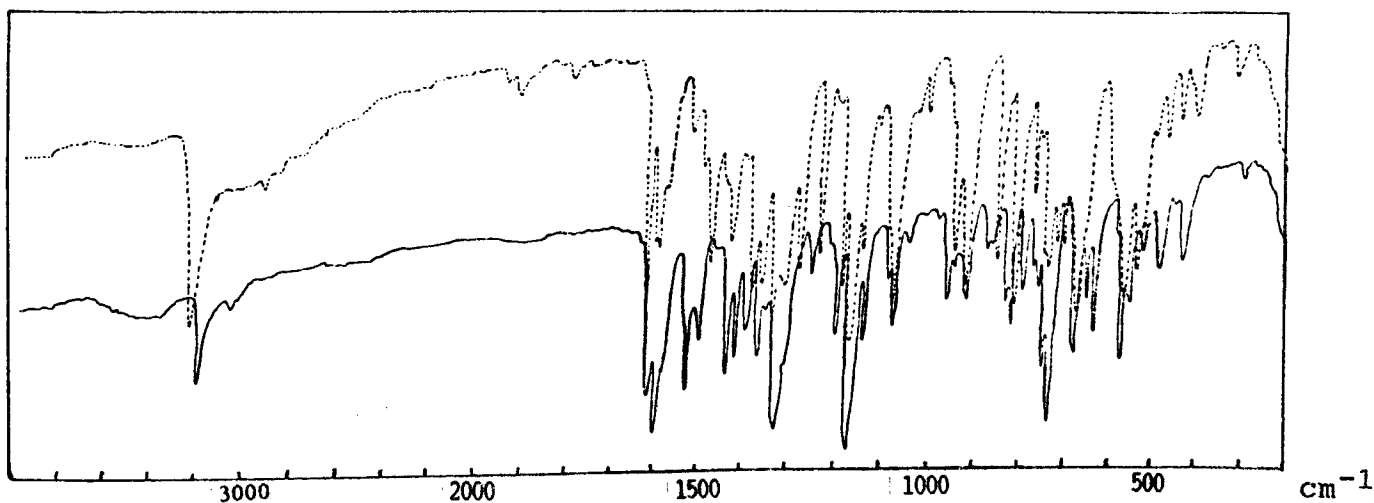


Fig 114: Spectres IR — du complexe $[\text{Ni}(\text{HL}_6)]$ dans le KBr
 --- du ligand H_2L_6 dans le KBr.

