الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Dr. Tahar Moulay SAIDA جامعة د الطاهر مولاي سعيدة

Faculté : Technologie كلية التكنولوجيا

Département : Génie des procédés قسم : هندسة الطرائق

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme Master

EnGénie des procédés

Option : **Génie des Procédés des Matériaux**

Présenté par : Mme.DERKAOUI Keltouma

Synthèse Des Ligands Organique A Base De Schiff Et Leur Application Dans La Complexation Des Métaux

Soutenu le /10/2021

Devant le jury :

Mme. BELARBI Ouassila	**MAA**	**Université de Saida**	**Présidente**
Mr. OUAZENE .Mokhtar	**MCB**	**Université de Saida**	**Examinateur**
Mr. DAOUDI. Sofiane	**MCB**	**Université de Saida**	**Rapporteur**

Année Universitaire : 2020-2021

DEDICACES

Dieu,jete remercie.

Je tiens à dédier ce travail :

À

mon mari : LAID GASMI

Mesparents

AISSA et SOLTANI NBIA

À
mes frères ***MOKHTARE***

MENAOUER, SOUFIANE,

ALI , KADDA

Mes beaux - parents
Mohamed et Yahyaoui zohra

Et tout la famille Derkaoui et la famille Gasmi
Sans oublierles ingénieurs de laboratoire zohra et Nawel

Et à La Petite poussine Anfal nour el houda

REMERCIEMENTS:

Je tiens à remercier DIEU le tout puissant pour toute la volonté et la patience d'achever ce modeste travail.

Ce mémoire a été dirigé par **Mr .Sofiane. Daoudi** enseignant à l'université de Saïda, je tiens à le remercier tout spécialement pour la confiance qu'il m'a accordée en me proposant ce sujet de recherche. Je le remercie également pour ses précieux conseils en me dirigeant tout au long de la réalisation de ce mémoire.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à **Mme Ouassila Belarbi** enseignante à l'université de saida, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie chaleureusement **Mr. Mokhtar. Ouazen**, enseignant à l'université de saida, pour avoir participé avec intérêt à mon jury de mémoire en qualité d'examinateur.

Un grand merci à mes professeurs et mes collègues de la spécialité de génie des procédés et matériaux De l'université de saida, Promotion 2021.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements et l'expression de Mon respect à mes collègues Ziani .AMAL ET, **Aimer. IKRAM**, qui m'ont donné un coup de main et m'ont beaucoup aidé.

Enfin je veux dit remercie à toute ma famille; sur tout à Mon Marie mes parents, mes frères et mon cousin **K. Derkaoui**. Pour leur soutien tout au long de ces années.

Enfin je tiens à remercier tous ceux qui ont collaboré de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Soyez assuré de ma profonde gratitude.

DERKAOUI KELTOUM

Liste des figures

Chapitre I : Aspect sur les Métaux de Transitions

Figure I.1 : *Classification périodique des éléments……..…..…* **05**

Figure I.2 : *Exemple d'orbitale $3d^{10}$ complètement remplie : Le zinc ($_{30}Zn$)……..…..* **06**

Figure I.3 : *Représente des différents groupes des cations métalliques……..* **09**

Figure I.4 : *Porphyrine (à gauche) et son association à un atome de fer pour former un hème (à droite)……..* **11**

Chapitre II : Généralité Sur Les Ligands Organiques

Figure II.1: *Mode de coordination de l'éthylènediamine……..…* **15**

Figure II.2: *Exemple d'un ligand tridenté……..* **16**

Figure II.3: *Exemple d'un ligand tétradenté……..* **16**

Figure II.4: *Exemple d'un ligand pentadenté……..…..* **17**

Figure II.5: *Exemple d'un ligand polydentés……..…..* **17**

Figure II.6: *Exemple d'un ligand macrocyclique……..* **18**

Figure II.7: *Exemple d'un Complexe d'un ligand chélate……..* **18**

Figure II.8: *Exemple d'un Complexe d'un ligand pontant……..* **19**

Figure II.9: *Complexe avec un ligand ponté (OH) Les ligands ponts les plus courants sont : OH^-, S^{2-}, CO^{2-}, PO^{3-}, NH^{2-}* **……** **20**

Figure II.9: *Complexe avec ligand ambidenté……..…..* **20**

Figure II.10 *: les sphères de coordinations……..…..* **22**

Figure II.11: *Structure générale de base de Schiff……..* **23**

Figure II.12: *Structure N- (salicylidène) -2-hydroxyaniline……..* **25**

Figure II.13: *Structure de composes a effet antifongique……..…..* **25**

Figure II.14: *Structure d'Ancistrocladidine……..…..* **25**

Figure II.15: *Structure de composes a effet anti tumoral……..…..* **26**

Figure II.16: *Structure (2,5-diméthoxyphényl) méthylidène] pyridine-4-carbohydrazides….* **26**

Figure II.17: *Structure de composes a effet anti-inflammatoire……..…..* **26**

Figure II.18: *Structure de 3-(benzylideneamino)-2-phenylquinazoline-4(3H)-one……..…..* **27**

Figure II.19 : *Structure de composes a effet antioxydant……..…..* **27**

Chapitre III : Chimie des Complexes Métalliques

***Figure III.1**: Exemple des sites de coordination des phosphines, des amines ou des……* **33**

***Figure III.2**: Exemple des* complexes *des mononucléaires, bimétalliques et tri-métallique...* **35**

Chapitre IV : Techniques et appareillages utilisés

***Figure IV.1:** Chromatographie sur couche mince……* **42**

***Figure IV.2:** La migration du solvant……* **43**

***Figure IV.3:** Spectrophotomètre.IR Shimadzu FTIR-8300……* **44**

***Figure IV.4** : Spectrophotomètre UV-Visible Shimadzu UV-2401PC……* **44**

Chapitre V : Synthèse des ligands

***Figure V.1:** Spectre infrarouge du composé **L-1** dans le KBr……..* **48**

***Figure V.2:** Spectre UV-visible du ligand L-1……* **48**

***Figure V.3:** Spectre infrarouge du composé **L-2** dans le KBr……* **50**

***Figure V.4:** Spectre UV-visible du ligand L-2……..* **50**

Chapitre VI Synthèse des complexes

***Figure V.1.** Spectre infrarouge du complexe de Cobalt (II) dans le KBr……* **52**

***Figure V.2.** Spectre UV-visible du complexe Cobalt (II)……* **52**

***Figure V.3.** Spectre infrarouge du complexe de Nickel (II) dans le KBr……* **54**

***Figure V.4.** Spectre UV-visible du complexe Nickel (II)……* **54**

***Figure V.5.** Spectre infrarouge du complexe de Cuivre (II) dans le KBr……* **56**

***Figure V.6.** Spectre UV-visible du complexe Cuivre (II)……* **56**

***Figure V.7.** Spectre infrarouge du complexe de Zinc (II) dans le KBr……* **58**

***Figure V.8.** Spectre UV-visible du complexe Zinc (II)……* **58**

***Figure V.9.** Spectre infrarouge du complexe de Cadmium (II) dans le KBr……* **60**

***Figure V.10.** Spectre UV-visible du complexe Cadmium (II)……* **60**

***Figure V.11.** Spectre infrarouge du complexe de Cobalt (II) dans le KBr……..* **62**

***Figure V.12.** Spectre UV-visible du complexe Cobalt (II)……..* **62**

***Figure V.13.** Spectre infrarouge du complexe de Nickel (II) dans le KBr……..* **64**

***Figure V.14.** Spectre UV-visible du complexe Nickel (II)……..* **64**

***Figure V.15.** Spectre infrarouge du complexe de Cuivre (II) dans le KBr……..* **66**

***Figure V.16.** Spectre UV-visible du complexe Cuivre (II)……..* **66**

***Figure V.17.** Spectre infrarouge du complexe de Zinc (II) dans le KBr……..* **68**

Figure V.18. *Spectre UV-visible du complexe Zinc (II)*…….... **68**
Figure V.19. *Spectre infrarouge du complexe de Cadmium (II) dans le KBr*……. **70**
Figure V.20. *Spectre UV-visible du complexe Cadmium (II)*……. **70**
Figure V.21. *Spectre infrarouge du complexe de Cobalt (II) dans le KBr*…….... **72**
Figure V.22. *Spectre UV-visible du complexe Cobalt (II)*……... **72**
Figure V.23. *Spectre infrarouge du complexe de Nickel (II) dans le KBr*……..... **74**
Figure V.24. *Spectre UV-visible du complexe Nickel (II)*……..... **74**
Figure V.25. *Spectre infrarouge du complexe de Cuivre (II) dans le KBr*……... **76**
Figure V.26. *Spectre UV-visible du complexe Cuivre (II)*……... **76**
Figure V.27. *Spectre infrarouge du complexe de Zinc (II) dans le KBr*……..... **78**
Figure V.28. *Spectre UV-visible du complexe Zinc (II)*……..... **78**
Figure V.29. *Spectre infrarouge du complexe de Cadmium (II) dans le KBr*……. **80**
Figure V.30. *Spectre UV-visible du complexe Cadmium (II)*……. **80**

Liste des schémas

Schéma III.1 : *Type de liaison et énergie de liaison*…….. **30**

Schéma III.2 : *Exemple de réaction de complexation de formation des bauxites*…… **36**

Schéma III.3 : *Exemple de réaction de complexation de formation thiosulfate d'argent*…… **36**

Schéma III.4 : *Exemple de réaction de complexation des métaux noble*…… **36**

Chapitre V : Synthèse des ligands

Schéma V.1 : *Synthèse du ligand L-1*…… **47**

Schéma V.2 : *Synthèse du ligand L-2*…… **49**

Chapitre VI Synthèse des complexes

Schéma VI.1 : *Synthèse du complexe de Cobalt (II)*…… **51**

Schéma VI.2 : *Synthèse du complexe de Nickel (II)*…… **53**

Schéma VI.3 : *Synthèse du complexe de Cuivre (II)*…… **55**

Schéma VI.4 : *Synthèse du complexe de Zinc (II)*…… **57**

Schéma VI.5 : *Synthèse du complexe de Cadmium (II)*…… **59**

Schéma VI.6 : *Synthèse du complexe de Cobalt (II)*…… **61**

Schéma VI.7 : *Synthèse du complexe de Nickel (II)*…… **63**

Schéma VI.8: *Synthèse du complexe de Cuivre (II)*…… **65**

Schéma VI.9 : *Synthèse du complexe de Zinc (II)*…… **67**

Schéma VI.10 : *Synthèse du complexe de Cadmium (II)*…… **69**

Schéma VI.11 : *Synthèse du complexe de Cobalt (II)*…… **71**

Schéma VI.12 : *Synthèse du complexe de Nickel (II)*…… **73**

Schéma VI.13 : *Synthèse du complexe de Cuivre (II)*…… **75**

Schéma VI.14 : *Synthèse du complexe de Zinc (II)*…… **77**

Schéma VI.15 : *Synthèse du complexe de Cadmium (II)*…… **79**

Liste des tableaux

Tableau I.1. *Classification des métaux de transition dans le tableau périodique…….....* **05**

Tableau I.2 : *Les propriétés de la première série des éléments de transition……..* **06**

Tableau III-1: *préfixes des complexes……* **32**

Tableau VI. 1 : *Liste des produits chimiques utilisés……..* **45**

Sommaire

Liste des figures
Liste des schémas
Liste des tableaux

Chapitre I : Aspect sur les Métaux de Transitions

I-1 Introduction……. **04**
I-2 Métaux de transition……. **04**
I-2-1 Définition…….. **04**
I-3 Propriétés des métaux de transition…….. **06**
I-4 Quelques caractéristiques générales des métaux de transition……. **06**
I-4-1 Caractéristiques communes des métaux de transition…….. **07**
I-4-2 Propriétés chimiques des métaux de transition……. **08**
I-4-3 La couleur des dérivés des éléments de transition……... **09**
I-4-4 Degrés d'oxydation et chimie redox…….. **09**
I-5 Aptitude des métaux à former des complexes…….. **09**
I-6 Propriétés magnétiques des métaux de transition…… **10**
I-6-1 Origine du magnétisme……. **10**
I-7 Importance des métaux de transition…… **10**
I-7-1 Importance biologique…….. **10**
I-7-2 Importance industrielle et économique……. **11**
Référence…… **13**

Chapitre II : Généralité Sur Les Ligands Organiques

II-1 Définition des ligands……. **14**
II-2 Classification des Ligands…….. **14**
II-2-1 Les ligands monodentés…….. **15**
II-2-2 Les ligands bidentés……. **15**
II-2-3 Le ligand tridenté……. **16**
II-2-4 Le ligand tétradenté…… **16**
II-2-5 Le ligand pentadenté…… **17**
II-2-6 Les ligands polydentés……. **17**
II-2-7 Ligands macrocycliques…….. **18**
II-2-8 Les ligands Chélatants……. **18**
II-2-9 Les ligands pontants…… **19**
II-2-10 Les ligands ambidentés……. **20**
II-3 Les deux grandes familles…….. **21**
II-3-1 Les ligands L…… **21**
II-3-2 Les ligands X……... **21**
II-4 La solvatation…… **21**
II-5 Réactivités du ligand……... **23**
II-6 Les ligands des bases de Schiff……... **23**
II-6-1 Propriété spectroscopique des bases de Schiff…… **24**
II-6-2 Utilisation des bases de Schiff…… **24**
II-6-3 Applications biologiques ligands de base de schiff……... **24**
Référence…… **28**

Chapitre III : Chimie des Complexes Métalliques

III-1 Introduction…… **30**
III-2 Définition d'un complexe…….. **30**
III-3 Historique……... **32**
III-4 Site de coordination…… **33**
III-5 Structure d'un complexe…… **33**
III-6 Le nombre de coordination…… **34**
III-7 Types de complexes…….. **35**
III-8 Applications des complexes…….. **35**
III-8-1 En métallurgie…… **36**
III-8-2 En photographie……. **36**
III-8-3 En chimie des solutions…… **36**
III-8-4 Récupération des métaux nobles……... **36**
III-8-5 Pigments de coloration……... **37**
III-8-6 Bains de galvanoplastie…….. **37**
III-8-7 En médecine……... **37**
III-8-8 Les composés naturels…… **37**
III-8-9 Chimie analytique……... **37**
III-8-10 Les complexes métalliques en catalyse…… **38**
Référence…… **39**

Chapitre IV : Techniques et appareillages utilisés

IV.1. Techniques et appareillages utilisés…… **41**
IV .1.1. La pesée ……... **41**
IV.1.2. Chauffage ……. **41**
VI .1.3. Température de fusion ……. **41**
VI .1.4. Mesure de température …… **41**
VI .1.5. la conductivité……... **41**
VI .1.6. La chromatographie sur couche mince (CCM)…….. **41**
VI .2. Techniques spectroscopiques ……. **43**
VI .2.1. Spectrophotométrie IR ……. **43**
VI .2.2. Spectrophotométrie UV-visible ……... **44**
VI .3. La liste des produits chimiques utilisés …….. **45**
Référence …..……. **46**

Chapitre V : Synthèse des ligands

V.1. Synthèse du ligand L1 (*N*,*N*'-dicyclohexylideneethane-1,2-diamine)……... **47**
V.1. 1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du ligand L1…….…... **47**
V.1. 2. Caractérisation par UV-Visible du ligand L1…… **48**
V.2. Synthèse du ligand L2 *N*,*N*'-di[(2*Z*)-heptan-2-ylidene]ethane-1,2-diamine…….. **49**
V.2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du ligand L2…….…… **49**
V.2.2.Caractérisation par UV-Visible du ligand L2…….. **50**

Chapitre VI Synthèse des complexes

V.1. Synthèses des complexes dérivés du ligand L1……. **51**
V.1.1. Synthèse du complexe de Cobalt (II)…….. **51**
V.1.1.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Cobalt (II)…….. **51**
V.1.1.2.Caractérisation par UV-Visible du complexe de Cobalt (II)…… **52**
V.1.2. Synthèse du complexe de Nickel (II)…….. **53**
V.1.2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Nickel (II)…….. **53**
V.1.2.2. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Nickel (II)…… **54**
V.1.3. Synthèse du complexe de Cuivre (II)…….. **55**
V.1.3.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Cuivre (II)…….. **55**
V.1.3.2. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Cuivre (II)…… **56**
V.1.4. Synthèse du complexe de Zinc (II)……. **57**
V.1.4.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Zinc (II)…….. **57**
V.1.4.2. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Zinc (II)……... **58**
V.1.5. Synthèse du complexe de Cadmium (II)……. **59**
V.1.5.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Cadmium (II)…. **59**
V.1.5.2. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Cadmium (II)…….. **60**
V.2. Synthèses des complexes dérivés du ligand L2……. **61**
V.2.1. Synthèse du complexe de Cobalt (II)…….. **61**
V.2.1.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Cobalt (II)…… **61**
V.2.1.2.Caractérisation par UV-Visible du complexe de Cobalt (II)…… **62**
V.2.2. Synthèse du complexe de Nickel (II)…….. **63**
V.2.2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Nickel (II)…… **63**
V.2.2.2. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Nickel (II)…… **64**
V.2.3. Synthèse du complexe de Cuivre (II)…….. **65**
V.2.3.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Cuivre (II)…….. **65**
V.2.3.2. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Cuivre (II)……... **66**
V.2.4. Synthèse du complexe de Zinc (II)……. **67**
V.2.4.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Zinc (II)…….. **67**
V.2.4.2. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Zinc (II)……... **68**
V.2.5. Synthèse du complexe de Cadmium (II)……. **69**
V.2.5.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Cadmium (II)…. **69**
V.2.5.2. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Cadmium (II)…….. **70**
V.3. Synthèses des complexes dérivés du ligand mixte L1 et L2…….. **71**
V.3.1. Synthèse du complexe de Cobalt (II)…….. **71**
V.3.1.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Cobalt (II)…… **71**
V.3.1.2.Caractérisation par UV-Visible du complexe de Cobalt (II)…… **72**
V.3.2. Synthèse du complexe de Nickel (II)…… **73**
V.3.2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Nickel (II)…… **73**
V.3.2.2. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Nickel (II)…… **74**
V.3.3. Synthèse du complexe de Cuivre (II)…….. **75**
V.3.3.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Cuivre (II)…….. **75**
V.3.3.2. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Cuivre (II)……... **76**
V.3.4. Synthèse du complexe de Zinc (II)……. **77**
V.3.4.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Zinc (II)…….. **77**
V.3.4.2. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Zinc (II)……... **78**
V.3.5. Synthèse du complexe de Cadmium (II)……. **79**
V.3.5.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Cadmium (II)…. **79**
V.3.5.2. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Cadmium (II)…….. **80**
Conclusions…… **81**
Annexe…… **83**

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Bien que les complexes aient été synthétisés vers le début du XIXème siècle, les notions de la chimie de coordination sont apparues en 1893 par Alfred Werner **[1].**

En chimie de coordination, les bases de Schiff sont une classe importante de ligands et rencontrent des applications répandues dans différents domaines. L'interaction de ces ligands et des ions métalliques donne des complexes de différentes géométries potentiellement biologiquement actives **[2].**

L'étude des complexes qui résultent de la fixation des ligands sur des cations métalliques a fait depuis des années l'objectif de plusieurs études scientifiques, la compréhension de leurs structures, composition, conformations, et même leurs applications biologiques **[3].**

Les ligands bases de Schiff peuvent se présenter sous forme de différents types ayant des sites de coordination de nature variée et se définissent comme un ensemble de produits chimiques comportant un ou plusieurs groupements imines **[4].**

Ces dernières années, les chercheurs ont attiré énormément d'attention sur les bases de Schiff, et leurs complexes métalliques dus à de nombreuses applications en pharmacologie**[5]** tels qu'antiviraux**[6]**, antifongiques**[7]**, antimicrobiens**[8]**, antipaludéen**[9]**, antituberculeux**[10]**, anticancéreux**[11]**, anti-VIH**[12]**.

Les préparations de ces composés sont simples et attrayantes. Ils sont préparés en condensant un composé carbonyle avec une amine, généralement à reflux dans de l'alcool.

Sont des composés organiques polyvalents ils sont largement utilisées comme ligands bi- ou tri-dentés en chimie de coordination comme ils ont la capacité de former des complexes stable de métaux de transition.

Ils montrent une large gamme d'application en médecine, pharmacie**[13]**, chimie de coordination**[14]**, activités biologiques, industries, alimentation emballages**[15]**, colorants et polymères et également utilisé comme détecteur d'O_2**[16]**.

Cette mémoire ouvre d'intéressantes directions de recherche. Elle s'inscrit dans le cadre général des études des ligands et ses complexes métalliques.

Le travail présenté dans ce manuscrite réalisé outre l'introduction et la conclusion générale, se divises-en deux grand parties détaillées, dont la première partie (partie théorique) est subdivisé en trois chapitres.

- La premier chapitre présente un aspect sur les métaux de transitions, leurs propriétés, leurs caractéristiques ainsi de leurs importances.
- Le deuxième chapitre on présente une mise au point bibliographique sur les ligans Organiques et leurs classifications
- Dans le troisième chapitre, nous rappellerons une généralité sur la chimie des complexes métalliques, leurs structures et leurs applications.

La deuxième partie du ce travail (partie expérimentale) sera consacré à la description détaillées des différentes techniques et les modes opératoires adoptés. Ainsi que toutes les interprétations et les discussions des résultats concernant : la synthèse et caractérisation des ligands, ainsi la synthèse et caractérisation des complexes,

Enfin ce travail et achevé par une conclusion générale reprend les principaux résultats obtenus et quelque perspective évoquées en guise d'extension à ce travail.