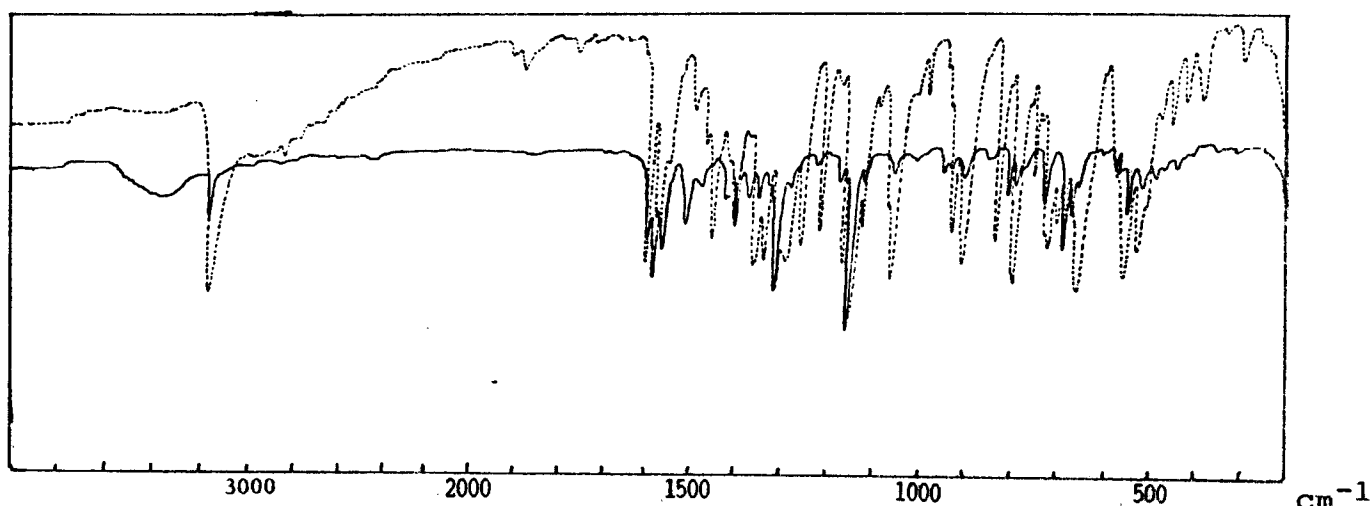


Fig 115: Spectres IR — du complexe $[\text{Cu}(\text{HL}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ dans le KBr
 --- du ligand H_2L_6 dans le KBr.

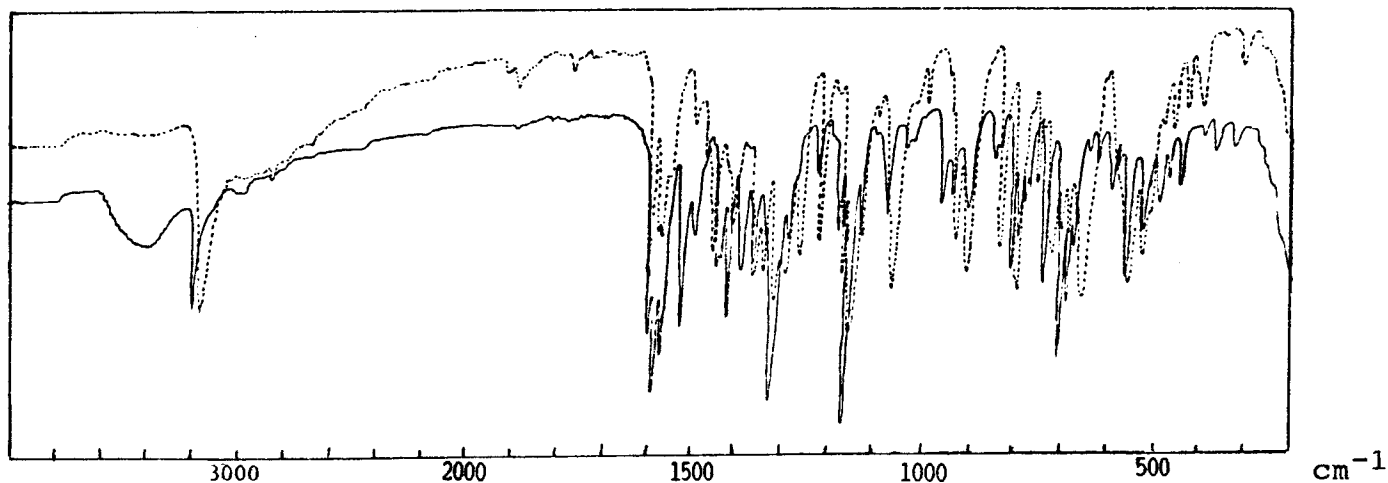


Fig 116: Spectres IR — du complexe $[\text{Cu}(\text{HL}_6)]$ dans le KBr
 --- du ligand H_2L_6 dans le KBr.

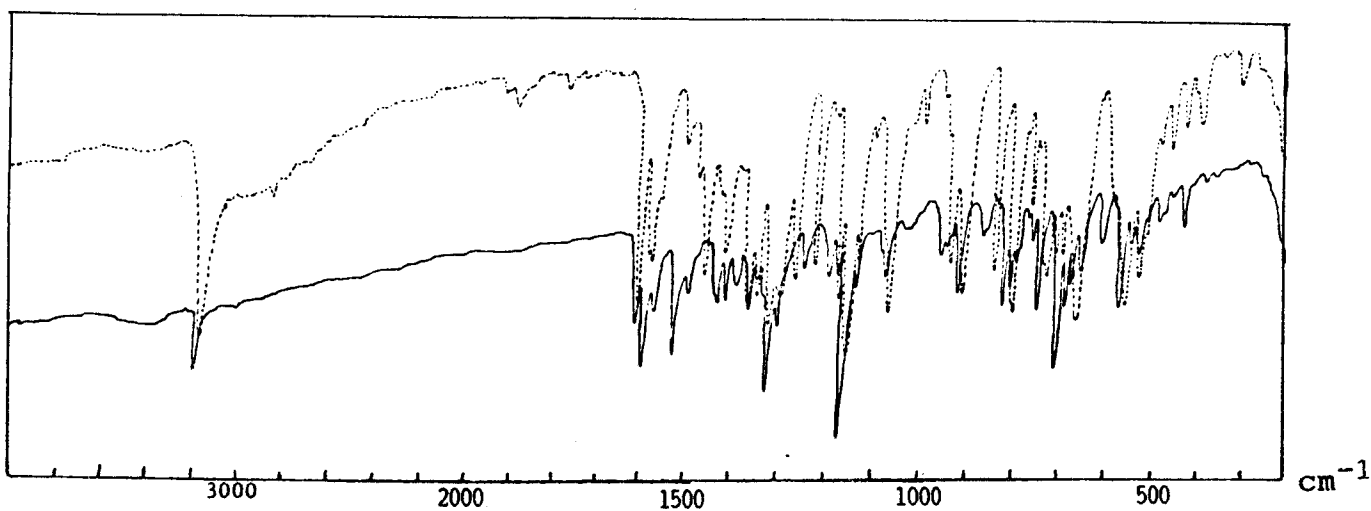


Fig 117: Spectres IR — du complexe $[\text{Co}(\text{HL}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ dans le KBr
 --- du ligand H_2L_6 dans le KBr.

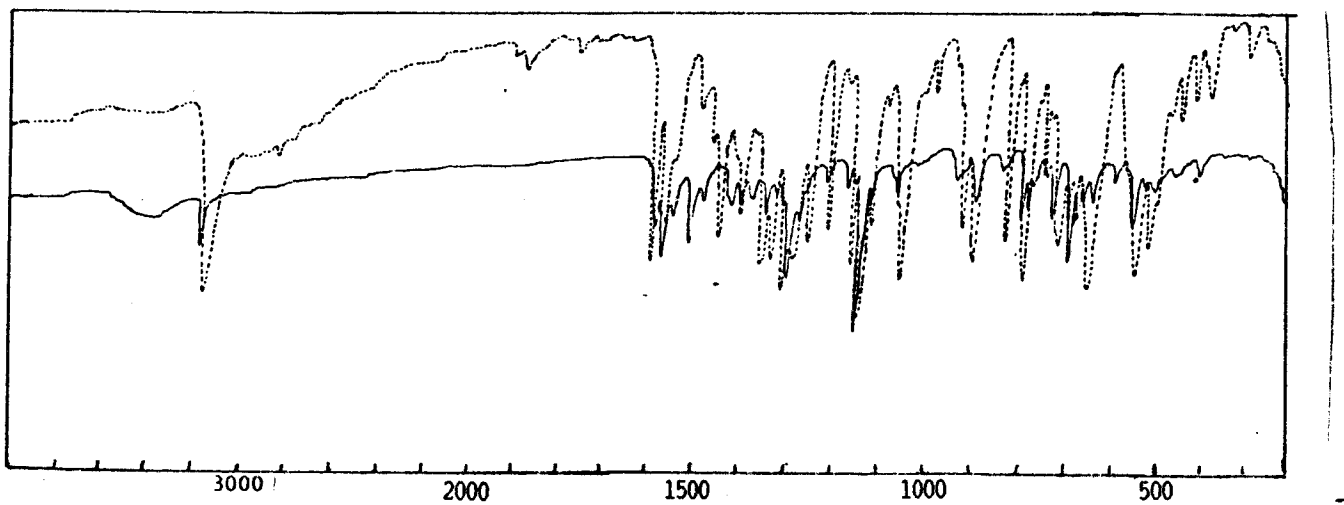


Fig 118: Spectres IR — du complexe $[\text{Co}(\text{HL}_6)_2]$ dans le KBr
 --- du ligand H_2L_6 dans le KBr.