Référence

[1] Christian S. Diercks, Markus J. Kalmutzki, Nicolas J. Diercks, Omar M. Yaghi, *ACS Central Science*, **2018,** *4* (11), 1457-1464.

[2] Claudiu T. Supuran, Complexes with Biologically Active Ligands. Part 1. 1996, 3, 1.

[3] Mickaël Claudel, Justine V. Schwarte , Katharina M. Fromm, Chemistry, 2020, 2, 849–899 .

[4] Mohammad Nasir Uddin, Sayeda Samina Ahmed & S. M. Rahatul Alam, *Journal of Coordination Chemistry*, **2020**, 73(23), 3109-3149.

[5] Thierry Y Fonkui, Monisola I Ikhile, Derek T Ndinteh, Patrick B Njobeh, *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, **2018**, 17 (12), 2507-2518.

[6] Miloud MM, El-ajaily MM, Al-noor TH, Albarki NS, *J Bacteriol Mycol*, **2020**, 7(1), 1-5.

[7] Anaja Omanakuttan, G Priyanka, R Divya Mohan, *Materials Science and Engineering*, **2019**,561, 012050.

[8] Fonkui, T.Y., Ikhile, M.I., Njobeh, P.B. *et al.* *BMC Chemistry*, **2019**, 13, 127.

[9] Ramesh S. Yamgar, Y.Nivid, Sudhir S. Sawant, *International Journal of Advance Research*, **2013**, 1, 9, 1-22.

[10] Alessia Catalano, Maria Stefania Sinicropi, Domenico Iacopetta, Jessica Ceramella, et al, *Appl. Sci*. **2021**, 11, 6027 ,1-18.

[11] D. Sriram, P. Yogeswari, N.S. Myneedu, V. Saraswat, Abacavir, *Bioorg. Med. Chem. Lett*, **2006**, 16, 2127–2129.

[12] Narendra Kumar Chaudhary et al., *BIBECHANA*, **2021**, 18, 214-230.

[13] Jyoti Sharma, *Pernita* Dogra, Nadeem Sharma, Ajay, *AIP Conference Proceedings*, **2019**, 2142, 060002.

[14] Barbara Miroslaw, *Int. J. Mol. Sci*. **2020**, 21, 3493, 2-8.

[15] Mithun Kumar Ghosh, Sayantan Pathak, Tanmay Kumar Ghorai, *ACS Omega*, **2019**, 4, 16068−16079.

Partie A (Théorique)

Chapitre A-1 : Aspect sur les Métaux de Transitions

Chapitre I : Aspect sur les Métaux de Transitions

I-1 Introduction :

Les métaux représentent 2/3 des éléments du tableau périodique et environ 24% de la masse de la planète. Ce qui distingue les métaux des non métaux est leurs liaisons interatomiques. Les métaux de transition jouent un rôle très important dans la vie de tous les jours. Ces éléments occupent 90 % de la classification périodique. Leur particularité est leurs orbitales d qui leur confèrent certaines propriétés particulières : couleur, magnétisme, conductivité...etc. **[1]**.

Ils ont une chimie extrêmement riche, de multiples degrés d'oxydation, de nombreux types de liaison, des complexes moléculaires de structures très variables. Ils sont très utilisés pour leur réactivité en catalyse **[2]**, et comme centres actifs en chimie biologique **[3]**. (métalloprotéines). Le fer est, parmi eux, le plus abondant et le plus utilisé.

I-2 Métaux de transition :

I-2-1 Définition :

Un élément métal de transition est un élément qui forme un ou plusieurs ions stables avec des orbitales *d* incomplètes. Sur la base de cette définition, le scandium et le zinc ne sont pas des métaux de transition, même s'ils font partie du bloc *d*.

Le bloc *d* est un bloc du tableau périodique constitué des éléments chimiques du groupe I_B au groupe VIII_B du tableau périodique. Il est appelé ainsi parce que la configuration électronique des éléments qui le composent est caractérisée à l'état fondamental par une sous-couche de plus haute énergie de type *d* (diffuse), correspondant au nombre quantique azimutal ($\ell = 2$). Ce bloc contient tous les métaux de transition, trois métaux pauvres dans le groupe I_B, ainsi qu'un lanthanide et un actinide dans le groupe III_B.

Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'ils semblaient assumer la transition entre les éléments à caractères métalliques très prononcés et les non-métaux (anciennement métalloïdes). Dans le tableau de mendeleïeff, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments **[4]**. **(Figure. I.1***)*

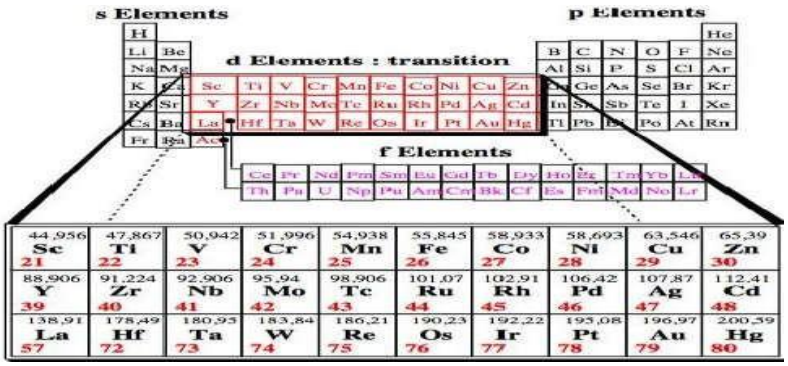


Figure I.1 : *Classification périodique des éléments mettant en évidence les colonnes I à VIII, les éléments (s) et (p) et les éléments de transition(d)*

La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une couche d'orbitales

(d) Incomplètement saturée en électrons. Les cinq orbitales (***d***) se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des règles de Hund*. **(Tableau I.1).**

Tableau I.1. Classification des métaux de transition dans le tableau périodique

groupe	élément	Configuration
IIIb	Sc	[Ar] $3d^1\ 4s^2$
IVb	Titane	[Ar] $3d^2\ 4s^2$
Vb	Vanadium	[Ar] $3d^3\ 4s^2$
VIb	Chrome	[Ar] $3d^5\ 4s^1$
VIIb	Manganèse	[Ar] $3d^5\ 4s^2$
VIIIb	Fer	[Ar] $3d^6\ 4s^2$
	Cobalt	[Ar] $3d^7\ 4s^2$
	Nikel	[Ar] $3d^8\ 4s^2$
Ib	Cuivre	[Ar] $3d1^0\ 4s^1$
IIb	Zinc	[Ar] $3d^{10}\ 4s^2$

Règles de HUND : C'est le principe empirique : lorsqu'une couche d'orbitales est occupée par des électrons, la distribution s'effectue de manière à ce que les électrons

occupent un nombre maximal d'orbitales de cette couche.

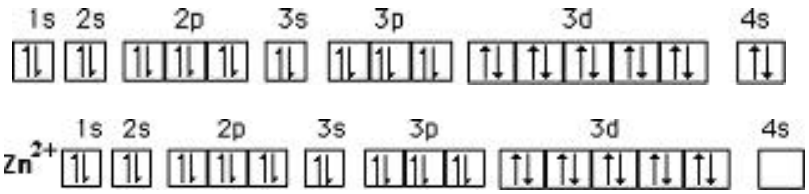


Figure I.2 : *Exemple d'orbitale $3d^{10}$ complètement remplie : Le zinc ($_{30}Zn$).*

I-3 Propriétés des métaux de transition :

Les éléments de transition sont des métaux : leur dureté, température de fusion et d'ébullition sont élevés .Ces propriétés suggèrent l'existence de force intense entre les atomes dans le réseau métallique .Elles sont beaucoup plus importantes que celles qui s'exercent entre les atomes des éléments des blocs **s**ou **p [5]**

Le tableau ci-dessus représente les propriétés physiques de la première série des éléments de transition **(Tableau I.2)**.

Tableau I.2 : *Les propriétés de la première série des éléments de transition.*

Éléments	**Sc**	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**
Densité	3,2	4,5	6,0	7,1	7,4	7,9	8,7	8,9	8,9	7,1
T°f(°K)	1673	1950	2190	2176	1517	1812	1768	1728	1356	693
T°éb(°K)	2750	3550	3650	2915	2314	3160	3150	3110	2855	1181

I-4 Quelques caractéristiques générales des métaux de transition :

Les métaux de transition possèdent des propriétés intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne **[6].**

- Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques.
- Ce sont malléable et ductiles.
- Ils ont une vitesse d'oxydation modérée par l'air.

- Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux du groupe 1 et 2.
- Les métaux du bloc d forment aussi une gamme beaucoup plus étendue de composés de coordination et de composés organométalliques.

I-4-1 Caractéristiques communes des métaux de transition :

- Ils forment des composés colorés ;
- Ils possèdent de nombreux états d'oxydation ;
- Ce sont de bons catalyseurs ;
- Ils peuvent former des complexes.
- Températures de fusion élevée (sauf Zn) > 1000°C ;
- Métaux durs et conducteurs (Cu) ;
- Plusieurs degrés d'oxydation possibles ;
- Composés paramagnétiques,
- Complexe en coordinence 6 ou 4. appelle coordinence ce nombre de coordination et il considère qu'il s'agit d'un invariant prenant le plus souvent les valeurs 4 ou 6 pour des familles de complexes d'un même cation métallique.
- Les oxydes des degrés supérieurs (1 → 3) sont basiques :

  - $\mathbf{MnO + H_2O \rightarrow Mn(OH)_2}$

- Les oxydes des degrés inférieurs (6 → 7) sont acides :

  - $\mathbf{CrO_3 + H_2O \rightarrow H_2CrO_4}$

- Degrés d'oxydations les plus courantes +II et +III : Degré +I : Observé pour Cu, Ag et Au ;

Degré 0 : Observé pour les métaux carbonyles (dans ces composés, le métal tend à adopter la structure électronique d'un gaz moins 18 électrons de valence)

- Les rayons ioniques : ils sont sensibles au champ cristallin.

I-4-2 Propriétés chimiques des métaux de transition :

Tous les éléments de transition sont des métaux. Ils sont presque tous durs, à haute température de fusion et d'ébullition. Ils conduisent bien la chaleur et l'électricité. Certains sont des aimants (fer, cobalt, nickel). Ils forment de nombreux alliages entre eux et avec d'autres métaux, notamment avec les lanthanides. La plupart sont attaqués par les acides mais il existe aussi des métaux « nobles » non attaqués (Cu, Ag, Au). Leur chimie est déterminée par la sous-couche d.

Excepté les éléments de la première colonne (Sc, Y et La), la plupart des métaux d'éléments d sont peu réactifs vis à vis de l'eau à température ordinaire. Au contact de l'atmosphère, ils se recouvrent d'une fine pellicule d'oxyde qui protège le métal d'attaque chimique dans les conditions standards. Notons que le fer à l'état métallique subit des phénomènes de corrosion si importants qu'ils conduisent à la destruction du métal pour former la rouille (oxyde de Fe^{III} : Fe_2O_3) **[7]**.

Quant au cuivre, il réagit avec l'humidité et le gaz carbonique de l'air et forme au cours de cette réaction du carbonate hydraté vert. C'est lui qui est responsable du manteau vert des toits de cuivre **[8]**.

Les énergies d'ionisation sont relativement faibles et donc les degrés d'oxydation sont nombreux. Ils peuvent monter jusqu'à 8 dans la deuxième et la troisième ligne (Ru, Os). Les électrons d sont très sensibles à l'environnement chimique. Les niveaux d'énergie, dégénérés dans l'ion libre, vont être séparés dans un environnement cristallin ou moléculaire (complexes). L'environnement des voisins est appelé sphère de coordination. La levée de dégénérescence est déterminée par la symétrie du site (octaédrique, tétraédrique, …). Son importance augmente de la première ligne à la troisième. De nombreuses géométries sont possibles car la sphère de coordination est souvent très plastique. La description de ces phénomènes peut se faire de manière purement ionique (modèle du champ cristallin) ou moléculaire (théorie du champ des ligands). La sous-couche d incomplète et les règles de Hund (l'état le plus stable est celui de plus haute multiplicité de spin) permet l'existence de composés magnétiques extrêmement divers, avec un spin maximum S=5/2 pour le manganèse (II) ou le fer(III). La couleur est une autre des propriétés remarquables des ions des éléments de transition. Lorsqu'un complexe de transition est éclairé, il peut être excité : transitions électroniques entre orbitales d séparées en énergie par le champ des ligands (interdites

dans les complexes centrosymétriques donc couleurs peu intenses), entre ligands et métal ou entre métal et ligand (souvent autorisées, couleurs intenses). Le champ des ligands a une forte influence sur les niveaux d'énergie des orbitales d donc sur les couleurs.

I-4-3 La couleur des dérivés des éléments de transition :

De nombreux dérivés des métaux de transition et en particulier les complexes sont colorés. Cette coloration résulte de l'absorption de lumière visible. L'absorption d'énergie lumineuse est associée à une transition d'un niveau d'énergie à un niveau supérieur **[9]**.

I-4-4 Degrés d'oxydation et chimie redox :

La chimie des éléments *d* est largement gouvernée par la formation d'ions. Les métaux de transition étant dans leur grande majorité très électropositifs (l'électronégativité n'excède pas 2.5, cas de l'or), ils forment facilement des complexes. Leur caractéristique la plus importante est la gamme **[10]**.

I-5 Aptitude des métaux à former des complexes :

Les cations métalliques sont classés en trois groupes (A, B et C) suivant leur tendance à se complexer. **(Figure I.3)**.

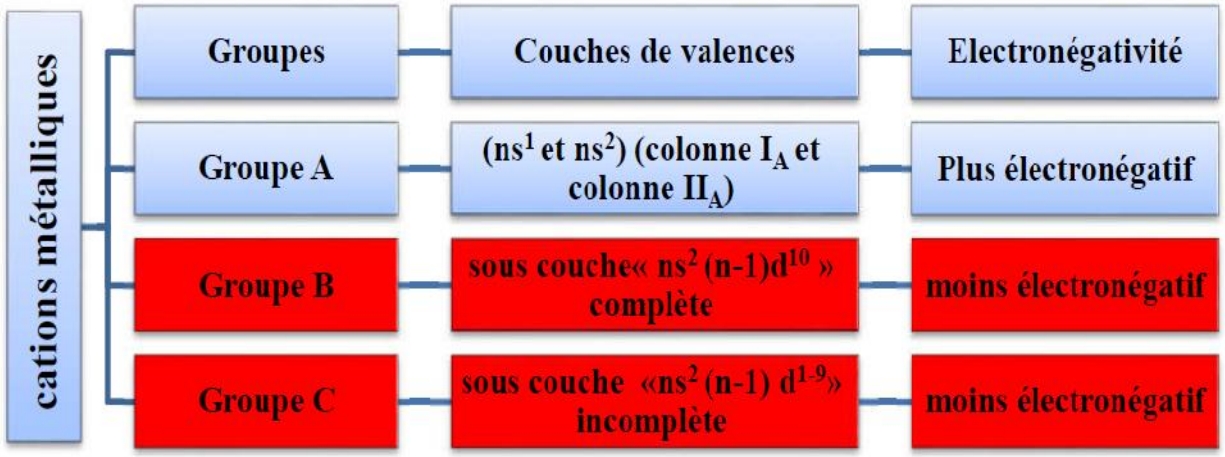


Figure I.3 : *Représente des différents groupes des cations métalliques.*

Groupe A Cation à configuration (ns1 et ns2) (colonne IA et colonne IIA)

Les métaux de transition et leurs ions forment de nombreux complexes de coordination ; cette propriété importante doit être mise en relation avec la présence d'orbitale d partiellement occupées qui

permettent aux atomes et ions d'agir comme accepteur de liens de coordination ; la faible taille des ions des métaux de transition, favorise la formation de ces complexes **[11]**.

Exemple : $[Fe(CN)_6]^{3-}$: ion ferricyanure $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$: ion nickel hexamine $Fe(CO)_5$: fer pentacarbonyl.

I-6 Propriétés magnétiques des métaux de transition :

Plusieurs ions de métaux de transition sont paramagnétiques ; ce paramagnétisme résulte de la présence de un ou plusieurs électrons d non appariés **[12]**.

I-6-1 Origine du magnétisme :

Dans l'atome isolé qui possède une sous-couche électronique incomplète (la sous couche 3d des métaux de transition et la sous-couche 4f des métaux de terres rares), le moment magnétique atomique provient de la contribution orbitale de moment magnétique *L* et de la contribution de spin de moment magnétique *s*.

Dans la matière condensée, le magnétisme résulte de l'alignement parallèle des moments de spin couplés par l'interaction d'échange qui est d'origine électrostatique et de très courte portée. Lorsque l'énergie d'échange est supérieure à l'activation thermique, et selon son signe, on observe les ordres magnétiques suivants :

- un ordre ferromagnétique pour Eex > 0 (les moments *s* sont parallèles entre eux).
- un ordre antiferromagnétique pour Eex < 0 (les moments *s* sont antiparallèles et se compensent exactement) **[13]**.

I-7 Importance des métaux de transition :

I-7-1 Importance biologique :

Certains des éléments de transition sont essentiels à la vie **[14]** :

- transfert d'électrons – protéines fer-soufre, protéines bleues à cuivre, cytochromes -Fe.
- transport de substrats, transfert de groupes : dioxyde de carbone (anhidrose carbonique-Zn-), de dioxygène (hémoglobine, hémérytrine-Fe-), oxotransferases au molybdène, superoxyde dismutase –Cu, Fe, Mn-, co-enzyme B12 – Co-.

Un certain nombre d'éléments du bloc d sont dangereux : cadmium, mercure **[15]**. Mais le plus souvent les éléments peuvent être à la fois indispensables (le fer) et toxiques quand ils sont en excès : le fer en excès contribue à créer des radicaux à base d'oxygène qui

font des dégâts irréversibles dans les tissus (stress oxydant) **[16]**. Les complexes de platine (II) peuvent être très toxiques mais sont utilisés dans des traitements anticancéreux pour s'attaquer davantage aux tissus cancéreux qu'aux autres **[17]**.

Les métaux de transition, notamment le fer, le cuivre, le manganèse, le cobalt et le molybdène, sont des catalyseurs des peroxydations lipidiques **[18]**. Leurs structure électronique leur permet d'être complexés par des ligands (ou chélateurs), au moyen de liaisons de coordination laissant libres leurs liaisons de valence. Les complexes métalliques ainsi formés permettent la fixation d'O_2 sur des molécules organiques **[19]**. Les hèmes, groupements prosthétiques d'un grand nombre d'enzymes, des cytochromes, de l'hémoglobine et de la myoglobine, sont constitués par un atome de fer complexé par une porphyrine. Aux très faibles concentrations (ordre de la micromole), ils catalysent énergiquement la peroxydation des lipides. Des traces d'hémoglobine provoquent le rancissement du lard, c'est-à-dire la peroxydation des graisses non saturées de cet aliment **[20]**. Exemple : **(Figure I.4).**

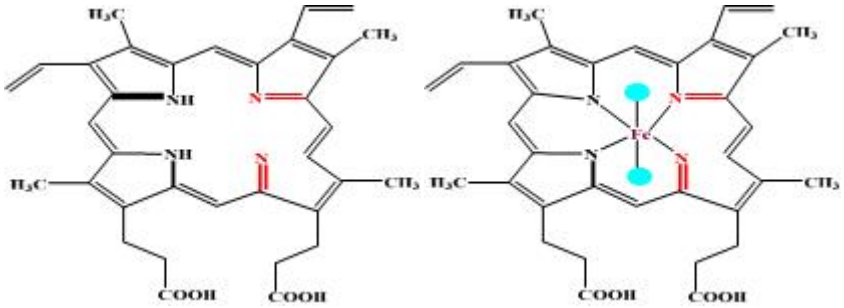


Figure I.4 : *Porphyrine (à gauche) et son association à un atome de fer pour former un hème (à droite).*

I-7-2 Importance industrielle et économique :

On trouve les éléments de transition partout, de l'industrie mécanique comme éléments structuraux (fer, aciers, fonte) aux industries électriques et électrotechniques (conductivité magnétisme), de l'industrie des pigments (fer – bleu de Prusse-, titane, zinc …) à la catalyse homogène et hétérogène

Beaucoup de métaux de transition sont utilisés directement comme catalyseurs dans des procédés chimiques industriels **[21]** et dans les convertisseurs catalytiques anti-pollution dans les pots d'échappement, par exemple

- Le fer est utilisé dans le procédé Haber pour la synthèse de l'ammoniac.

- Le platine et le rhodium sont utilisés dans les convertisseurs catalytiques dans les pots d'échappement pour réduire les émissions de monoxyde de carbone et le monoxyde d'azote, qui sont convertis à l'azote non polluant gaz et gaz carbonique **[22]**.

- Le nickel est le catalyseur pour 'hydrogénation' dans l'industrie de la margarine. Elle catalyse l'addition d'hydrogène à un atome de carbone alcène = double liaison carbone. Ce processus convertit les huiles végétales insaturées en fusion plus élevé de graisses saturées qui sont plus simples «à tartiner» avec un couteau **[23]**.

- Les films ultraminces ferromagnétiques à base de métaux de transition sont utilisés dans les nouvelles technologies de stockage de l'information **[24]**.

Référence

[1]. Blügel S, *Phys. Rev. Lett*, **1992**, 68 851.

[2]. Jun Takaya, *Chem. Sci*., **2021**, 12, 1964–1981.

[3]. Arjan Geersing, Nathalie Segaud,´ Monique G. P. van der Wijst, Marianne G. Rots, Gerard Roelfes, *Inorg. Chem*. **2018**, 57, 7748−7756.

[4]. Moraitis G, Mokrani A, Demangeat C et M'passi-Mabiala B, *Surf. Sci.* **1996**, 364 396

[5]. Ohnishi S, Freeman A J et Weinert M , *Phys. Rev.*,**1983**, 28 6741.