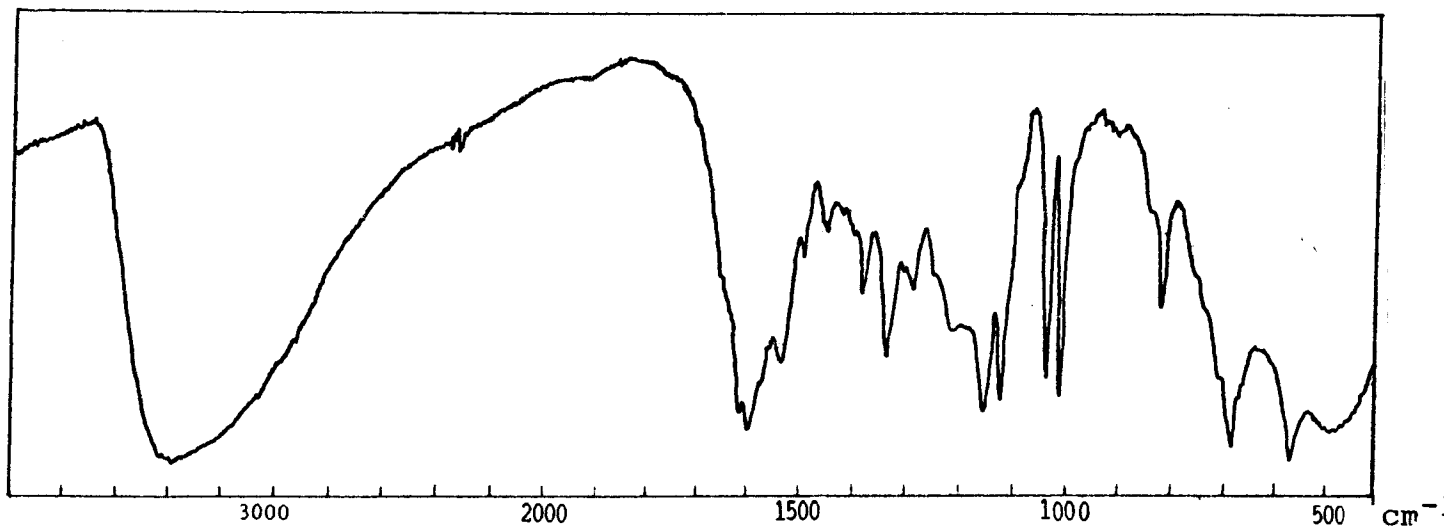


Fig 119: Spectre IR du complexe $[\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{L}'_1)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ dans le KBr.

CONCLUSION



CONCLUSION

Les travaux de cette thèse sont présentés en trois chapitres.

Le premier chapitre est un aperçu bibliographique sur la chimie de coordination des hydrazides et hydrazones d'acide. Des composés analogues sont aussi inclus. Nous avons décrit le but du présent travail à la fin de ce chapitre.

Le second chapitre traite les techniques expérimentales que nous avons utilisé. Nous avons préparé des ligands contenant le groupement sulfonyle: benzènesulfonylhydrazine (BSH), benzènesulfonylhydrazone de salicylaldéhyde (SBSH), benzènesulfonylhydrazone de l'hydroxy-2 naphaldéhyd-1 (HNBSH), p-toluènesulfonylhydrazine (PTSH), p-toluènesulfonylhydrazone de salicylaldéhyde (SPTSH) et p-toluènesulfonylhydrazone de l'hydroxy-2 naphaldéhyd-1 (HNPTSH). Nous avons décrit aussi les différentes méthodes de préparation des complexes dérivés à partir de ces ligands avec les ions Fe(III), Co(II), Ni(II) et Cu(II). Pour les ions métalliques Cu(II), Ni(II) et Co(II), nous avons utilisé des sels d'acétate, tandis que dans le cas de Fe(III), le sel de nitrate est utilisé. Tous les essais pour isoler les complexes ferriques à partir de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ n'ont pas aboutit et au lieu des complexes solides attendus, nous avons obtenus un précipité gélatineux de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$. Les complexes de fer sont préparés en utilisant des proportions équimolaires de nitrate de fer et de ligand (1:1). Tandis que ceux du cobalt, de nickel et de cuivre sont obtenus lorsqu'on mélange le sel de métal et de ligand avec les proportions (1:1) et (1:2). Nous avons décrit aussi dans cette partie, la procédure de travail ainsi que les appareils de spectroscopie (UV, IR, RMN) de conductance et de magnétisme.

Le troisième chapitre est réservé à la discussion de nos résultats. Nous avons proposé des formules pour les complexes

solides isolés sur la base des résultats de l'analyse élémentaire (carbone, hydrogène, azote, métal et quantité de solvant), des spectres UV-visible, IR et RMN et des mesures de magnétisme.

Le titrage pH-métrique montre que les ligands utilisés sont de nature neutre ou faiblement acides (6,10 - 7,20). Sur les courbes de titrage, on observe un point d'inflexion dans le cas du benzène- et p-toluènesulfonylhydrazines alors qu'on observe deux points dans le cas des dérivés d'hydrazones. Ceci suggère qu'il s'agit du proton du groupement NH dans le premier cas et du proton des groupements NH et OH dans le deuxième cas.

Les résultats du titrage conductométrique montrent que les ligands se comportent comme des espèces neutres et/ou anioniques. La décroissance de la conductance suggère la formation des complexes neutres (forme cétonique) alors que la croissance de cette dernière indique la libération d'hydrogène (H^+) durant la formation du complexe et par conséquent on obtient des complexes anioniques. Les faibles valeurs de la conductivité molaire des complexes solides dans la DMF ($< 10 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) indique une nature de non électrolyte pour ces complexes. Il est à signaler que les résultats de la conductance sont en très bon accord avec ceux du titrage pH-métrique.

Nous avons aussi examiné attentivement les mesures spectroscopiques (UV, IR, RMN) des ligands libres, à l'état solide et en solution dans différents solvants (polaires et non polaires). Nous avons expliqué le type des liaisons hydrogènes dans les ligands purs.

Nous avons étudié aussi les mesures magnétiques et spectroscopiques des complexes solides. Les spectres IR montrent que les ligands se comporte de manière mono- et bidentée, en forme cétonique ou énolique. Nous avons déterminé la géométrie autour des ions métalliques sur la base des résultats du magnétisme et des spectres électroniques. Nous avons proposé différentes structures selon les données obtenues.

Enfin, nous avons inclus la liste de références utilisée à la fin de ce chapitre.

BIBLIOGRAPHIE



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Ng. Ph. BUU-HOI, Ng. D. XUONG, Ng. H-HAM, F. BINON and R. ROGER, *J. Chem. Soc.*, 1358 (1953).
2. Q. ALBERT, *Nature, London*, 2, 370 (1953).
3. H. EL-KHADEM, M.F. ISKANDER et S.E. ZAYEN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 320, 261 (1963).
4. H. EL-KHADEM, M.F. ISKANDER et S.E. ZAYEN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 330, 109 (1964).
5. L. EL-SAYED ET M.F. ISKANDER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 435 (1971).
6. N.S. BIRADAR et B.R. HAVINALE, *Inorg. Chim. Acta.*, 17, 157 (1976).
7. N.S. BIRADAR et S.D. ANGADI, *Inorg. Chim. Acta.*, 38, 1405 (1976).
8. M.S. SOULIMAN, A.M. SHALLABY, R.M. EL-CHAZELY et M.M. MOSTAFA, *Polyhedron*, 6, 1319 (1987).
9. A. YACOUTA-NOUR, M.M. MOSTAFA et A.K.T. MAKI, *Trans. Met. Chem.*, 15, 34 (1990).
10. R.M. EL-CHAZELY, M.S. SOULIMAN, A.M. SHALLABY et M.M. MOSTAFA, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 20, 301 (1990).
- 250/ 11. L. FRIEDEMAN, R.L. LITLE et W.R. RECHILE, *Org. Synth. Collect.*, 5, 1055, 1973.
- 271/ 12. M.T. BOGERT et A. STULL, *Org. Synth. Collect.*, 1, 220 (1941).
- 282/ 13. E. WERTHEIM, *Org. Synth. Collect.*, 2, 471, 1961.
- 283 14. J.L. WANG et F.N. BRUSCATO, *Tetrahedron. lett.*, 4593, 1968.