[6]. Wimmer E, Freeman A J et Krakauer H, *Phys. Rev.*, **1984**, 30 3113.

[7]. Fu C L et Freeman A J, *Phys. Rev.*, **1986**, 33 1755.

[8]. N. B. Tanvir, O. Yurchenko, Ch. Wilbertz, G. Urbana, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 5294–5302.

[9]. M. T. Kief et W. F. Egelhoff, *Phys. Rev*, **1993**, 47, 16, 10785.

[10]. Li C, Freeman A J , Fu C L, J. *Magn. Magn. Mater*, **1988**, 75 53.

[11]. Rayco Lommelen, Bieke Onghena, Koen Binnemans, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 18, 13442–13452.

[12]. Bonke, S.A., Risse, T., Schnegg, A. *et al.* . *Nat Rev Methods Primers*, **2021**, 1, 33.

[13]. Bauer E et van der Merwe J H, Phys. *Rev*, **1986**,33 3657.

[14]. fiona shirani, christopher groves, karen parkhill , catherine butler , karen henwood, nick pidgeon, *Geoforum*, **2017**, 86,86-92.

[15]. Paul B Tchounwou, Clement G Yedjou, Anita K Patlolla, Dwayne J Sutton, *EXS*. **2012**, 101, 133–164.

[16]. Mustapha Umar Imam, Shenshen Zhang , Jifei Ma , Hao Wang , Fudi Wang, *Nutrients*, **2017**, 9, 671,1-19.

[17]. N´eel L, *Comptes Rendus*, **1953**, 237 1468.

[18]. Ladislav Šoltés, Grigorij Kogan, *Interdisc Toxicol*, **2009**, 2(4), 229–238.

[19]. Patrick L. Holland, *Dalton Trans*. **2010**, 21, 39(23), 5415–5425.

[20]. P. Weiss. *J. Phys Rad*, **1907**, 4,469.

[21]. Elena V. Gusevskaya, *Quim. Nova*, **2003**, 26, 2, 242-248.

[22]. Ahmed M. Yousif, *Journal of Chemistry*, **2019**, 2318157, 1-7.

[23]. Marcin Konkol, Waldemar Wróbel, Robert Bicki , Andrzej Goł ˛ebiowski, *Catalysts*, **2016**, 6, 55, 1-14.

[24]. Ibach H, *Surf. Sci. Rep*, **1997**, 29 193.

Chapitre A.2 : Généralité Sur Les Ligans Organiques

Chapitre II : Généralité Sur Les Ligands Organiques

II-1 Définition des ligands :

Les molécules « ligands » comportent des atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre qui, grâce à leur doublet libre, jouent le rôle de donneurs d'électrons.

Les molécules ayant des électrons p, c'est-à-dire des doubles liaisons (alkènes) ou des triples liaisons (alkynes) peuvent aussi jouer le rôle de donneur d'électrons aux éléments. Ainsi les acides gras polyinsaturés peuvent établir des liaisons avec des éléments accepteurs d'électrons **[1].**

Les ligands sont des composes ayant toujours un doublet libre d'électrons porte par l'atome d'azote qui lui confère un caractère nucléophile très fort, il permet d'attaquer facilement les centre actifs de faible densité électronique tels que l'atome de carbone, du groupement carbonyle et les ions des métaux de transition Zn, Cu, Cd, Ni, Co…**[2]**

Ces coordinats sont susceptibles d'accepter un transfert électronique du métal vers le ligand puise qu'ils possèdent des orbitales vacantes d, selon les points de fixation avec l'ion métallique c'est-à-dire selon le nombre de sites chélatants il existe plusieurs types des ligands : mono, bi, tri, tétra … **[3]**

II-2 Classification des Ligands :

Beaucoup de molécules organiques ou inorganiques ont un grand nombre de paires électroniques libres et de nombreux arrangements géométriques possibles, il est tout à fait utile de mettre au point une classification générale des ligands, selon leurs structures et leurs nombres d'atomes donneurs.

- Les Ligands donneurs, simples ou classiques, agissent en tant que donneurs d'une paire d'électrons à des molécules ou ions accepteurs; ils forment des complexes avec tout type d'acides de Lewis, d'ions métalliques, ou de molécules.
- Les Ligands non-classiques, liants-II ou ligands acides-II, forment des composés presque uniquement avec les atomes de transition(2). Cette interaction survient puisqu'il existe des propriétés spéciales du métal et du ligand. Le métal possède des

orbitales d qui peuvent être utilisées dans la formation de liaisons. Le ligand ne possède pas seulement une capacité de donneur mais possède aussi des orbitales de type accepteur.

- Bases de Lewis

Dans le cas des complexes des cations métalliques de degré d'oxydation moyen ou élève, la liaison métal–ligand (ou liaison de coordination) est assurée par un (ou plusieurs) doublet(s) d'électrons apporte(s) par le ligand (liaison dative) : le ligand est base de Lewis ; le cation métallique est acide de Lewis, la denticité du ligand de façon générale, le nombre total d'atomes liants d'un ligand permet de définir un degré de denticité. Nous parlons alors de ligands bidentates, tridendates…et, de façon plus générale, de ligands polydentes **[4].**

II-2-1 Les ligands monodentés :

Les coordinats sont des anions ou des molécules avec un doublet libre qu'ils fournissent à l'atome central comme : F- (Fluoro), Cl- (Chloro), Br- (Bromo), I - (Iodo), H - (Hydrido), CN- (Cyano), OH - (Hydroxo), NH_3 (Ammino), CO (Carbonyl).

II-2-2 Les ligands bidentés :

Le ligand bidenté est un ligand qui a deux "dents" ou deux atomes qui se coordonnent directement à l'atome central dans un complexe. Un exemple d'un ligand bidenté est l'éthylènediamine dont les atomes d'azote peuvent former deux liaisons avec l'ion métallique (Figure **II.1**).

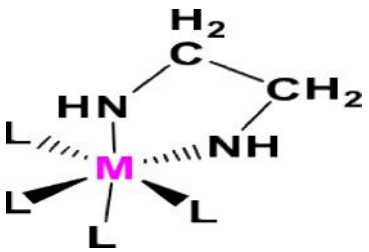


Figure II.1: *Mode de coordination de l'éthylènediamine.*

II-2-3 Le ligand tridenté

Le ligand tridenté est un ligand qui a trois "dents" ou trois atomes qui se coordonnent directement à l'atome central dans un complexe.

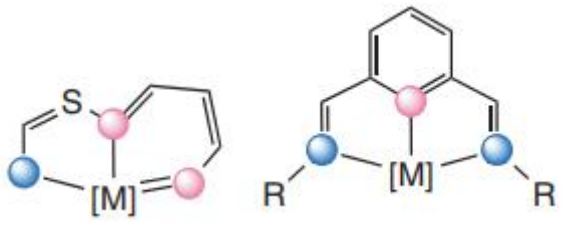


Figure II.2: *Exemple d'un ligand tridenté.*

II-2-4 Le ligand tétradenté

Le ligand tétradenté est un ligand qui a quatre "dents" ou quatre atomes qui se coordonnent directement à l'atome central dans un complexe.

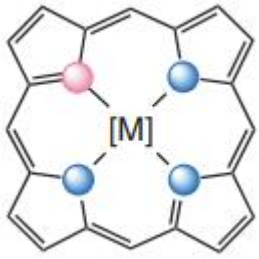


Figure II.3: *Exemple d'un ligand tétradenté.*

II-2-5 Le ligand pentadenté

Le ligand pentadenté est un ligand qui a cinq "dents" ou cinq atomes qui se coordonnent directement à l'atome central dans un complexe.

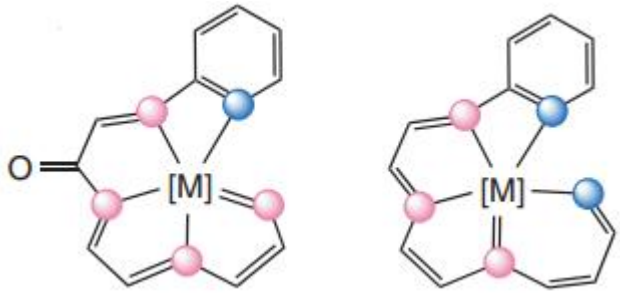


Figure II.4: *Exemple d'un ligand pentadenté.*

II-2-6 Les ligands polydentés:

Ligands polydentés On peut citer l'exemple de l'ion éthylène diamine tétra-acétique ($EDTA^{4-}$) comme ligand hexadentate (**Figure II.5**).

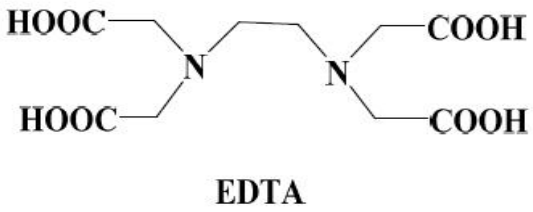


Figure II.5: *Exemple d'un ligand polydentés.*

II-2-7 Ligands macrocycliques :

Un ligand macrocyclique est un macrocycle avec une taille de cycle d'au moins neuf (y compris tous les hétéroatomes) et trois sites donneurs ou plus. Les ligands macrocycliques présentent une affinité particulièrement élevée pour les ions métalliques.

Figure II.6: *Exemple d'un ligand macrocyclique.*

On peut classer les ligands selon plusieurs méthodes tel que : le nombre d'électrons fournis sur le métal ou selon le nombre des liaisons formées avec l'ion métallique. Nous distinguons les ligands unis dentés ayant une liaison avec le centre métallique, et les ligands poly dentés ayant plusieurs liaisons avec le centre métallique **[5]**.

II-2-8 Les ligands Chélatants :

Les ligands polydentates peuvent donner naissance à un chélate (d'un mot grec signifiant « pince ». Un ligand chélatant a plusieurs atomes donneurs arrangés convenablement pour occuper plusieurs places de coordination d'un seul métal. Un exemple est le ligand bidentateéthylénediamine , qui forme un cycle ou un anneau chélatant à cinq atomes lorsque les deux atomes d'azotes sont liés au même atome métallique **.[6]**

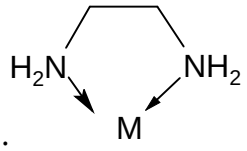


Figure II.7: *Exemple d'un Complexe d'un ligand chélate.*

- Les complexes possédant des ligands chélatants sont plus stables que les complexes possédant des ligands unidentés correspondants

II-2-9 Les ligands pontants :

Un ligand pontant fait un pont entre plusieurs cations. Les ligands qui pontent deux centres métalliques sont indiqués par le préfixe μ- placé devient le nom du ligand concerné, comme pour le μ-oxo-bis (pentaamminechrome (III)).

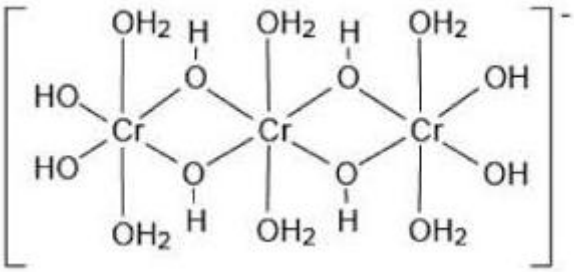


Figure II.8: *Exemple d'un Complexe d'un ligand pontant.*

- Le ligand hydroxyle fait le pont entre deux cations métalliques **[7]**

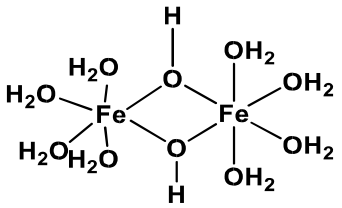


Figure II.9: *Complexe avec un ligand ponté (OH) Les ligands ponts les plus courants sont :* OH^-, S^{2-}, CO^{2-}, PO^{3-}, NH^{2-} **.**

II-2-10 Les ligands ambidentés :

Un ligand qui possède plusieurs atomes donneurs est appelé ligand ambident, c'est à dire que le ligand a les atomes qui peuvent se lier avec le centre métallique mais leur arrangement stérique ne leur permet pas de former un anneau chélatant avec le métal. On peut citer comme exemple NO_2^- est un Ligand ambident sous la forme M_NO_2, le ligand est nitro sous forme M_ONO, il est nitrito **[8]**

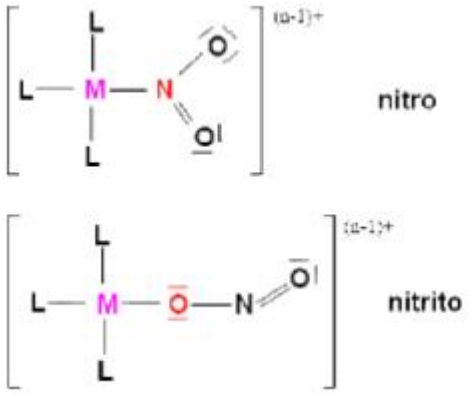


Figure II.9: *Complexe avec ligand ambidenté.*

- L'existence de ces ligands rend possible l'isomérie d'enchainement, dans laquelle un même ligand peut se lier par des atomes différents.

II-3 Les deux grandes familles

On distingue principalement deux familles de ligands : les ligands L qui apportent une paire d'électrons au métal et les ligands X qui n'en apportent qu'un. L'établissement de la structure de Lewis du ligand permet le classement des ligands dans l'une ou l'autre famille.

II-3-1 Les ligands L :

Toutes les bases de Lewis de la chimie sont des ligands L. On trouve par exemple les amines, les phosphines, l'eau, le monoxyde de carbone etc. Dans le cas de complexes éthyléniques, ce sont les deux électrons de la liaison p de l'éthylène qui assurent la liaison métal-ligand bien qu'on ait affaire à une paire liée et non libre comme dans le cas des bases de Lewis. Il est même possible, dans certains cas, que les deux électrons de la liaison proviennent d'une paire de liaison s : c'est le cas des liaisons Si-Cl, Si-H, et même de H_2.

II-3-2 Les ligands X :

Ce sont tous les radicaux de la chimie : H, CH_3 et tous les radicaux alkyles, OH, Cl etc.

II-4 La solvatation

La formation d'un complexe à partir de molécules de solvant est appelée **solvatation,** ou **hydratation** si le solvant est l'eau. On trouve les solvants non aqueux dans différentes classes de produits chimiques qui peuvent être classés selon les caractéristiques de la liaison chimique impliquée dans leur structure **[9]**.

- Les solvants non aqueux les plus utilisés sont les « *liquides moléculaires* ».
- Les milieux de « *sel fondu* » font la classe la plus large des solvants inorganiques nonaqueux et ils sont connus comme des excellents milieux pour la préparation de plusieurs composés.ils consistent en des fontes ioniques dans l'état liquide et couvrent une large gamme de température.
- La troisième classe des solvants non –aqueux est celle des « *métaux peu fondants* »dans leurs états liquides. Tel que le sodium liquide et le mercure liquide **[10]**

Lorsqu'un ion se trouve en solution, sa charge électrique génère un champ électrostatique qui polarise les molécules autour de lui. On distingue trois zones autour de cation:

- ***La sphère de coordination interne*** (ou 1ère sphère de coordination) :

Les molécules de solvant et, parfois, des anions, sont directement fixés sur le cation. Cette zone peut être souvent bien caractérisée (nombre et position des ligands) **[11]**.

- ***La sphère de coordination externe*** (ou 2ème sphère de coordination) :

Les molécules de solvant et les anions sont orientés par le champ électrique du cation, mais ne sont pas directement fixés sur lui. Ils peuvent cependant y être reliés par des ponts hydrogène. Cette zone est difficile à analyser.

- ***Le solvant***, non influencé par le cation. Des échanges se déroulent continuellement entre le solvant et les sphères de coordination, si bien qu'il faut considérer l'édifice complexe comme étant une structure moyenne. Lorsqu'un cation se déplace au sein d'une solution, il emporte avec lui ses deux sphères de coordination.

-Le nombre de coordination NC est égal au nombre de liaisons chimiques cation-ligand.

-Le nombre de solvatation est le nombre de molécules se déplaçant avec le cation (1ère + 2eme sphères de coordination). Pour les aqua ions il est souvent environ le double du nombre de coordination **[12]**.

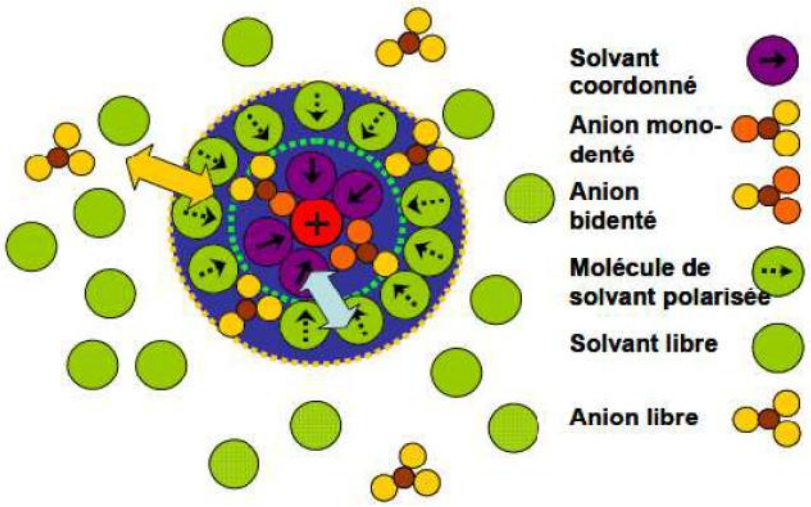


Figure II.10 *: les sphères de coordinations.*

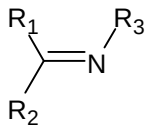
II-5 Réactivités du ligand

Il est plus aisé de classer les composés organométalliques des métaux de transition du bloc *d*, par rapport aux ligands organiques. Les principaux types de ligands sont classés en fonction du nombre d'électrons qu'ils peuvent formellement céder, dans la formation de la liaison métal-ligand. Ainsi, les types de ligands peuvent illustrer les structures de leurs complexes et peuvent se transformer d'un type de ligand à un autre [**13**].

La plupart des éléments de transition forment des liaisons σ carbone-métal. Les composés contenant ces liaisons ne sont isolables à température ambiante, que si le métal a un environnement électronique déterminé, en particulier: un arrangement à 18 électrons.

II-6 Les ligands des bases de Schiff

Les bases de Schiff sont des produits de condensation d'amines primaires et composés de carbonyle et ont été découverts par un chimiste allemand Hugo Schiff , en 1864, Sur le plant structurale les base de Schiff (également appelée imine ou azométhine) est un analogue d'une cétone ou d'un aldéhyde dans lequel le groupe carbonyle (C=O) a été remplacé par un groupe imine ou azométhine (C=N) (***Figure II.11***). Les ligands de base de Schiff sont essentiels dans le domaine de la chimie de coordination, Surtout dans le développement des complexes des bases de Schiff parce que ces composés sont potentiellement capables de former des complexes stables Avec des ions métalliques[**14**].



R_1, R_2, R_3 Groupement Alkyle Ou Aryle

Figure II.11: *Structure générale de base de Schiff.*

II-6-1 Propriété spectroscopique des bases de Schiff

Caractérisation des bases de Schiff, les fréquences de vibration du groupe azomethine (C=N) des ligands des bases de Schiff sont comprises entre 1603 –1680 cm^{-1} selon la nature des différents substituions sur les atomes du carbone et d'azote. Cette propriété fait de la spectroscopie infrarouge une technique de choix pour l'identification de ce groupement fonctionne χ**15**z.

L'UV-Vis des bases de Schiff contenant un chromophore non-conjugué sont caractérisés par des spectres de transition de type n─π * dans l'intervalle 235 –272 nm χ**16**z.

II-6-2 Utilisation des bases de Schiff :

L'importance des bases de Schiff réside dans leurs utilisation comme antibactérienne, anti tuberculose, anticancéreux et anti tumeurs, ainsi que leurs capacités de capturer les ions métalliques. Les bases de Schiff jouent un rôle important dans la chimie analytique et industrielle, comme elles ont l'habitude de résister à la corrosion des métaux χ**17**z.

II-6-3 Applications biologiques ligands de base de schiff :

Activité biologique des bases de Schiff:

Les complexes de métal-imine ont été largement étudie en raison de l'utilisation antitumorale et herbicide. Ils peuvent travailler comme modèles pour les espèces biologiquement importantes χ**18**z.

Propriétés Antibactérien

Les bases Schiff sont identifiées comme des agents antibactériens prometteurs χ**19**z. Pour exemple, la N- (salicylidène) -2-hydroxyaniline (***Figure II.12***) est active contre Mycobacterium tuberculosis

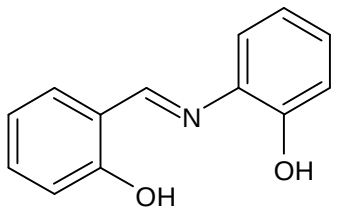


Figure II.12: *Structure N- (salicylidène) -2-hydroxyaniline.*

Antifongiques activités

Les bases individuelles de Schiff sont considérées comme des médicaments antifongiques prometteurs [**20**].

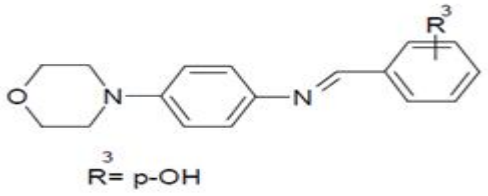


Figure II.13: *Structure de composes a effet antifongique.*

Propriétés antipaludiques

Le paludisme ou la malaria est une maladie infectieuse due à un parasite. Les bases de Schiff sont des composés intéressants, qui pourraient faire partie des antipaludiques. Par exemple, le composé avec un tel effet est Ancistrocladidine (***Figure II.14***), et présentant une Groupe imine dans une chaîne moléculaire [**21**].

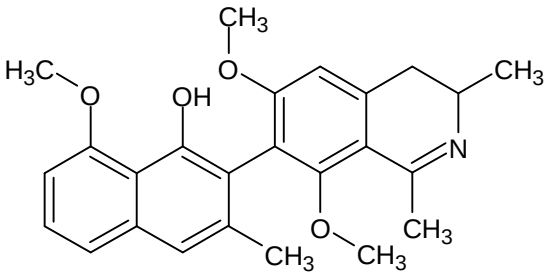


Figure II.14: *Structure d'Ancistrocladidine.*

Activité anti tumorale

Les bases de schiff présente une bonne activité anti tumoral le composes ci dessous à montre un effet très élevés contre les cellules tumorales étudiées [**22**].

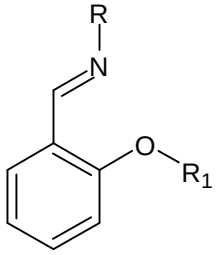


Figure II.15: *Structure de composes a effet anti tumoral.*

Activité antidépresseur

Certaines bases Schiff ont une activité antidépresseur élevée. Le composés N'-[(1Z) -(2,5-diméthoxyphényl) méthylidène] pyridine-4-carbohydrazides [**23**].

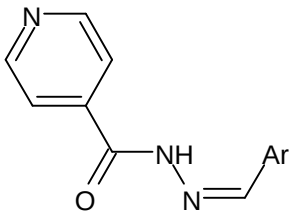


Figure II.16: *Structure (2,5-diméthoxyphényl) méthylidène] pyridine-4-carbohydrazides.*

Activité anti-inflammatoire

Les bases de schiff ce sont des produits qui présentent un large spectre d'activité thérapeutique en Particulier comme agent anti-inflammatoire [**24**].

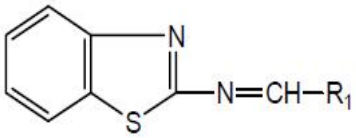


Figure II.17: *Structure de composes a effet anti-inflammatoire.*

Activité Antiviral

Le composes 3-(benzylideneamino)-2-phenylquinazoline-4(3H)-one contenant deux fonction imine a montré une meilleure activité antivirale [**25**].

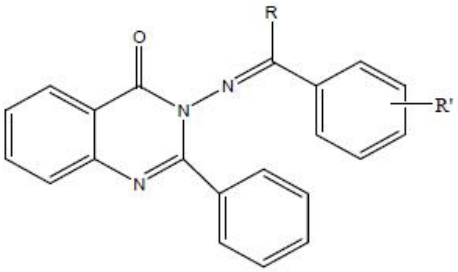


Figure II.18: *Structure de 3-(benzylideneamino)-2-phenylquinazoline-4(3H)-one.*

Activité Antioxydant

Les *antioxydants* sont des substances qui empêchent les radicaux libres d'oxyder les protéines, acides gras et autres molécules du corps. Le composes ses dessous représente une très bonne activité antioxidante [**26**].

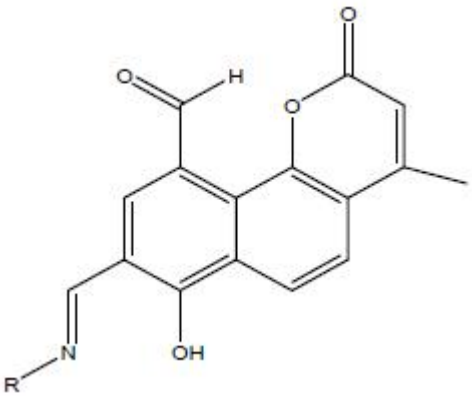


Figure II.19 : *Structure de composes a effet antioxydant.*

Référence

[1]. A. Reller , H. -R. Oswald ,*Journal of thermal analysis*, **1994** , 41, 535–547

[2]. D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, J. Am. Chem. Soc.,1995, **453**, 127–133.

[3]. J. M. Tour, M. Kozaki, J. M. Seminario, J. *Am. Chem. Soc*.1998, 120, 8486.

[4]. H. Schiff. Annalen, **1864**, 131, 118.

[5]. S.Dyagi, Y.Degani, The chemistrry of the carbone –nitrogen double band,1970, 71.

[6]. Université de Fribourg ; Chimie générale, campus virtuel suisse (CVS), 2005.

[7]. P.A. Vigato, S. Tamburini, Coordination Chemistry Reviews, 2004, 248, 1717.

[8]. O. Diouf, D. GningueSall, M.L. Gaye, A. Salam, C. R. *Chimie*, **2007**, 10, 473.

[9]. N.E. Borisova, M.D. Reshetova, Y.A. Ustynyuk. *Chemical Reviews*, 2007, 107, 46.

[10]. R.A.Sheldon et J.K.Kochi, *Metal catalyse d'oxydation of organic compounds*, Acadimic Press, New York, **1981**.

[11]. Markus Holzweber, Ralf Lungwitz, Denise Doerfler, Stefan Spange, Mihkel Koel, Herbert Hutter, Wolfgang Liner, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 288 – 293

[12]. B. Jeżowska-Trzebiatowska, Theory and Structure of Complex Compounds: Papers Presented at the Symposium Held in Wroclaw, 2013, Poland, 15–19 June 1962, Elsevier.

[13]. Charles Sell, the Chemistry of Fragrances: From Perfumer to Consumer, Royal Society of Chemistry, **2006**

[14]. Rajbir Singh, *Coordination Chemistry*: Mittal Publications, **2002**.

[15]. Sulekh Chandra, Comprehensive Inorganic Chemistry, 2, New Age International, **2006**.

[16]. Cleiton M. da Silva, Daniel L. da Silva, Luzia V. Modolo, Rosemeire B. Alves, Maria A. de Resende, Cleide V.B. Martins, Ângelo de Fátima, *Journal of Advanced Research* , 2011 , 2, 1, 1–8.

[17]. P. Przybylski, A. Huczynski, K. Pyta, B. Brzezinski, F. Bartl, *Curr Org Chem*,2009, 13 (2), 124–148.

[18]. A.O. de Souza, F.C.S. Galetti, C.L. Silva, B. Bicalho, M.M. Parma, S.F. Fonseca, *et al. Quim Nova*, **2007**, 30 (7), 1563–1566.

[19]. Z. Guo, R. Xing, S. Liu, Z. Zhong, X. Ji, L. Wang, *et al. Carbohydr Res*, **2007**, 342, (10), 1329–1332.

[20]. Silva da C., Silva da D., Modolo L., Alves R.: *J. Ad. Res*., **2011**, 2, 1–8.

[21]. Jesmin M., Ali M. M., Khanam J. A. *Thai J. Pharm. Sci*., **2010**, 34, 20–31.

[22]. Thomas, A.B.; Nanda, R.K.; Kothapalli, L.P.; Hamane, S.C. *Arabian J. Chem.* 2011 ,9 , 1, S79-S90.

[23]. F.Texier-Bouillet., *Synthesis*, **1985**, 6 ,7, 679-681

[24]. Pandeya S. N., Sriram D., Nath G., De Clercq E. *Indian J. Pharm. Sci*., **1999**, 61, 358–361.

[25]. Ikechukwu P. Ejidike and Peter A. Ajibade, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, **2016**, 9672451, 1-12.

Chapitre A.3 : Chimie des Complexes Métalliques

Chapitre III : Chimie des Complexes Métalliques

III-1 Introduction :

Les complexes de coordination constituent le groupe le plus nombreux et le plus varié des composés inorganiques ainsi que de nombreux composés organométalliques qui établissent un lien entre la chimie minérale et la chimie organique **[1].** Pour une meilleure approche de la chimie des complexes, il est nécessaire de faire appel à leurs notions élémentaires qui sont étudiés en chimie de coordination **[2].** Cette dernière a été fondée par le chimiste alsacien Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913) **[3].**

III-2 Définition d'un complexe :

Le terme complexe ou un composé de coordination est un édifice moléculaire constituée d'un atome ou un ion métallique central entouré d'un ensemble des molécules neutre ou d'ions appelée ligands ou (coordinats) **[4]**.

C'est une association entre un acide de Lewis M et une base de Lewis L pour forme une liaison covalente de coordination.

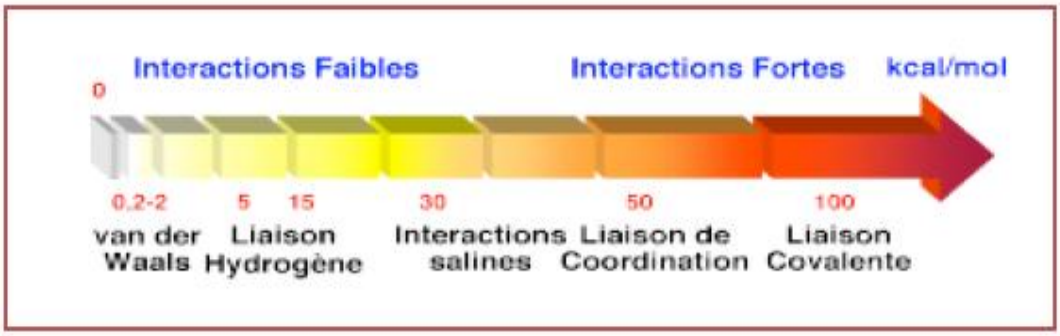


Schéma III.1 : *Type de liaison et énergie de liaison.*

- L'ensemble des complexes ont une formule générale comme suit :

$$[M\ L_l\ X_x]^q$$

M : atome central (métal).

L : ligands pairs (apporte une ou plusieurs pairs d'électrons au métal)

X : ligands radicalaires (apporte une ou un nombre impair d'électrons au métal) **q** : charge du complexe (si elle n'est pas nulle)

L : nombre de ligands de type L coordonnés

x : nombre de ligands de type X coordonnés

Dans la formule d'un complexe, on indique l'ion métallique en premier, suivi des ligands chargés négativement puis neutres et enfin ceux chargés positivement.

- La nomenclature détaillée des composés de coordination est assez compliqué mais pour un très grand nombre d'entre eux les règles suivantes suffisent. **[5]**

Je représente la nomenclature selon les règles de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). **[6]**

Pour écrire le nom d'un complexe, on nomme d'abord les ligands (indépendamment de leur charge, noter la différence par rapport à la formule) par ordre alphabétique (on ne tient pas compte du préfixe numérique pour les classer) et on met une terminaison « o » pour les anions à la fin de leurs noms, les molécules et les cations ne change pas mais on peut citer quatre exceptions : H_2O : aqua ; NH_3 : amine ; CO : carbonyle ; NO : nitrosyle. Puis on met le nom du métal suivi de son nombre d'oxydation si celui-ci est différent de **0** (Le nombre d'oxydation de l'atome central est indiqué par un chiffre romain pour bien accentuer son caractère formel), pour les complexes anioniques, on ajoute la terminaison « **ate** » au nom du métal.

- ✓ Les ligands pontants sont indiqués par le symbole Ǵ- .

On utilise les préfixes multiplicatifs suivants pour déterminer le nombre de fois qu'un ligand est présent dans un complexe :

Tableau III-1: *préfixes des complexes*

Le nombre de ligand	Le préfixe	Le préfixe (ligand composé)
1	**Mono**	/
2	**di**	**bis**
3	**tri**	**tris**
4	**tétra**	**tétrakis**
5	**penta**	/
6	**hexa**	**hexakis**

- **Nous citons quelques complexes comme exemple.**

- $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$: chlorure de **tétra**ammine**di**chloro**c**obalt(III).
- $Na[PtBrClI(H_2O)]$: **aqua**bromo**c**hloro**i**odo**p**latin**ate**(II) de sodium.
- $[CuBr_2\{O=C(NH_2)_2\}$:**di**bromo**bis**(urée)**c**uivre(II).
- $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$: chlorure d'**hexa**aqua**c**hrome(III).
- $CoCl(NO_2)(NH3)_4]Cl$: chlorure de **tétra**ammine**c**hloro**n**itritocobalt(III).

III-3 Historique :

Les postulats Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913), un chimiste alsacien qui a passé une grande partie de sa vie à Zürich, est considéré comme le fondateur de la chimie de coordination. A la fin du 19e siècle, on se posait beaucoup de questions sur les composés des métaux de transition. C'est en 1893 que Werner eut l'inspiration que le nombre de groupement fixés sur l'ion métallique n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation. D'où les trois postulats qu'il proposa x**7**z :

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

- La valence primaire correspond au ***nombre d'oxydation***
- La valeur secondaire correspond au ***nombre de coordination.***

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

3)- La valence secondaire est satisfaite par des ions (positifs ou, le plus souvent, négatifs) ou par des molécules x**8**z.

III-4 Site de coordination

Dans le cas de ligands tels que les phosphines, les amines ou le monoxyde de carbone, le ligand se lie au métal par l'intermédiaire d'un seul atome. Celui-ci est appelé le « site de coordination » du ligand x**09**z.

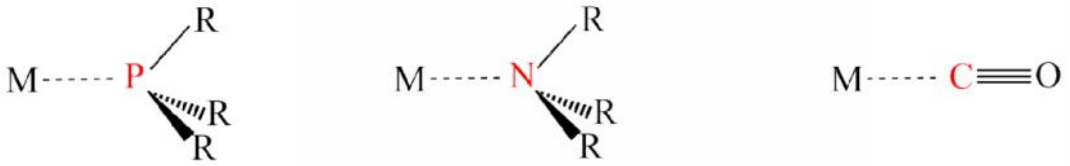


Figure III.1*: Exemple des sites de coordination des phosphines, des amines ou des monoxydes.*

Il peut y avoir plusieurs sites de coordination sur un même ligand.

III-5 Structure d'un complexe

La structure d'un complexe dépend de son nombre de coordination, qui correspond au nombre de liaisons entre les ligands et l'atome central x**10**z. Le nombre de coordination d'un ligand est compris entre 2 et 9. Les nombres de coordination les plus fréquents sont 4 et 6. Le nombre dépend de :

- La taille de l'atome ou de l'ion central,
- Les interactions stériques entre les ligands,
- Les interactions électroniques

La plupart des ions peuvent accepter plusieurs nombres de coordination, adoptant alors des géométries différentes. Pour les métaux de transition de la série 3d, qui incluent les métaux d'intérêt biologique (et qui sont les plus abondants sur terre) tels que le fer, le manganèse, le zinc, le cuivre... le nombre de coordination est habituellement compris entre 4 et 6. De par leur grande taille, les lanthanides, les actinides et les métaux de transition des séries 4d et 5d pourront avoir des nombres de coordination plus grands (> 6) **[11].**

III-6 Le nombre de coordination :

La structure d'un complexe dépend de son nombre de coordination, égal au nombre de liaisons σ entre les ligands et l'atome central), qui indique le nombre de liaisons aux quelles participe le métal selon sa valence variée de 2 à 9. Peu de métaux possèdent le même nombre de coordination dans tous les complexes, c'est le cas de Co^{3+} ou n=6 dans $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_4Cl_2]^{+}$… **[12]**

Le nombre de liaisons métal-ligand dépend de la taille, de la charge et de la configuration électronique de l'ion métallique. La plupart des ions peuvent accepter plusieurs nombres de coordination, adoptant alors des géométries différentes. La chimie des complexes est dominée par les interactions entre les orbitales moléculaires *s* et ***p*** des ligands et les orbitales atomiques ***d*** (ou *f*) de l'ion central. Les orbitales ***s, p*** et ***d*** du métal peuvent accepter un total de 18 électrons (pour les éléments du bloc *f*, ce maximum augmente à 32 électrons). Le nombre de coordination maximal dépend donc de la configuration électronique du métal (plus particulièrement du nombre d'orbitales vacantes qui peuvent engendrer une liaison σ ligand-métal). Toutefois, contrairement à la règle de l'octet en chimie organique, la règle des 18 électrons n'est pas absolue et de nombreux complexes stables ne la respectent pas **[13]**.

Le nombre de coordination d'un complexe dépend aussi de la taille des ligands et du cation

Métallique, de petits ligands autour d'un gros cation vont entraîner un faible encombrement stérique, ce qui conduit à de grands nombres de coordination. Exemple : $[Mo(CN)_8]^{4-}$

-De petits cations entourés de gros ligands vont avoir des nombres de coordination faibles.

Exemple : $Pt[P(CMe_3)_3]_2$

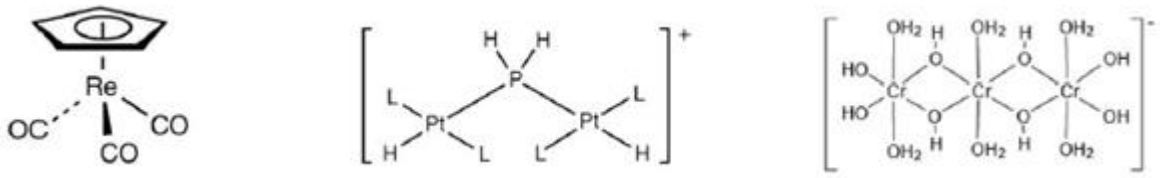
Pour les métaux de transition de la série ***3d***, qui incluent les métaux d'intérêt biologique (qui sont les plus abondants sur Terre) tels que le fer, le manganèse, le zinc, le cuivre, le nickel, le cobalt etc... Le nombre de coordination est habituellement compris entre 4 et 6. De par leur grande taille, les lanthanides, les actinides et les métaux de transition des séries ***4d*** et ***5d*** pourront avoir des nombres de coordination plus grands (> 6) **[14]**.

III-7 Types de complexes

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Si les ligands sont organisés autour d'un seul ion central on parle de complexes monométalliques ou mononucléaires (**figure 1**).

Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétalliques (**figure 2**), tri-métallique (**figure 3**),…

En cas général si l'entité complexe de coordination comporte plus qu'un seul centre métallique on parle de complexes polymétalliques **[15]**.



Complexe mononucléaires *complexe bimétalliques* *complexe tri-métallique*

Figure III.2*: Exemple des* complexes *des mononucléaires, bimétalliques et tri-métallique*.

III-8 Applications des complexes :

Les complexes métalliques ont une importance capitale en chimie et interviennent dans beaucoup de domaines d'avant-garde :

III-8-1 En métallurgie:

La précipitation d'une espèce et maintien de l'autre en solution.

Exemple de la séparation Fer/Aluminium dans le traitement des bauxites: **[16]**

$$Fe_2O_3 + Al_2O_3 \xrightarrow[NaOH]{} Fe_2O_3\downarrow + [Al(OH)_4(H_2O_2)]^-$$

Schéma III.2 : *Exemple de réaction de complexation de formation des bauxites.*

III-8-2 En photographie:

L'excès d'halogénures d'argent (non exposés et non révélés) est éliminé par complexation (complexe soluble) c'est la fixation :

$$AgBr_{(s)} + 2S_2O_3^{-2}{}_{aq} \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{-3}{}_{aq} + Br^-{}_{aq}$$

Schéma III.3 : *Exemple de réaction de complexation de formation thiosulfate d'argent.*

III-8-3 En chimie des solutions:

Les complexes en chimie des solutions ont des utilités multiples: Solubiliser un métal contenu dans un minerai ; Caractériser la présence d'une espèce chimique par formation d'un complexe coloré **[17]**.

III-8-4 Récupération des métaux nobles :

En présence d'air, les métaux nobles Ag, Au, sont oxydés et complexés par les ions cyanures **[19]** :

$$Ag^+{}_{aq} + 2CN^- \rightarrow Ag(CN)_2 \quad car \quad E_0(Ag(CN)_2^-/Ag) = -0{,}44 << E'_0$$

$$Au^+{}_{aq} + 2CN^- \rightarrow Au(CN)_2 \quad car \quad E_0(Au(CN)_2^-/Au) = -0{,}61 << E'_0$$

Schéma III.4 : *Exemple de réaction de complexation des métaux noble.*

III-8-5 Pigments de coloration :

Le ferrocyanure ferrique de potassium ($KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$,bleu de Prusse) est utilisé comme pigment **[18]**.

III-8-6 Bains de galvanoplastie:

Les métaux à déposer de manière électrochimique sont d'abord maintenus en solution concentrée sous forme de complexes : $Au(CN)^{2-}$, $Ni(CN)^{4-}$**[19]**.

III-8-7 En médecine :

Chimie anti-tumorale (cancer) : Utilisation du complexe Cis-$[Pt^{II}(NH_3)\ 2Cl_2]$ (le Trans est inactif). Son activité est liée à un échange possible des ligands Cl-(labiles) avec des atomes d'azote de l'ADN responsable de la reproduction cellulaire. Des complexes de platine sont utilisés dans le traitement de certains cancers (cisplatine, carboplatine, oxaliplatine…) **[20]**.

La capacité complexante de l'EDTA est mise à profit dans le traitement d'intoxication par des métaux, le plomb en particulier. *saturnisme* - (peintures, eau):

$Ca - EDTA^{2+} + Pb^{2+} \rightarrow Ca^{2+} + Pb - EDTA^{2+}$ (passe dans les urines) **[21]**.

Des complexes de gadolinium sont utilisés comme agents de contraste en imagerie par résonance magnétique (IRM). **[22]**

III-8-8 Les composés naturels :

Lhème combiné à la globine et l'eau forme un complexe octaédrique du fer (hémoglobine) qui est un constituant essentiel du sang (échanges O_2/CO_2) :

hemoglobine - $H_2O + O_2 \rightarrow$ hemoglobine-$O_2 + H_2O$. L'eau et l'oxygène peuvent être remplacés par CN- et CO formant des complexes plus stables. La chlorophylle est un complexe du magnésium **[23]**.