- 254 15. E. HADJOURDIS et D.G. HADJOURDIS, *Chim. Chronica. New Series*, 4, 51, 1975.
- 255 16. T.H. RAKHA, A.A. EL-ASMY, M.M. MOSTAFA ET A.G. EL-KOURSHY, *Trans. Met. Chem.*, 12, 125, 1987.
- 256 17. T.H. RAKHA, M.M. BEKHEIT et K.M. IBRAHIM, *Trans. Met. Chem.*, 14, 371, 1989.
18. A.I. VOGEL, Text Book of practical organic chemistry, 4th Ed., Longmans. INC, New York, 1978.
19. *Synthèse organique*, Vol. 40, 93
20. A. ALBERT et R. ROGER, *J. Chem. Soc.*, 1148 (1949).
21. K. FRENDBERG et F. BLUMMEL, *Ann.*, 440, 51 (1924).
22. A.I. VOGEL, Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, Longman, London, 3th Ed., 1961.
23. B.N. FIGGIS et J. LEWIS, "Techniques in Inorganic chemistry", Vol (iv), Interscience, New York (1965).
24. B.N. FIGGIS et R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 4190 (1958).
25. E. KONIG, "Magnetic properties of coordination and organometallic transition Metal compounds", *Candoll Bronstein new series*, 1966, vol. 2.
26. Advanced Inorganic chemistry, A comprehensive Text Book, F.A. COTTON et G. WILKINSON, 3rd. Ed., Interscience, New York, 863 (1972).
27. W.J. GEARY, *Coord. Chem. Revs.*, 7, 81 (1971).
28. L.J. BELLAMY, The Infrared Spectra of Complex Molecules, London, (1961).
29. K. NAKAMOTO, Infrared Spectra of Inorganic and coordination compounds, Wiley, New York (1970).
30. J.I. BULLOCK et H.A. TAJMIR. RIAHI, *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.*, 34 (1978).
31. C.N.R. RAO, Ultraviolet and visible spectroscopy, Plenum press, New York (1975).

32. B.B. KAUL. and K.B. PANDEYA, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 1035 (1977).
33. E. KONIG, Magnetic Properties of coordination and organometallic Transition Metal Componds, Landlot-Bronstein New series, vol 2, (1966), K.H. HELL WEGE et A.M. HELL WEGE, Springer- Verlag, Berlin-Heindberg, New York.
34. A.D. LEIHR et C.J. BALLHAUSEN, Ann. Phys. (N.Y.);, 6, 134 (1969).
35. M. KATO, K.B. JONASSEN et J.C. FANNING, Chem. Revs., 64, 99 (1964).
36. A.B.P. LEVER, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amesterdam, (1968).
37. E. PAPPALARDO, J. Mol. Spectroscopy, 6, 554 (1961).
38. O.G. HOLMES et D.S. Mc CLURE, J. Chem. Phys., 26, 1986 (1957).
39. A.B.P. LEVER, J. LEWIS et R.S. NYHOLM, J. Chem. Soc., 2552 (1957).
40. H.B. GRAY, Transition Metal Chemistry (R.S. Carlin. Ed), Vol 1, 239 (1965).
41. C.J. BALLHAUSEN, Introduction to Ligand Field Theory, Mc Graw-Hill, 1962.
42. H.A. WEAKLIEM, J. Chem. Phys., 36, 2117 (1962).
43. A.B.P. LEVER et S.M. NELSON, J. Chem. Soc., A, 859 (1966).