III-8-9 Chimie analytique :

Formation de complexe coloré (on suit la variation de densité optique à la longueur d'onde d'absorption) $Fe_3 + SCN^- \rightarrow FeSCN^+$ Rouge, visible si $c>10^{-5.5}$ **[24].**

III-8-10 Les complexes métalliques en catalyse :

Dans la catalyse par complexes, le but est le produit de la transformation sélective d'un ou de plusieurs coordinats. Ce but ne peut être atteint que dans la mesure où les réactifs sont susceptibles d'être activés et de réagir dans la sphère de coordination d'un métal. En effet, la coordination à un centre métallique abaisse l'énergie d'activation de réaction par formation d'un ou plusieurs complexes intermédiaires et influe sur la sélectivité de la réaction **[25-26]**.

Référence

[1]. F.A. Cotton, G. Wilkinson. Livre "Advanced Inorganic Chemistry", 5ème Edn, 1988. John Wiley et fils, New York.

[2]. F. A. Cotton , G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*,**1980**, 768.

[3]. Abhisek Saha, *International Journal of Advanced Research* ,2013, 1, 6, 451-453.

[4]. Pengfei Li, Kenneth M. Merz Jr, *Chem. Rev*, 2017, 117, 1564−1686.

[5]. American Chemical Society, Naming and Indexing of Chemical Substances for Chemical Abstracts, **2007**, Published by the American Chemical Society.

[6]. D. Hellwinkel, Systematic Nomenclature of Organic Chemistry, **2001**, Springer

[7]. Steven S. Zumdahl, Donald J. DeCoste, Chemical Principles, Cengage Learning, 2016

[8]. B. Jeżowska-Trzebiatowska, Theory and Structure of Complex Compounds: Papers Presented at the Symposium Held in Wroclaw, Poland, 15–19 June 1962, Elsevier, **2013.**

[9]. Sk Amanullah, Paramita Saha, Abhijit Nayek, Md Estak Ahmed and Abhishek Dey, Chem. Soc. Rev, **2021**, 50, 3755–3823.

[10]. Dudev M, Wang J, Dudev T, Lim C. *J Phys Chem B*. **2006**, 2,110(4),1889-95.

[11]. M. Nentwich, M. Zschornak, M. Sonntag,a R. Gumeniuk, S. Gemming, T. Leisegang , D. C. Meyer, Acta Cryst, **2020**, B76, 378–410.

[12]. Malcolm A. Halcrow, *Crystals*, **2016**, 6, 58, 1-20.

[13]. Santiago Alvarez, *Cryst Eng Comm*, **2021**, 43, 1-16.

[14]. Lou Rocard, Donghuang Chen, Adrien Stadler, Hailong Zhang , Richard Gil , Sophie Bezzenine , Jerome Hannedouche, *Catalysts*, **2021**, 11, 674,1-36.

[15]. Malcolm A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev*, **2013**, 4, 1-23.

[16]. Siwei Li, Jian Pan , Deqing Zhu , Zhengqi Guo , Yue Shi, Jianlei Chou , Jiwei Xu, *Metals*, **2020**, 10, 57, 1-17.

[17]. Simon Wanninger, Volker Lorenz, Abdus Subhan, Frank T. Edelmann, Chem. *Soc. Rev*, **2015**, 44, 4986-5002.

[18]. Diego Medina, Corby G. Anderson, *Metals*, **2020**, 10, 897, 1-11.

[19]. Giacomo Dacarro, Angelo Taglietti, Piersandro Pallavicini, *Molecules*, **2018**, 23, 1414, 1-20.

[20]. Lempers EL, Bloemink MJ, Brouwer J, Kidani Y, Reedijk J, *J Inorg Biochem*, **1990** ,40(1),23-35.

[21]. Swaran J.S. Flora , Vidhu Pachauri, *Int. J. Environ. Res. Public Health* , **2010**, 7, 2745-2788.

[22]. Jessica Wahsner, Eric M. Gale, Aurora Rodríguez-Rodríguez, Peter Caravan, *Chem Rev*. **2019**, 23,119(2),957–1057.

[23]. Nazanin Abbaspour, Richard Hurrell , Roya Kelishadi, *J Res Med Sci* , **2014**, 19,164-74.

[24]. Nathan A. Carrington1, George H. Thomas1, D. Lynn Rodman1, David B. Beach, Zi-Ling Xue, *Anal Chim Acta*. **2007**, 9, 581(2), 232–240.

[25]. Kellogg RM. *Top Curr Chem*. **1982**, 101,111-45.

[26]. Takuya Shimbayashi, Ken-ichi Fujita, *Catalysts*, **2020**, 10, 635, 1-68.

Partie B (Expérimentale)

Chapitre B-1 : Techniques Et Appareillages Utilisés

Chapitre IV : Techniques et appareillages utilisés

IV.1. Techniques et appareillages utilisés :

IV .1.1. La pesée :

La pesée des réactifs a été effectuée par l'emploi d'une balance électrique analytique précise de type SCALTEC. Sa précision est de 10^{-4}g.

IV.1.2. Chauffage :

Le mélange réactionnel est porté au reflux sur bain marie, sur un appareil de type HEIDOLOPH.

VI .1.3. Température de fusion :

Tous les points de fusion des produits synthétisés ont été déterminés sur un appareil Électrothermique de type Wagner & Muntz.

VI .1.4. Mesure de température :

Les températures sont mesurés avec du thermomètre.

VI .1.5. la conductivité :

La conductivité électrique du complexe est mesurée au moyen du conductimètre HANNA instrument.

VI .1.6. La chromatographie sur couche mince (CCM) :

La chromatographie est une technique de séparation très puissante, mais aussi considérablement complexe. Les séparations par chromatographie mettent en œuvre des techniques basées sur des propriétés physiques générales des molécules **[1]**.

L'apparition de la chromatographie sur couche mince remonte à 1938 **2]**. La CCM (en anglais TLC ou Thin layer chromatography) est une méthode de choix pour suivre l'évolution d'un milieu réactionnel ou de tester la pureté de composés organiques , cette méthode repose principalement sur des phénomènes d'absorption : la phase mobile (est n'importe quel mélange de solvants de développement) qui progresse le long dans une phase stationnaire est constituée d'une poudre, il y a quatre substances les plus utilisées: gel de silice (acide silique), alumine (oxyde d'aluminium), kieselguhr (terre d'infusoire) et cellulose , fixée sur une plaque de verre ou une feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium. Après que l'échantillon ait été déposé sur la phase stationnaire, les substances migrant à une vitesse qui dépend de leur et de celle du solvant **[3]**.

- **Principaux éléments utilisés de la CCM :**

Pour réaliser ce type d'analyse, il nous faut :

- **une cuve chromatographique** : un récipient habituellement en verre, de forme variable, fermé par un couvercle étanche.
- **la phase stationnaire** : une couche d'environ 0,25 mm de gel de silice ou d'un autre adsorbant, fixée sur une plaque de verre, de plastique ou d'aluminium. On préfère alors l'emploi d'alumine neutre. Certaines plaques sont traitées par une substance fluorescente qui permet la révélation aux UV.
- **l'échantillon** : environ un microlitre de solution diluée (de 2 à 5 %) du mélange à analyser, déposé en un point repère situé au-dessus de la surface de l'éluant.
- **l'éluant (phase mobile)** : un solvant pur ou un mélange de solvants qui migre lentement le long de la plaque en entrainant les composants de l'échantillon. Le principe de la chromatographie est schématisé sur la figure suivante :

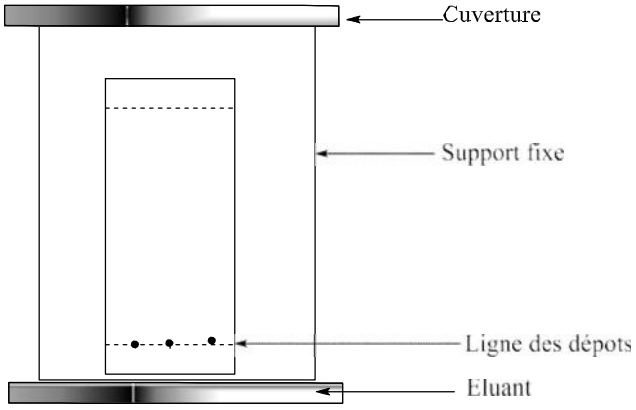


Figure IV.1: *Chromatographie sur couche mince.*

- **Rapport frontal :**

On détermine le ratio frontal Rf étant le rapport entre la distance parcourue par le soluté divisé par la distance parcourue par le front du solvant.

Le rapport frontal est donc égal à :

$$Rf = L1/L2$$

•L1 : est la distance entre la ligne de dépôt et le centre de la tache même distance parcourue par l'espèce chimique.

•L2 : est la distance parcourue par l'éluant dans le même temps.

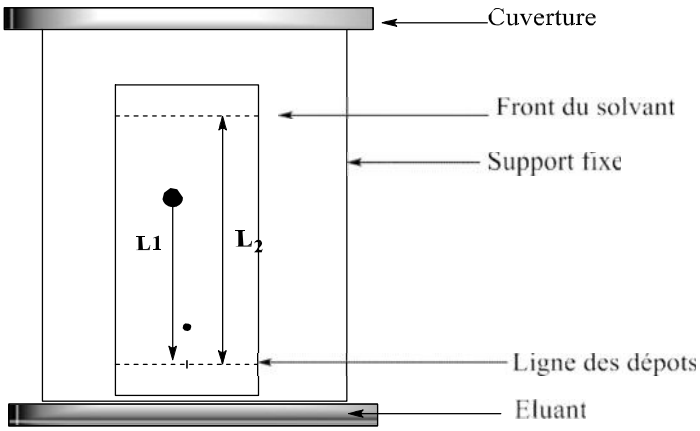


Figure IV.2: *La migration du solvant.*

- **Application :**

• Utiliser pour l'isolement et la purification des composes obtenus après réaction par synthèse.

• Suivi de l'évolution réaction chimique.

• Vérification de la pureté des produits de départ et des produits finaux.

VI .2. Techniques spectroscopiques :

Pour analyser un produit synthétisé, on dispose des techniques physiques diverses telles que la spectroscopie infrarouge et UV-visible, Ces méthodes d'étude spectroscopique des composés organiques mettent en jeu l'interaction d'une onde électromagnétique avec la matière. Selon le domaine d'énergie impliqué, différents transitions peuvent être excitées. Le principe consiste en l'enregistrement de l'énergie absorbée ou de l'énergie émise en fonction de la fréquence de l'onde incidente ou de sa longueur d'onde.

VI .2.1. Spectrophotométrie IR :

Les principes à la base de la spectroscopie IR sont très proches de ceux qui régissent la spectroscopie UV-visible. La différence provient des niveaux d'énergies sollicités par cette technique : il s'agit des énergies de vibration moléculaire. 0,5 à 2 mg de la substance à analyser sont mélangés avec 100 mg de dispersif (KBr) dans un mortier. Le mélange est broyé très finement.

L'appareil spectrophotométrique IR utilisé dans ce travail pratique est de la référence Shimadzu série FTIR-8300. Le domaine de scanne est entre 400-4000 cm^{-1}.

Figure IV.3: *Spectrophotomètre.IR Shimadzu FTIR-8300.*

VI .2.2. Spectrophotométrie UV-visible :

Une transition UV-visible (souvent 180 à 800 nm) correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante. La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre ces niveaux fondamental et excité.

L'appareil spectrophotométrie UV-Visible utilisé dans ce travail pratique est de la référence Shimadzu série 2401 PC. Le domaine de scanne est entre 190-800 nm.

Figure IV.4 *: Spectrophotomètre UV-Visible Shimadzu UV-2401PC.*

VI .3. La liste des produits chimiques utilisés :

Tous les solvants et les réactifs chimiques utilisés durant cette étude sont motionnés dans le tableau ci-dessous.

Tableau VI. 1 : *Liste des produits chimiques utilisés.*

Produits (pureté%)	Formule brute	Masse moléculaire g/mol	T_f°C	T_{eb} °C	Densité g/cm³
Les solvants					
Ether diéthylique	$C_2H_5OC_2H_5$	74.12	-116	35	0.715
Chloroforme (99.6)	$CHCl_3$	119.38	-63.5	61.2	1.48
Méthanol (99%)	CH_3OH	32.04	-98	64.5	0.79
Ethanol	C_2H_5OH	46.07	-117	79	0.78
Eau distillée	H_2O	18.01	00	100	01
Réactifs et catalyseur					
Ethylène diamine	$C_2H_2N_2$	60.1	8	116	0.9
Cyclohexanone	$C_6H_{10}O$	98,14	-32.1	156	0,947
Heptanone-2-	$C_7H_{14}O$	114.18	-35.5	151	0.8
Iode	I_2	126.9	113.7	184.3	-
Les sels métalliques					
Nitrate de Cobalt(II)	$Co(NO_3)_2$	182.94	-	-	2.49
Nitrate de Nickel(II)	$Ni(NO_3)_2$	182.70	56.7	136.7	2.05
Nitrate de Cuivre(II)	$Cu(NO_3)_2$	187.55	114.5	170	2.32
Nitrate de Zinc(II)	$Zn(NO_3)_2$	189.36	110	-	2.06
Nitrate de cadmium(II)	$Cd(NO_3)_2$	236,42	132	360	3.6

Référence :

[1]. J.M. Bobbit, A.E. Schwarting, R.G. Gritter, *Introduction à la chromatographie*.

[2]. **1972**.

[3]. K. Randerath, G. Villars, *Chromatographie sur couche mince*, **1971**.

[4]. K. Randerath. *Chimie de Surface*, 2eme édition, Gautier-Villars, **1970**.

[5]. Gaston Vernin, La chromatographie en couche mince: techniques et applications en chimie organique, Dunod, **1970.**

Chapitre B-2 : Synthèse Et Caractérisation des ligands

Chapitre V : Synthèse des ligands

V.1. Synthèse du ligand L1 (*N,N'*-dicyclohexylideneethane-1,2-diamine) :

Dans un ballon nous avons introduit un mélange de cyclohexanone (3.26g; 0,032 mol) et éthylène diamine (1g, 0.016mol), le mélange et dissout dans l'éthanol, puis le mélange est porté sous reflux pendant 7 h sur un bain de huile à une température de 80°C selon le schéma réactionnel **V.1**

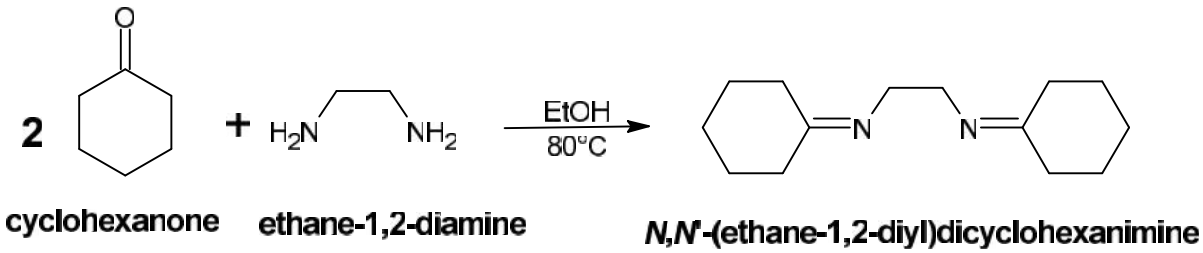


Schéma V.1 : *Synthèse du ligand L-1.*

à la fin de la réaction, la CCM, indique une seul tache dans l'éluant ($CHCl_3$/MeOH 1/1) de R*f*= 0.75, en suite le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante, le produit est obtenu après évaporation de solvant sous forme de solide de couleur marron foncé.

Rendement : 52%

Température de fusion : 154°C

Conductivité : 137µS

V.1. 1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du ligand L1:

L'analyse par spectroscopie IR du ligand L1 (**Figure V.1**) montre clairement l'apparition de la bande du groupement imine correspond à la formation de la base schiff à 1568 cm^{-1}, comme nous remarquant la disparition total de la bande carbonyle cyclohexanone observé à 1712.7cm-1 (annexe 01), pour la bande CH et observé à 2936.7cm^{-1}.

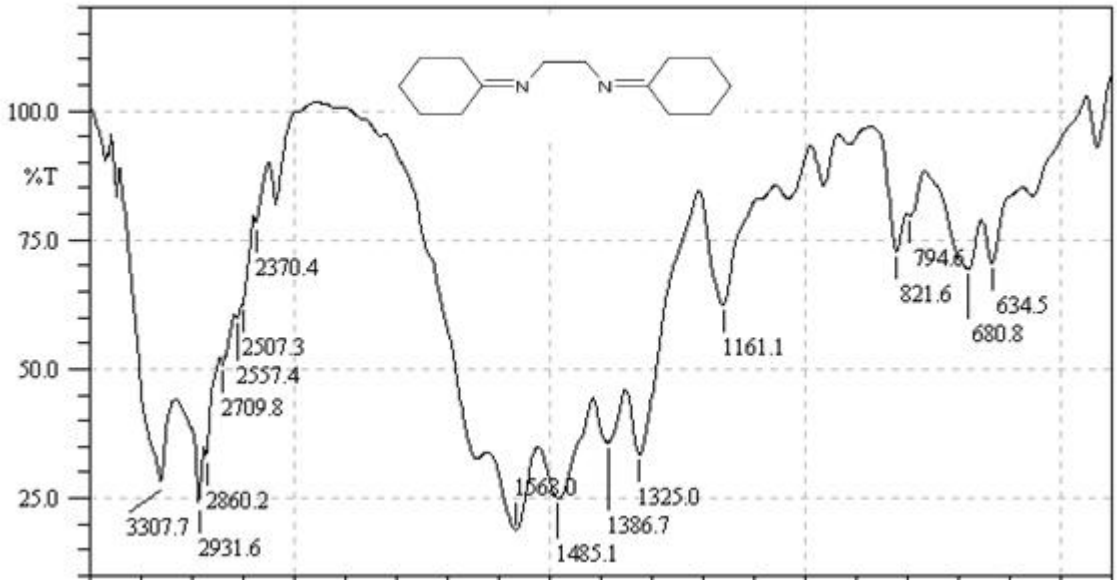


Figure V.1: *Spectre infrarouge du composé* ***L-1*** *dans le KBr.*

V.1. 2. Caractérisation par UV-Visible du ligand L1 :

Le spectre électronique du ligand enregistré en solution aqueuse présente deux bandes dans le domaine de l'ultraviolet, attribuées aux transitions n→π* à 277nm et π→π * à 210.5 nm.

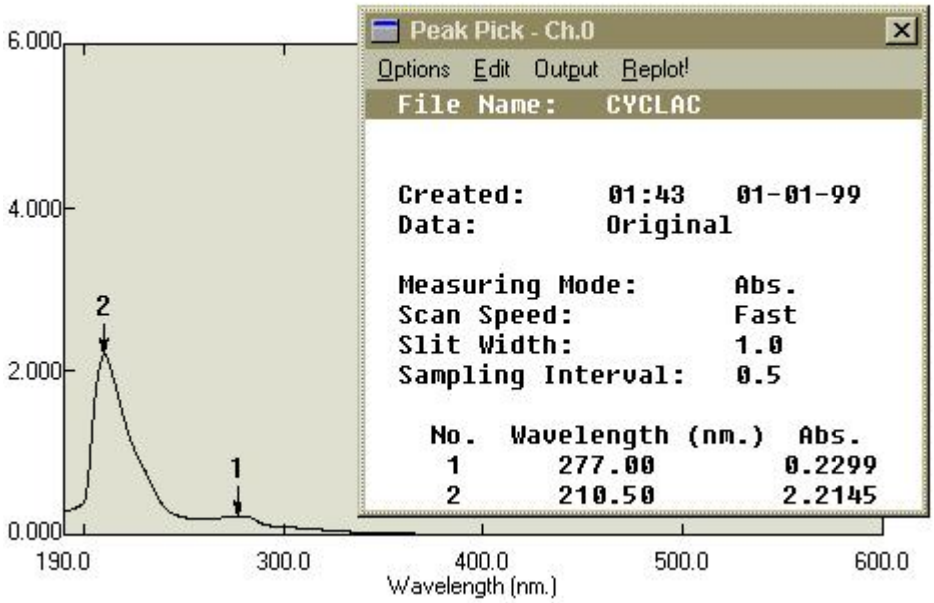


Figure V.2: *Spectre UV-visible du ligand L-1.*

V.2. Synthèse du ligand L2 *N,N'*-di[(2*Z*)-heptan-2-ylidene]ethane-1,2-diamine:

La réaction de formation de ligand L2 à été réalisé selon le schéma réactionnel ***V.2*** par l'action du heptanone-2- (1.9g, 0.02 mol) avec Ethylène diamine (0.5g,0.08mol) en utilisant éthanol comme solvant , ce mélange et porte sous reflux a une température 80°C pendent 8 heure, après l'achèvement de la réaction l'analyse par CCM révèle un spot de R_f=0.48 dans l'éluant MeOH, ensuit le produit est obtenus après évaporation de solvant sous pression réduite ,

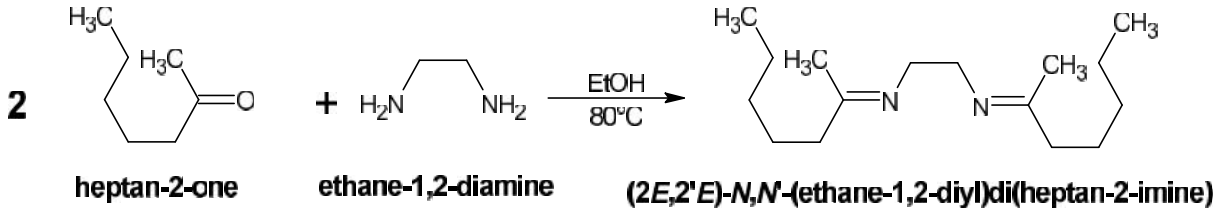


Schéma V.2 : *Synthèse du ligand L-2.*

L'aspect de produit est un solide de couleur blanche.

Rendement : 50%

Température de fusion : 156°C

Conductivité : 106 µS

V.2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du ligand L2:

Le spectre IR du ligand L-2 est représenté sur la figure V.3, il montré principalement :

Une bande intense à 1593.1cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation du groupement imine (C=N). Des bandes 2862.1cm^{-1} - 2931.6 cm^{-1}des liaisons (C-H).

Comme on a remarqué la disparition totale de la bande 1716 cm^{-1} qui correspond au groupement carbonyle C=O de heptan-2-one (annexe 02).

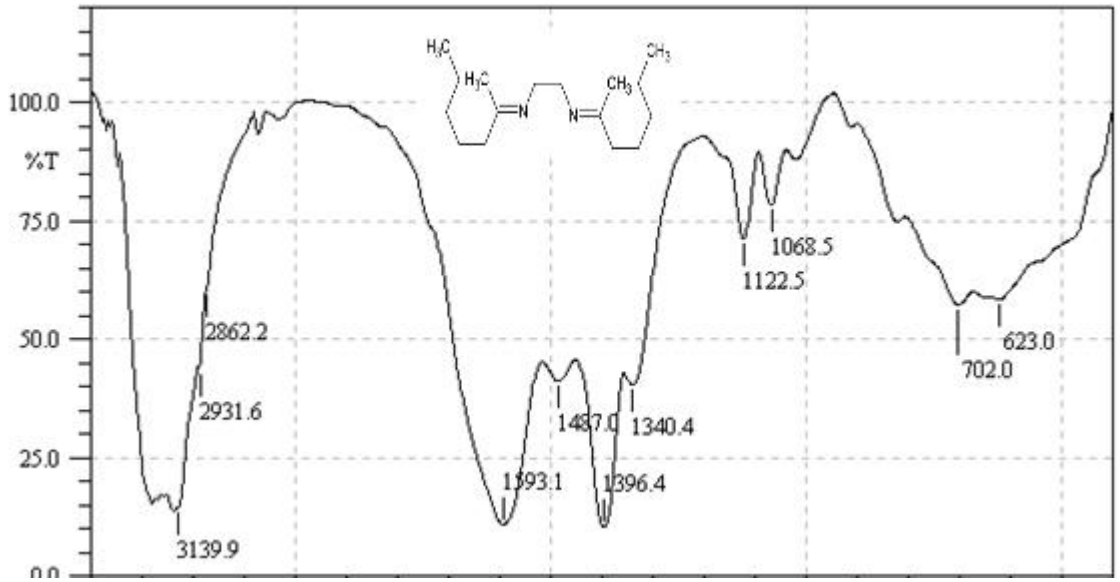


Figure V.3: *Spectre infrarouge du composé* ***L-2*** *dans le KBr.*

V.2.2.Caractérisation par UV-Visible du ligand L2:

Le spectre électronique du ligand enregistré dans une solution aqueuse montre deux bandes dans le domaine ultraviolet, attribuées à la transition n→π* à 283 nm et à la transition π → π* à 205 nm.

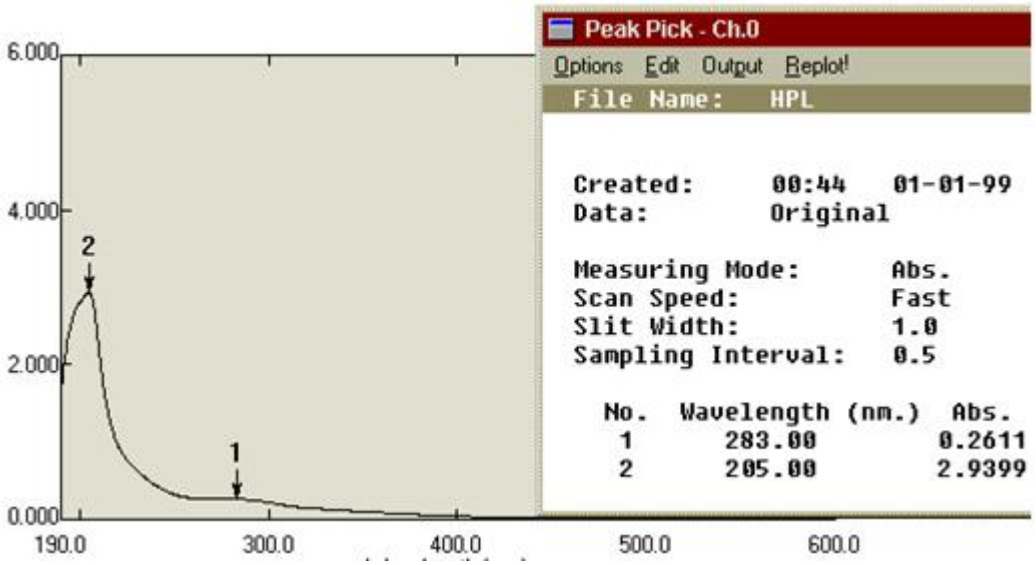


Figure V.4: *Spectre UV-visible du ligand L-2.*

Chapitre B.3 : Synthèse Et Caractérisation des complexes métalliques

Chapitre VI Synthèse des complexes

V.1. Synthèses des complexes dérivés du ligand L1 :

V.1.1. Synthèse du complexe de Cobalt (II) :

Le complexe de cobalt à été synthétisé selon le schéma réactionnel **VI.1**, dans un ballon on introduit le ligand composé L-1 (2g, 0.009 mol) dissous dans le méthanol et une solution méthanoïque de nitrate de cobalt $Co(NO_3)_2$(0.82g, 0.0045mol), le mélange est porté à reflux. Un précipité commence à se forme au bout de 4 h. après refroidir la réaction à température ambiante, le produit et récupérer par filtration, et laisser sécher à l'aire libre. L'analyse par CCM révèle une tache du produit de R*f*= 0.77 dans l'éluant (MeOH/ $CHCl_3$ 1/1).

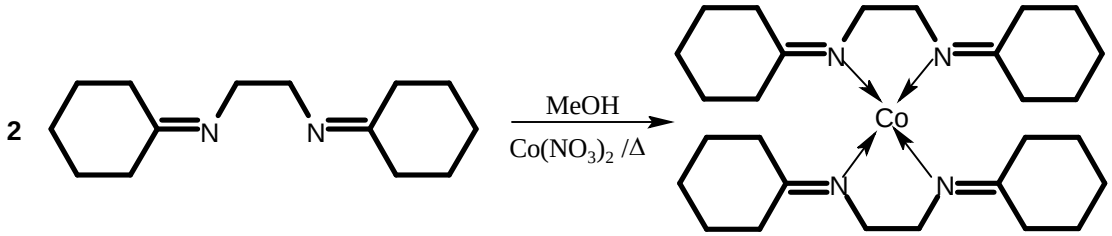


Schéma VI.1 : *Synthèse du complexe de Cobalt (II).*

L'aspect de produit et sous de forme poudre de couleur claire.

Rendement : 77%

Température de fusion : 190°C

Conductivité : 164.3µS

V.1.1.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Cobalt (II) :

Parmi les bandes caractérisant le spectre IR du complexe du Cobalt (**Figure V.1**) est constitué d'une bande forte et intense à 1585.4 cm^{-1} correspond d'élongation de la liaison C=N du groupement imine et une bande moyenne à 1396.4 cm^{-1} correspond d'élongation de la liaison $C=N^+$ du groupement imine quaternaire et une bande faible à 522.7 cm^{-1} provient d'élongation de la liaison du groupement N-Co.

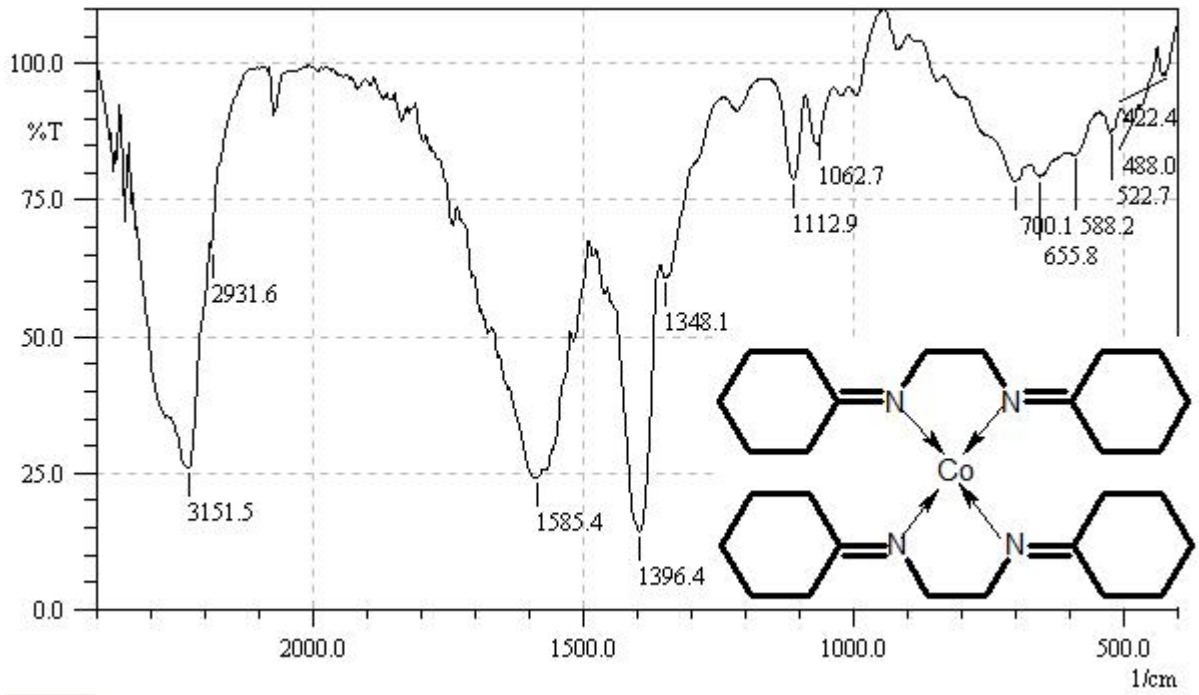


Figure V.1. *Spectre infrarouge du complexe de Cobalt (II) dans le KBr.*

V.1.1.2.Caractérisation par UV-Visible du complexe de Cobalt (II) :

Le spectre électronique du complexe du Cobalt (**Figure V.2**) montre que la bande d'absorption unique dans la région UV correspond à la transition électronique de type π → π * à 216 nm.

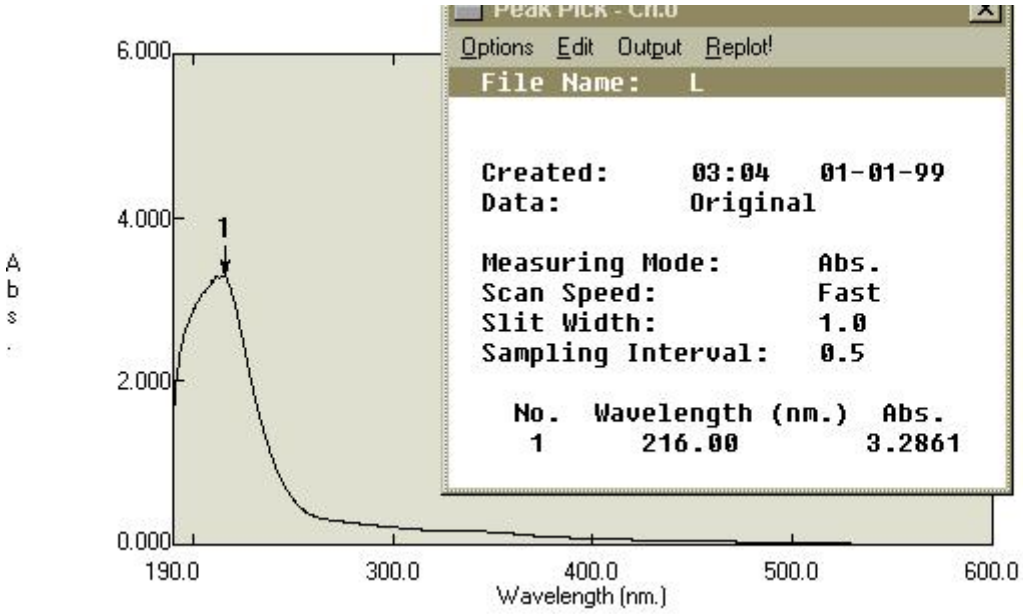


Figure V.2. *Spectre UV-visible du complexe Cobalt (II).*

V.1.2. Synthèse du complexe de Nickel (II) :

Le complexe du nickel a été préparé par un mélange du ligand composé L-1 (2g, 0.009mol) dissous dans le méthanol est une solution méthanolique du nitrate de Nickel $Ni(NO_3)_2$ (0.82g, 0.0045 mol) préparé séparativement, le mélange est porté au reflux dans un bain mari pendant 4 heures, après l'achèvement de la réaction un précipite de couleur marron de métal complexé a été obtenu avec un $\mathbf{R_f}$**=0.87** dans l'éluant $CHCl_3$/Me 1/1.

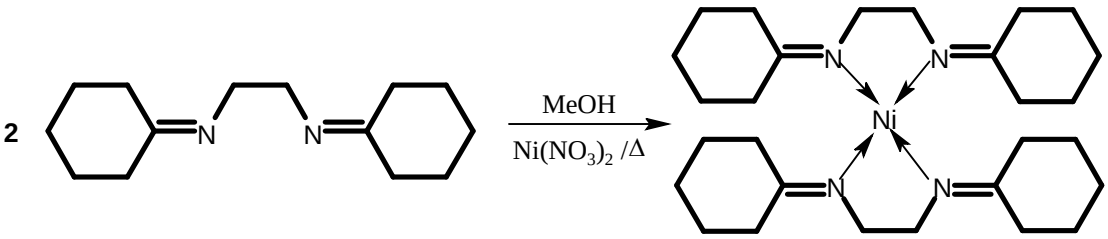


Schéma VI.2 : *Synthèse du complexe de Nickel (II).*

L'aspect de produit et sous de forme solide de couleur marron.

Rendement : 56%

Température de fusion : 230°C

Conductivité : 58.3 µS

V.1.2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Nickel (II)

Le spectre IR du complexe du nickel, montre la présence de la bande de la fonction imine C=N à 1568.0 cm^{-1}, comme nous remarquant l'apparition d'une nouvel band à 1396.4 cm^{-1} de la fonction imine quaternaire $C=N^+$, la fréquence de vibration des liaisons C-H se manifeste vers la zone 2937.4-2891.1 cm^{-1}, la fréquence de vibration de la liaison N-Ni est observés vers 518.8 cm^{-1} comme le montre Figure ci-dessous :

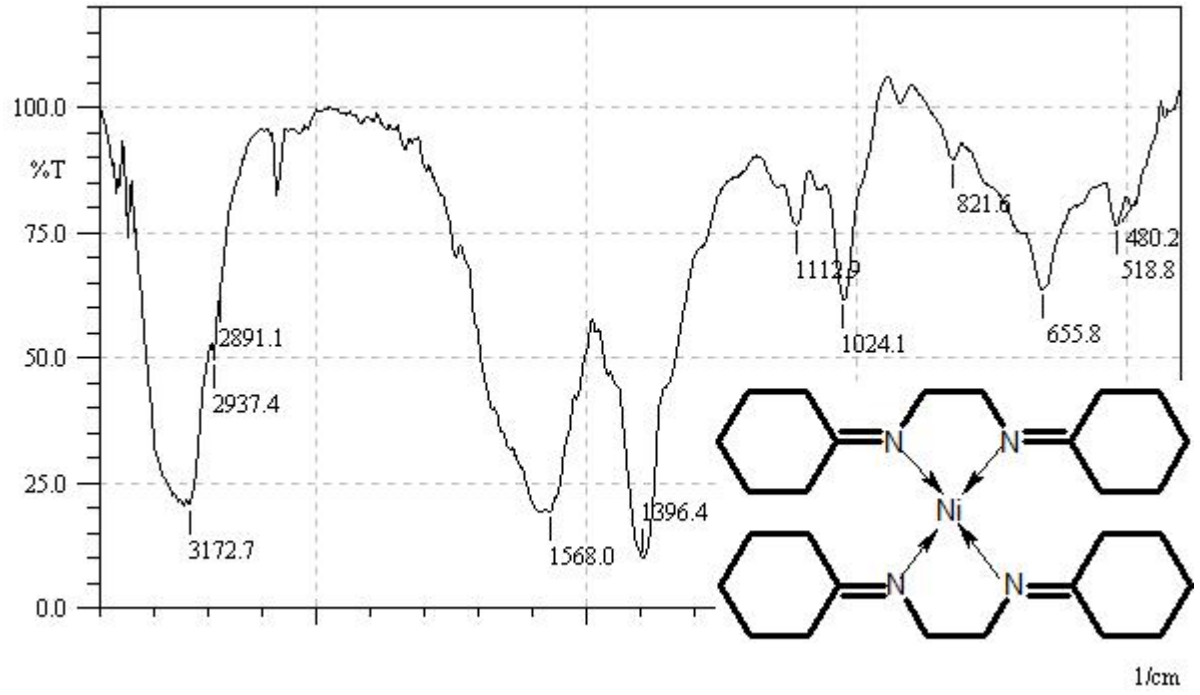


Figure V.3. *Spectre infrarouge du complexe de Nickel (II) dans le KBr.*

V.1.2.2. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Nickel (II) :

Le spectre électronique ultraviolet-visible du complexe de Nickel donne une absorption à 215.50 nm correspond à la transition de type π → π *.

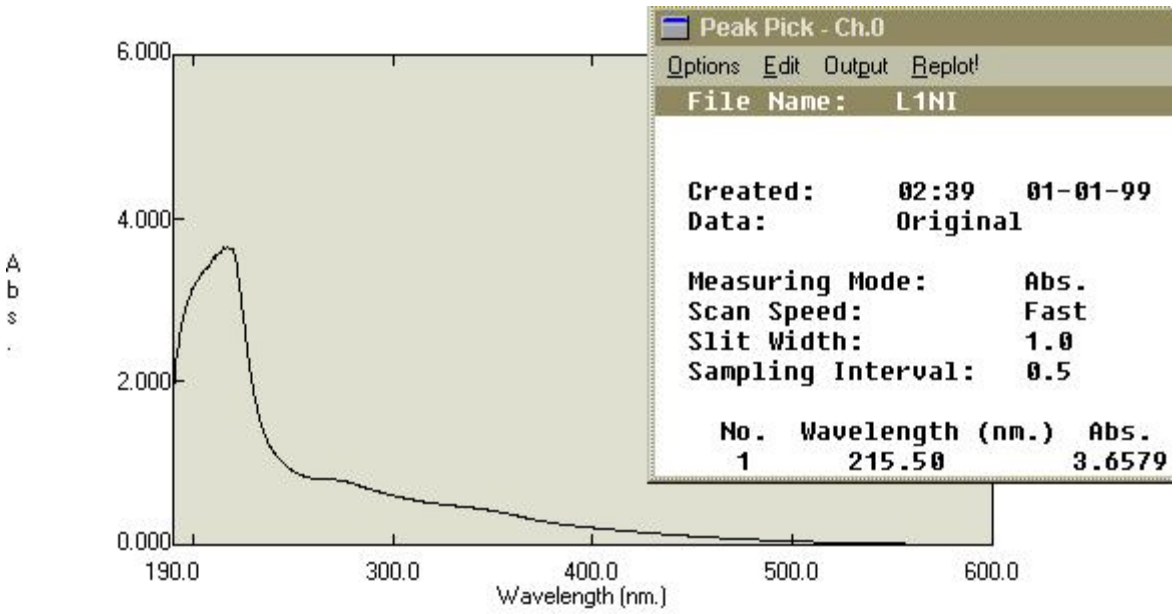


Figure V.4. *Spectre UV-visible du complexe Nickel (II).*

V.1.3. Synthèse du complexe de Cuivre (II) :

La synthèse des complexes de cuivre(II) a été réalisée par les mêmes procédures citez précédemment, par l'action du ligand L-1 (2g, 0,009mol) et le nitrate de cuivre (0,84 g, 0,0045 mol) dissous dans le méthanol, le mélange et chauffée au reflux puis on obtenir un précipité, après filtration le produit du complexe donne un Rf = 0,86 dans l'éluant $CHCl_3$/MeOH 1/1.

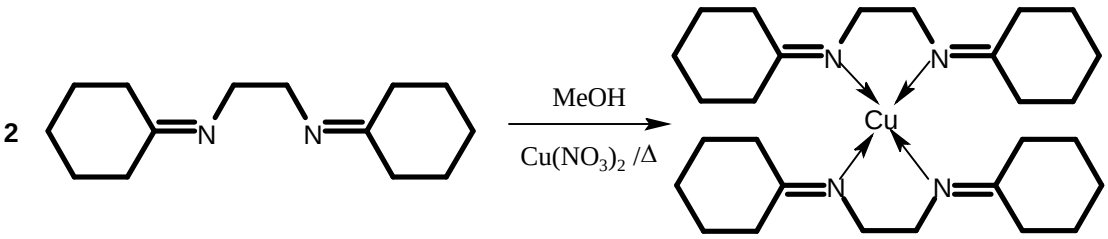


Schéma VI.3 : *Synthèse du complexe de Cuivre (II).*

L'aspect de produit et sous de forme poudre de couleur marron claire.

Rendement : 59%

Température de fusion : 250°C

Conductivité : 62.5 µS

V.1.3.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Cuivre (II) :

L'analyse par spectroscopie IR du complexe de Cuivre (**Figure V.5**) montre la présence de la bande du groupement imine C=N à 1581.5 cm^{-1}, ainsi que la bande imine quaternaire $C=N^+$ est observé à 1394.4 cm^{-1}, le groupement N-Cu est observé à 524.6 cm^{-1}.

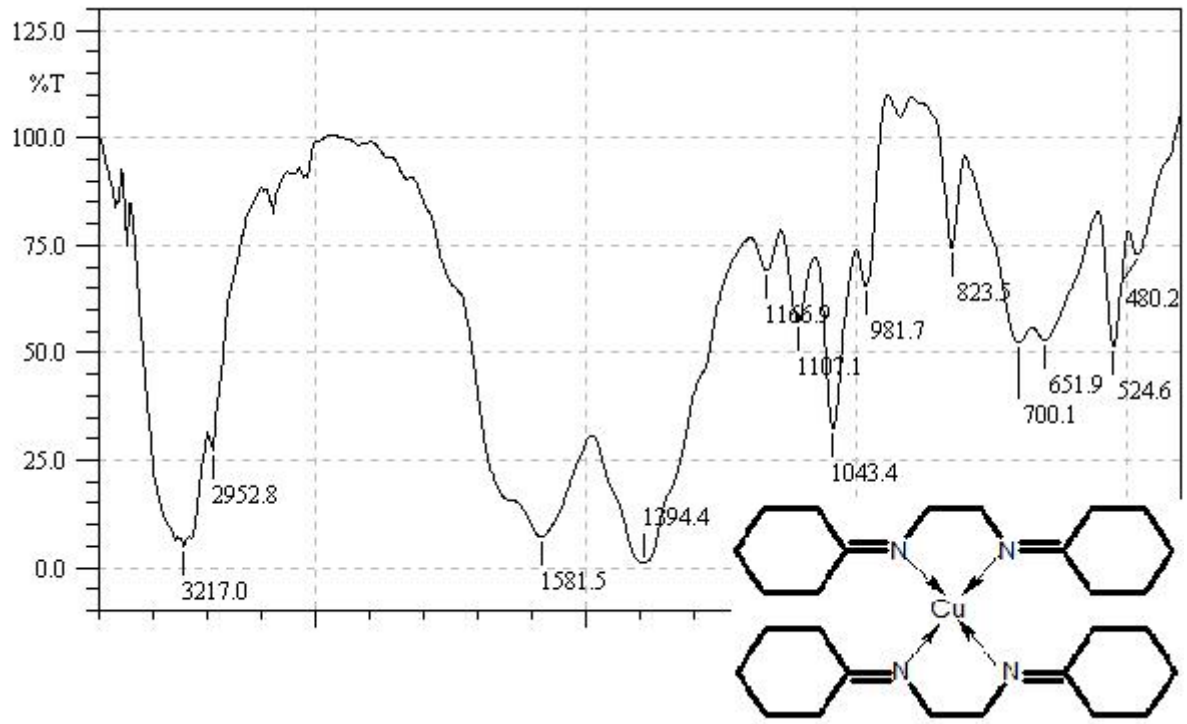


Figure V.5. *Spectre infrarouge du complexe de Cuivre (II) dans le KBr.*

V.1.3.2. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Cuivre (II) :

Le spectre électronique de l'ultraviolet-visible du complexe de cuivre (**Figure V.6**) révèle qu'il existe une seule bande forte en ultraviolette à 210.50 nm, qui est attribuée aux électrons du groupe insaturé de la fonction imine de transition π → π *.

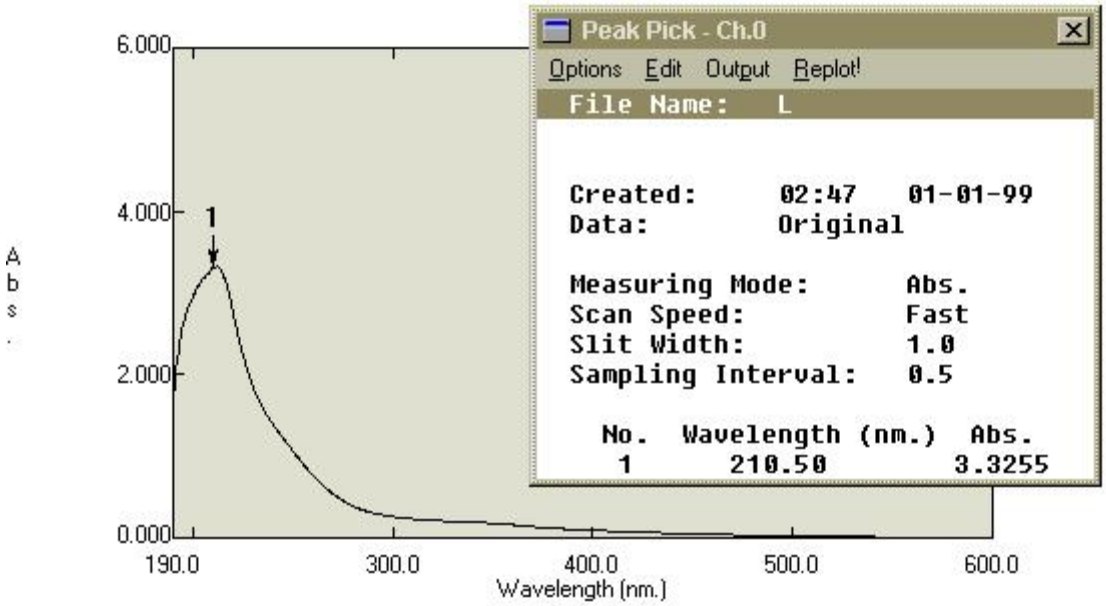


Figure V.6. *Spectre UV-visible du complexe Cuivre (II).*

V.1.4. Synthèse du complexe de Zinc (II) :

La synthèse du complexe du zinc (II) a été obtenu par un mélange d'une solution méthanolique du ligand composé L-1 (2g, 0.009 mol) et une solution du nitrate de zinc $Zn(NO_3)_2$ (0.85g, 0.0045 mol) dissous dans méthanol après un légère chauffage à reflue pendant 3 heures, un précipite du couleur marron est formé, le complexe à été obtenu après filtration et évaporation du solvant sous forme de poudre de pate marron. Et révèle un spot de **R_f=0.69** dans l'éluant $CHCl_3$/Me 1/1.

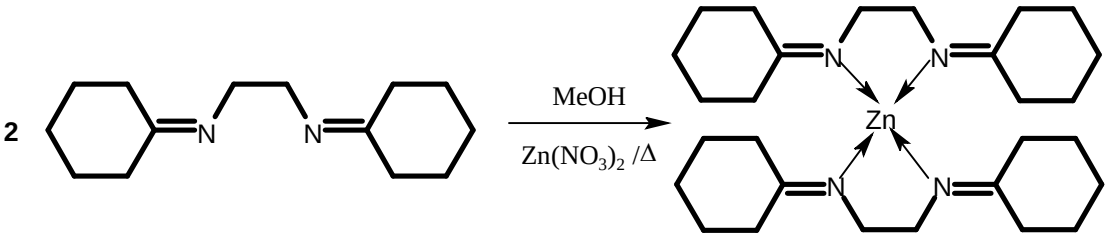


Schéma VI.4 : *Synthèse du complexe de Zinc (II)*

Rendement : 130%

Conductivité : 93.7µS

V.1.4.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Zinc (II) :

Le spectre IR du complexe de Zinc (***Figure V.7***), une bande forte à 1390 cm^{-1} correspond d'élongation de la liaison $C=N^+$ du groupement amine quaternaire, une autre bande forte et intense à 1583.4 cm-1 correspond d'élongation de la liaison C=N du groupement imine, la bande N-Zn est observée à 634.5 cm^{-1}.

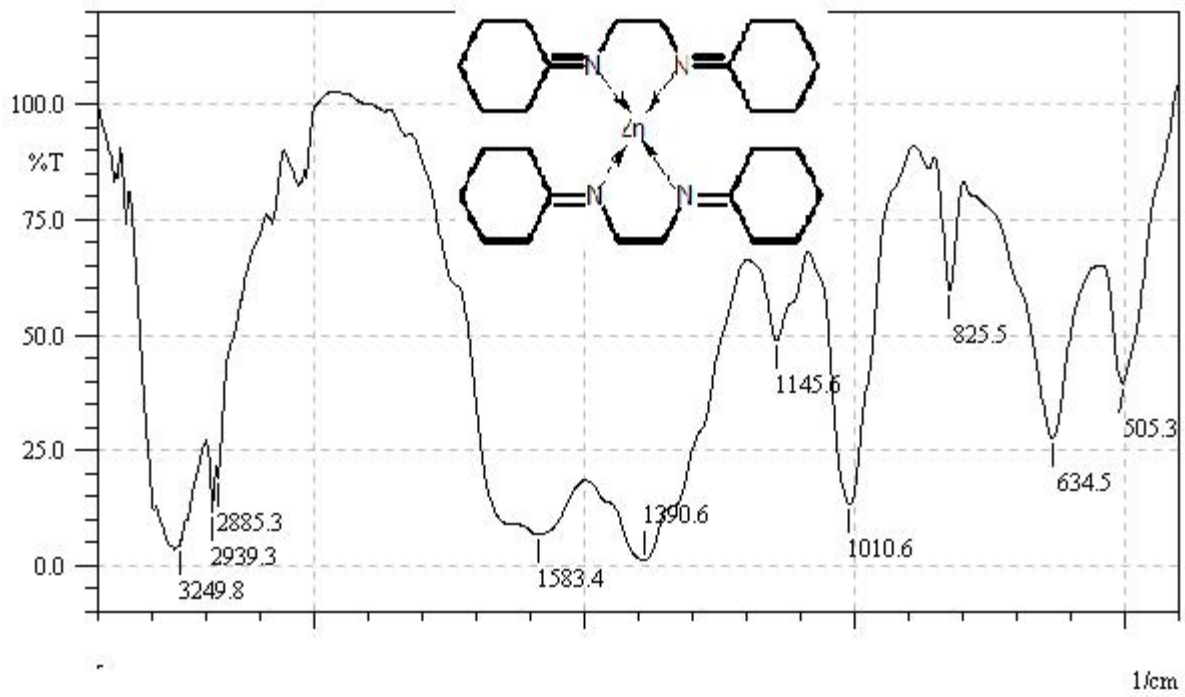


Figure V.7. *Spectre infrarouge du complexe de Zinc (II) dans le KBr.*

V.1.4.2. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Zinc (II) :

Le spectre électronique UV-visible (**Figure V.8**) du complexe de Zinc révèle l'existence d'une seul bande intense dans l'ultraviolet vers 205 nm assignées a la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupement insaturée de la fonction imine.

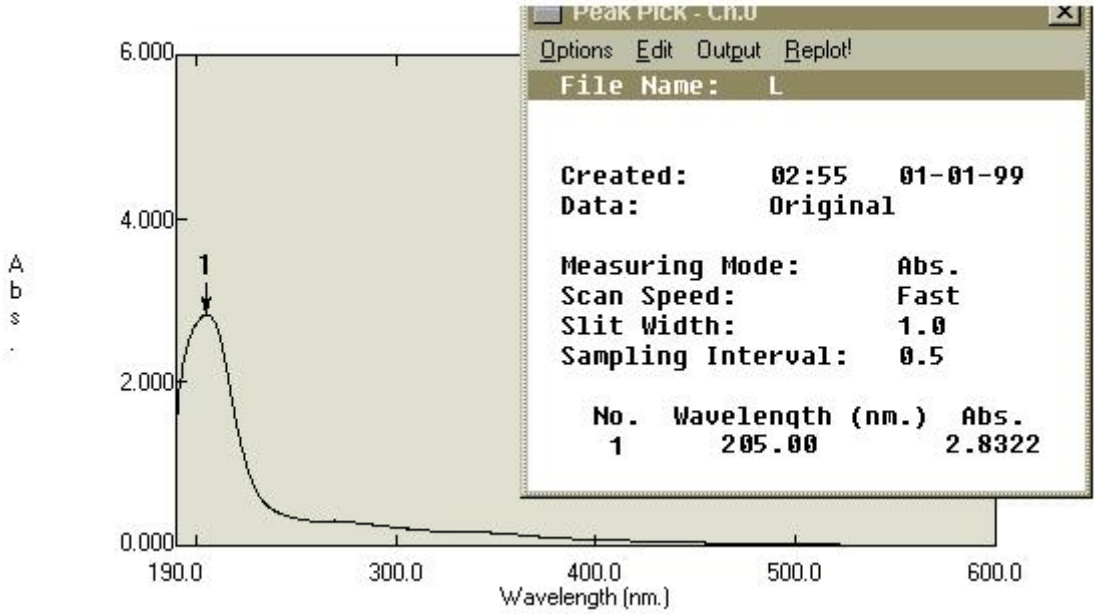


Figure V.8. *Spectre UV-visible du complexe Zinc (II).*

V.1.5. Synthèse du complexe de Cadmium (II) :

Le complexe de Cadmium à été synthétisé selon le schéma réactionnel ***VI.5***, dans un ballon on introduit le ligand L1 (2g, 0.009mol) dissous dans le méthanol et une solution méthanoïque de nitrate de Cadmium $Cd(NO_3)_2$ (1g, 0.0045mol), le mélange est porté à reflux. Un précipité commence à se forme au bout de 4 h. après refroidir la réaction à température ambiante, le produit et récupérer par filtration, et laisser sécher à l'aire libre. L'analyse par CCM révèle une tache du produit de R*f*= 0.33 dans l'éluant (MeOH/ $CHCl_3$ 1/1).

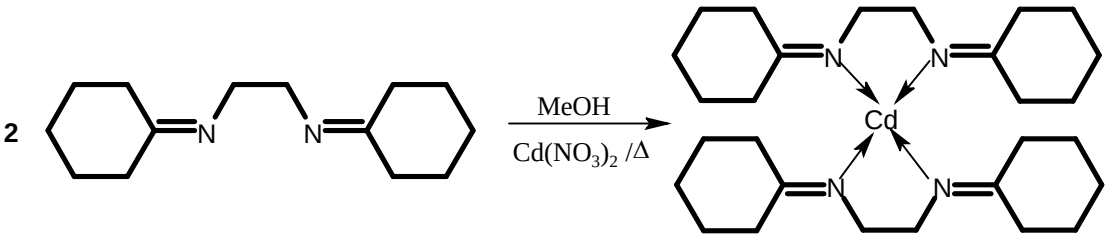


Schéma VI.5 : *Synthèse du complexe de Cadmium (II).*

L'aspect de produit et sous de forme solide de couleur marron.

Rendement : 68%

Température de fusion : 105°C

Conductivité : 115 µS

V.1.5.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Cadmium (II) :

Le spectre IR du complexe Cadmium (**Figure V.9)** reflète l'apparition de la bande ($C=N^+$) à 1392.5 cm^{-1} et une faible bande à 619.1cm^{-1} correspond à la liaison (N-Cd), une bande large et intense à1569 cm^{-1} correspondant aux élongations des bandes imines(C=N).

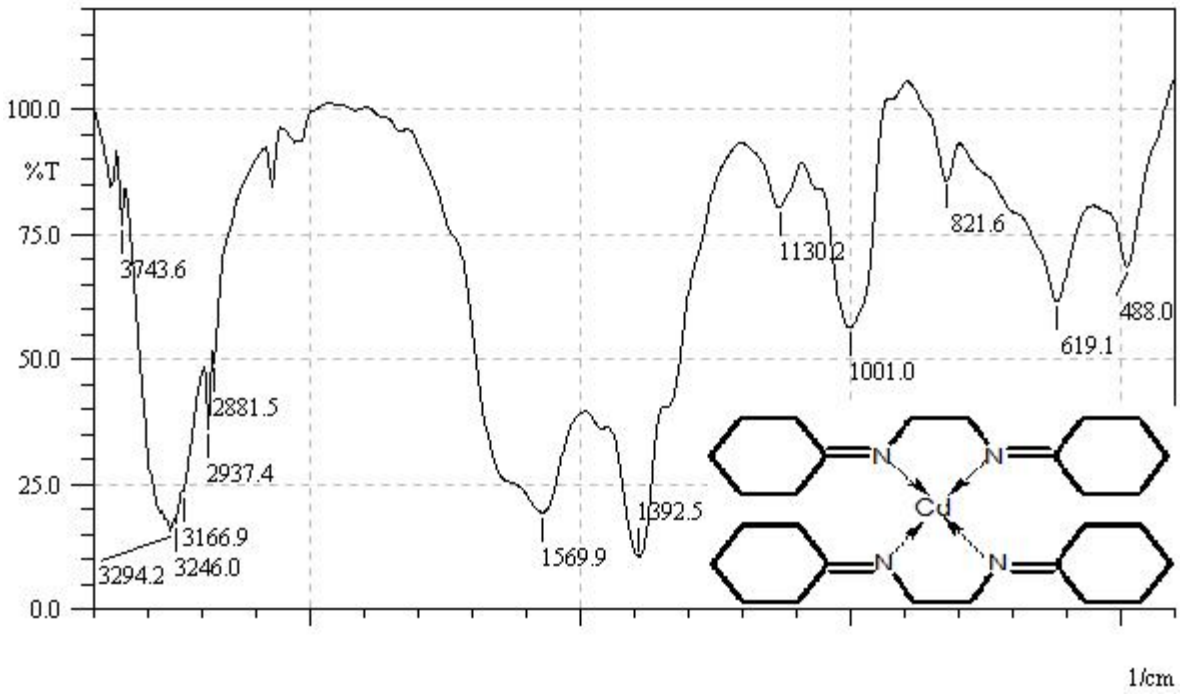


Figure V.9. *Spectre infrarouge du complexe de Cadmium (II) dans le KBr.*

V.1.5.2. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Cadmium (II) :

Les spectres électroniques du complexe du Cadmium (***Figure V.10***) présentent une seule bande d'absorption dans la région du UV correspond à des transitions électronique de type $\pi \rightarrow \pi^*$ à 207.5nm, comme nous remarquant la disparation de la bande de transition $n \rightarrow \pi^*$ à 277 nm observé dans le spectre électronique du ligand.

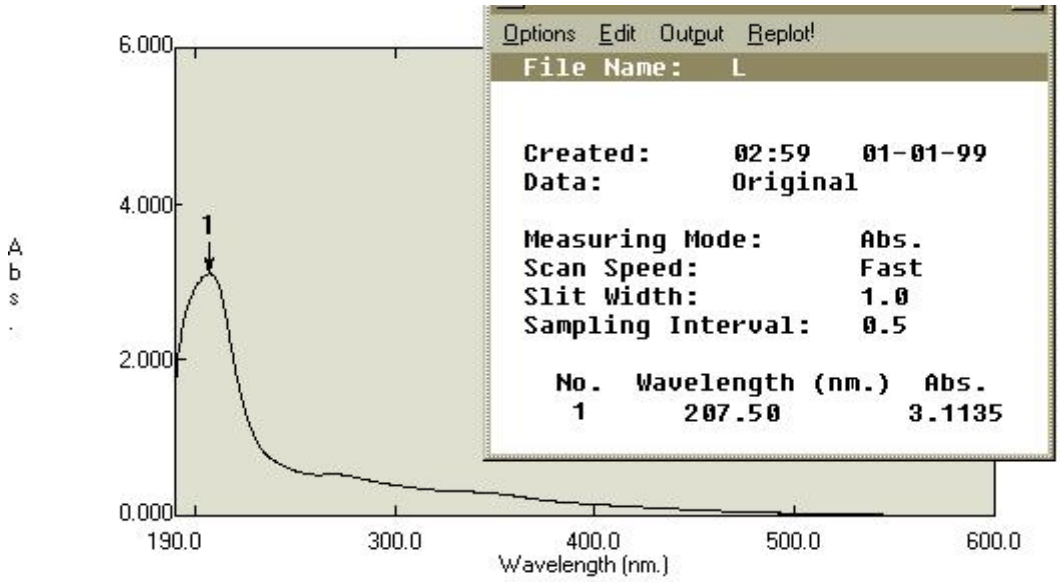


Figure V.10. *Spectre UV-visible du complexe Cadmium (II).*

V.2. Synthèses des complexes dérivés du ligand L2 :

V.2.1. Synthèse du complexe de Cobalt (II) :

Pour préparer le complexe de Cobalt, le ligand L2 (2g, 0.008 mol) est dissous dans le méthanol (25 ml) avec une solution de nitrate de Cobalt $Co(NO_3)_2$ (0.72g, 0.004mol), en suite, le mélange est porté au reflux à une température de 80 °C pendant 8 heures. L'évolution de la réaction a été suivie par CCM (MeOH-$CHCl_3$ 1/1) R_f = 0.47, le produit obtenu sous forme de pate après évaporation du solvant.

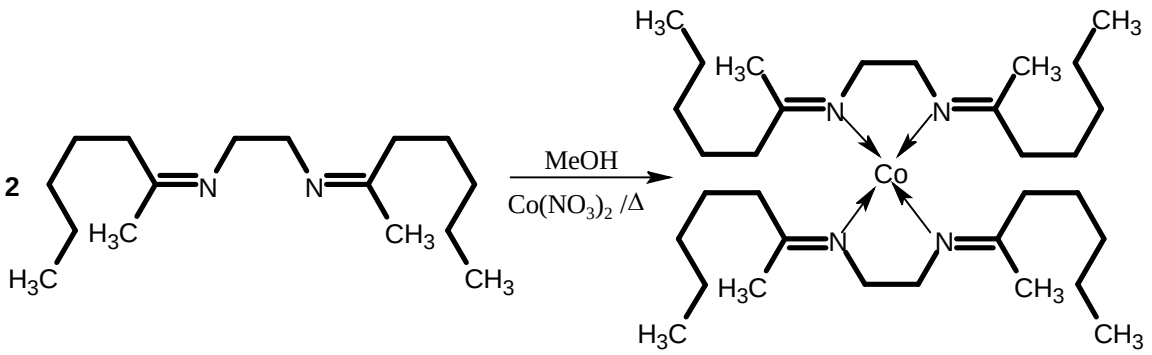


Schéma VI.6 : *Synthèse du complexe de Cobalt (II).*

L'aspect de produit et sous de forme pate de couleur marron.

Rendement : 78%

Conductivité : 174µS

V.2.1.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Cobalt (II) :

L'analyse du spectre IR du complexe de Cobalt. Présente des absorptions, la bande de l'imine quaternaire ($C=N^+$) est repérée à 1392.5 cm^{-1}. L'absorption de la fonction imine (C=N) est persistante aux alentours de 1571.9 cm^{-1}, et une bande moyenne à 1068 cm^{-1}, la bande N-Co est présente à 582.5 cm^{-1}.

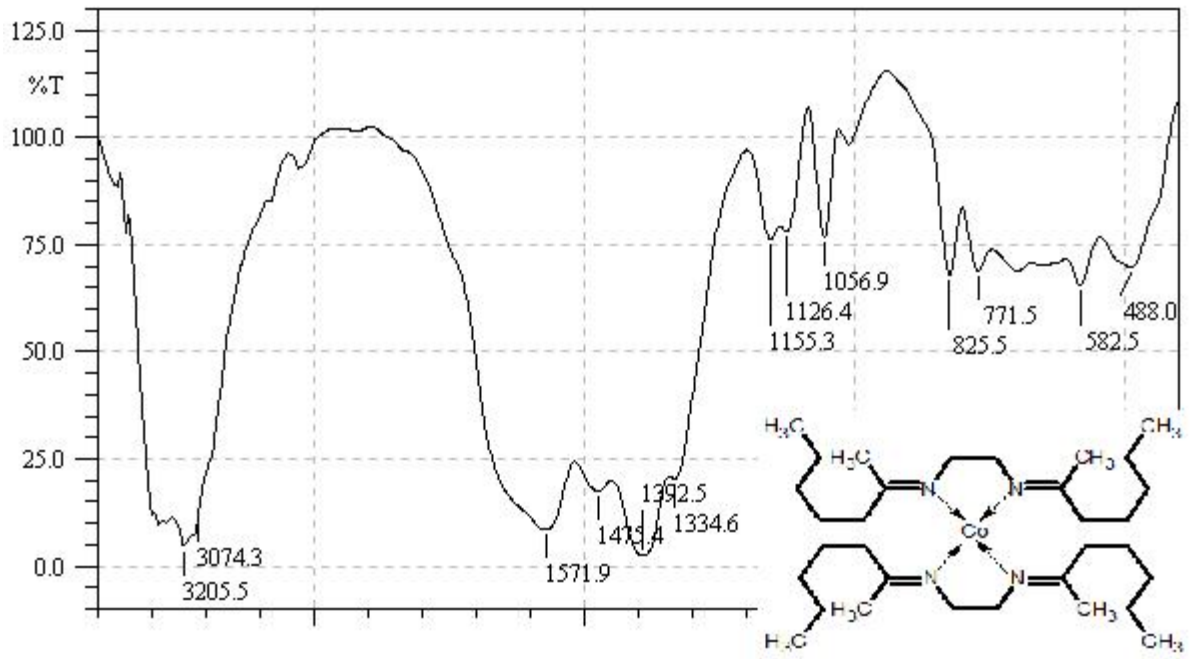


Figure V.11. *Spectre infrarouge du complexe de Cobalt (II) dans le KBr.*

V.2.1.2.Caractérisation par UV-Visible du complexe de Cobalt (II) :

Le spectre électronique UV-visible du complexe de Cobalt présente une longueur d'onde à 217 nm correspond à des transitions de type $\pi \rightarrow \pi^*$.

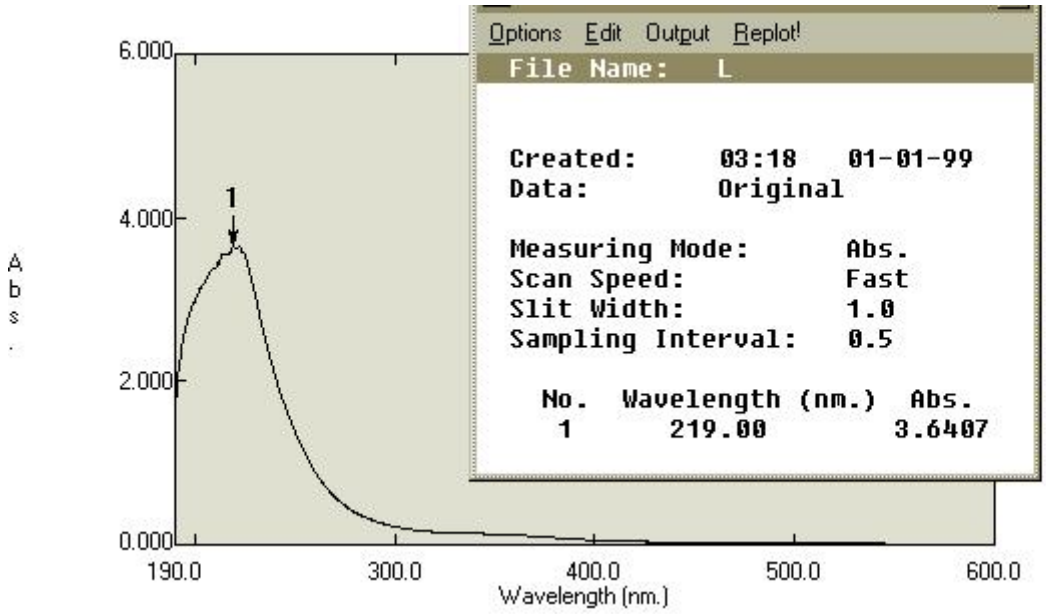


Figure V.12. *Spectre UV-visible du complexe Cobalt (II).*

V.2.2. Synthèse du complexe de Nickel (II) :

Le complexe du nickel a été préparé par le mélange du ligand L2 (2g, 0.008mol) dissous dans le méthanol est une solution méthanoïque du nitrate de **Nickel** $Ni(NO_3)_2$ (0.72g, 0.004 mol) préparé séparativement et le mélange est porté au reflux dans un bain d'huile pendant 4 heures après l'achèvement de la réaction un précipite de couleur marron de métal complexé a été obtenu avec un $\mathbf{R_f}$**=0.45** dans l'éluant $CHCl_3$/Me 1/1.

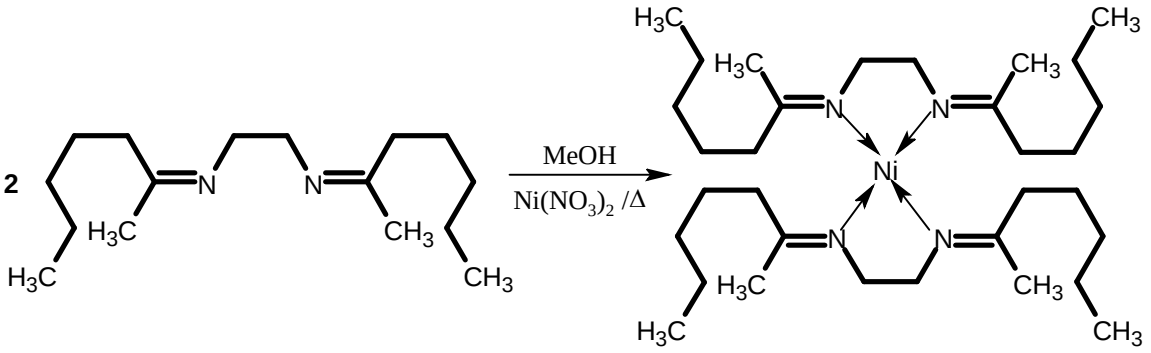


Schéma VI.7 : *Synthèse du complexe de Nickel (II).*

L'aspect de produit et sous de forme solide de couleur marron.

Rendement : 69%

Température de fusion : 150°C

Conductivité : 167 µS

V.2.2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Nickel (II) :

Le spectre IR du complexe du Nickel (**Figure V.13**) dévoile plusieurs bandes. La bande du groupement $C=N^+$ est observé à 1392.5 cm^{-1}, et une autre bande de vibration d'élongation C=N située à 1581.5 cm^{-1}, une bande faible à 655.8 cm-1 provient d'élongation de la liaison N -M du groupement N -Ni.

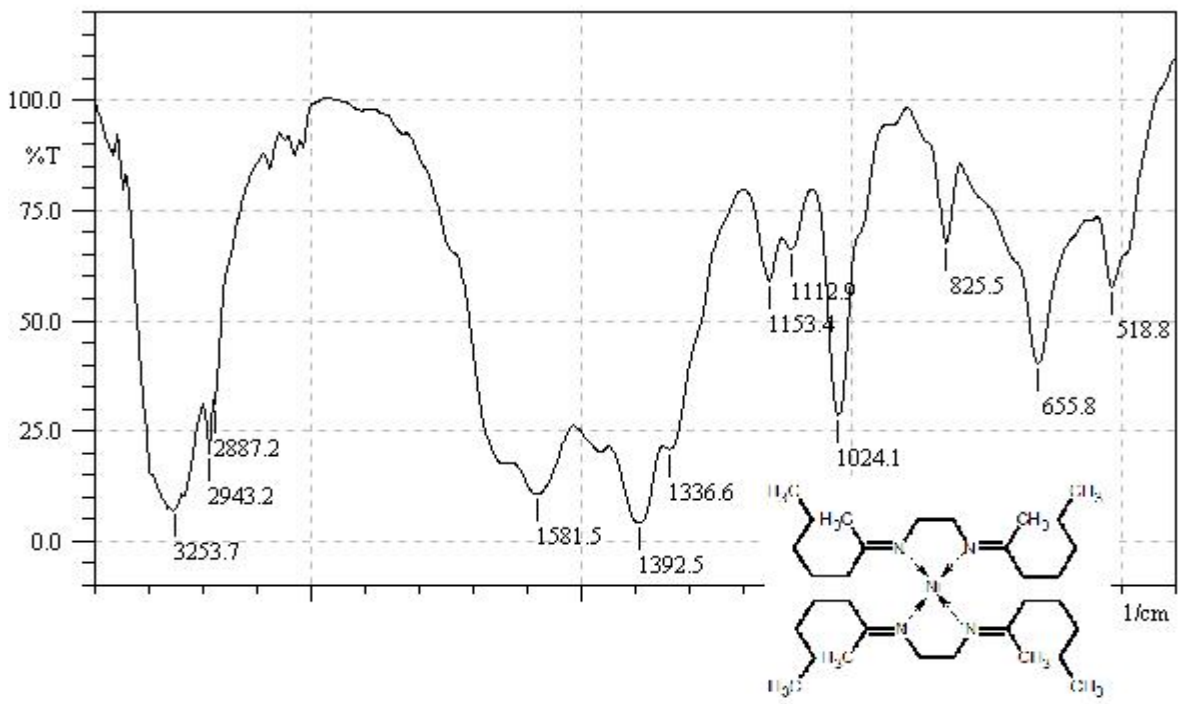


Figure V.13. *Spectre infrarouge du complexe de Nickel (II) dans le KBr.*

V.2.2.2. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Nickel (II) :

Le spectre électronique UV-visible (Figure V.14) du complexe de nickel révèle l'existence d'une seul bande intense dans l'ultraviolet vers 215 nm assignées a la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupement insaturée de la fonction imine.

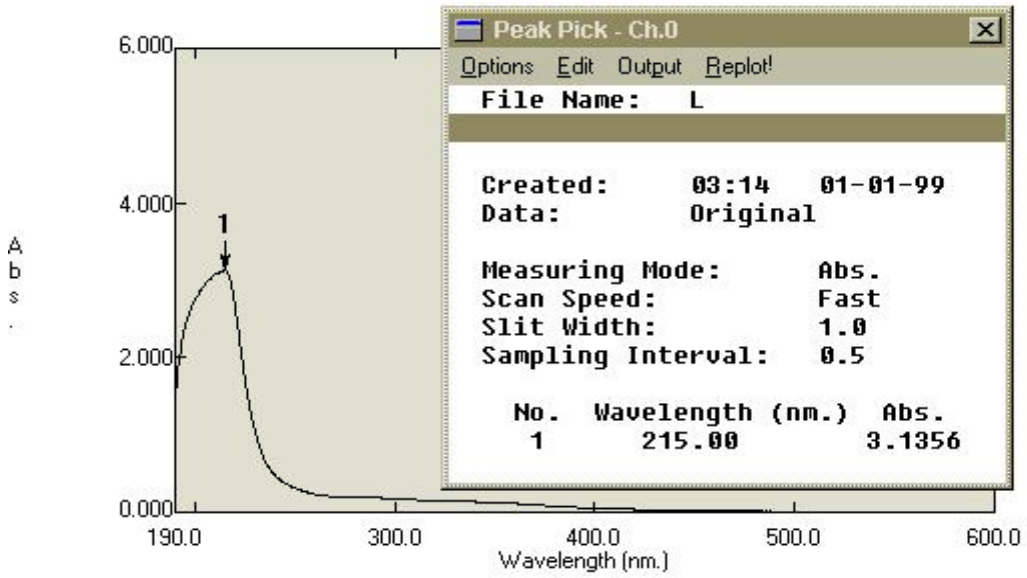


Figure V.14. *Spectre UV-visible du complexe Nickel (II).*

V.2.3. Synthèse du complexe de Cuivre (II) :

La synthèse du complexe du cuivre (II) a été obtenu par le même mode opératoire utilisée précédemment et cela par la joue d'une solution méthanoïque du ligand L2 (2g, 0.008mol) et une solution du nitrate de cuivre $Cu(NO_3)_2$ (0.74g, 0.004 mol) dissous dans méthanol après un légère chauffage à reflue pendant 4 heures un précipite du couleur marron, le complexe à été obtenu après filtration et évaporation du solvant. Et révèle un spot de **R_f=0.21**dans l'éluant $CHCl_3$/Me 1/1.

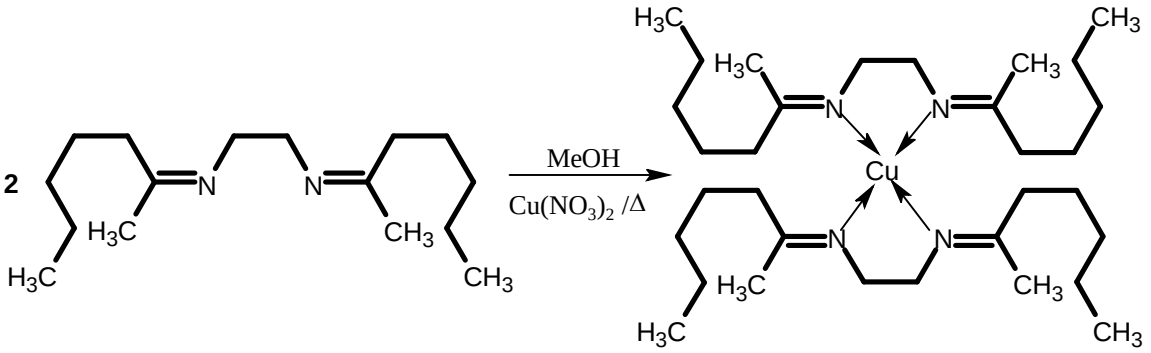


Schéma VI.8: *Synthèse du complexe de Cuivre (II).*

L'aspect de produit et sous de forme de pate de couleur marron.

Rendement : 63%

Conductivité : 158µS

V.2.3.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Cuivre (II) :

Parmi les bandes caractérisant le spectre IR du complexe du cuivre (***Figure V.15***) est constitué de plusieurs bandes. Une bande forte et intense à 1573.8 cm-1 correspond d'élongation de la liaison C=N du groupement imine et une bande à 1390 cm^{-1} correspond d'élongation de la liaison $C=N^+$du groupement imine quaternaire et une bande faible à 524.6 cm-1 provient d'élongation de la liaison N-M du groupement N-Cu.

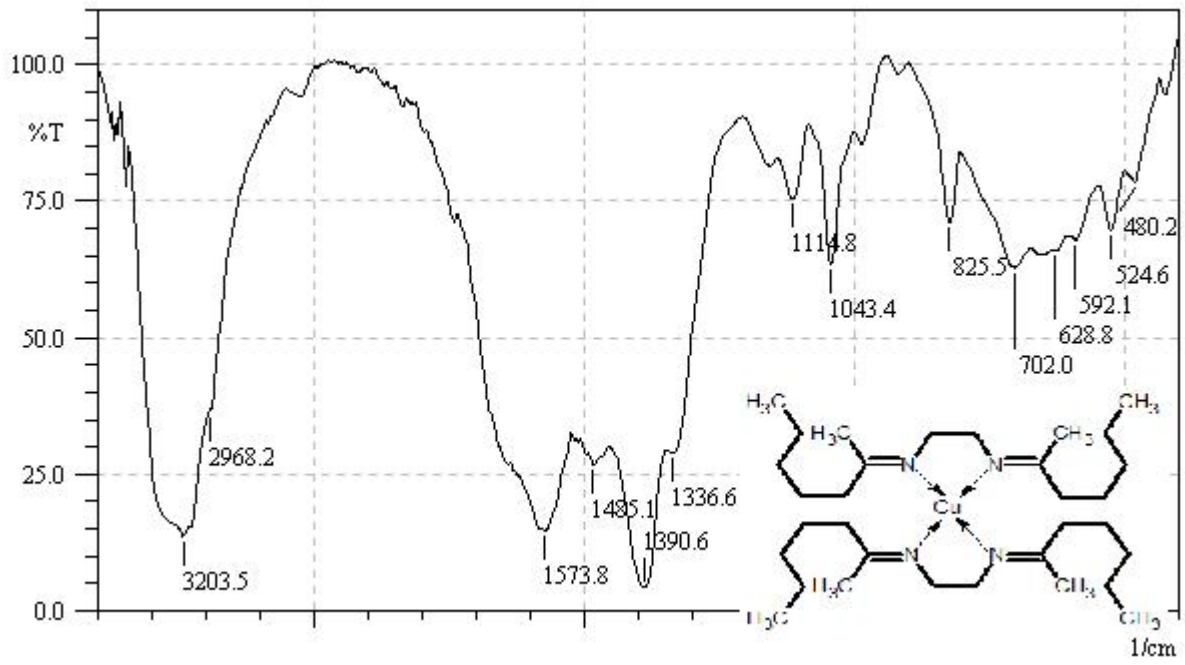


Figure V.15. *Spectre infrarouge du complexe de Cuivre (II) dans le KBr.*

V.2.3.2. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Cuivre (II) :

Le spectre électronique du complexe du Cuivre (***Figure V.16.***) montre un seul bonde d'absorption à 206.5 nm de la transition électronique de type $\pi \rightarrow \pi^*$ attribue à la présence du groupement imine C=N.

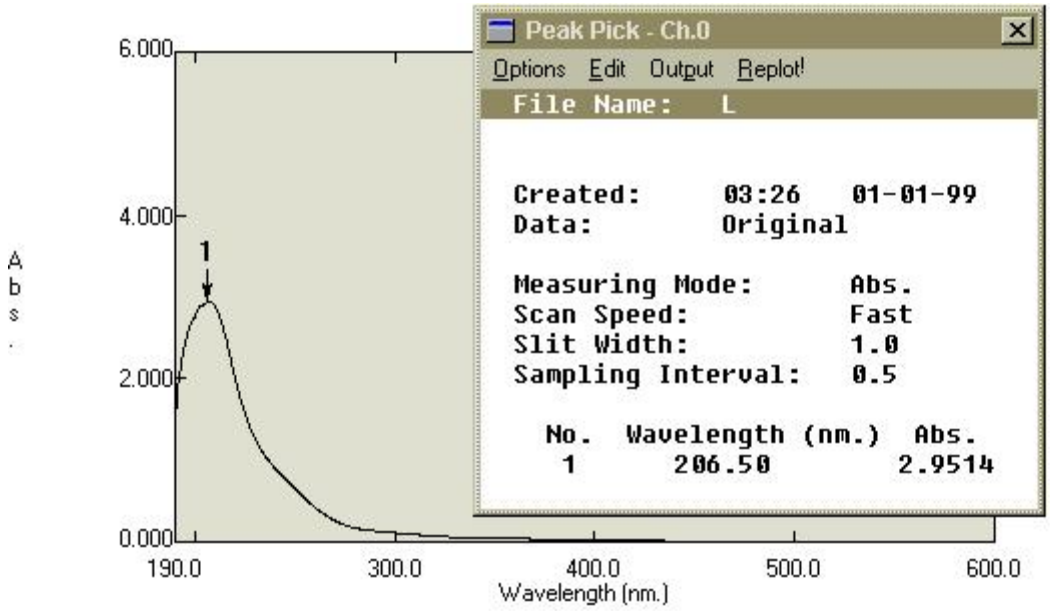


Figure V.16. *Spectre UV-visible du complexe Cuivre (II).*

***V.2.4. Synthèse du complexe de Zinc (II) :**

La synthèse du complexe du zinc (II) a été obtenu par le même mode opératoire utilisée pour la synthèse du complexe du Cobalt et du Cuivre et celle du nickel et cela par un mélange d'une solution méthanoïque du ligand composé L-1 (2g, 0.008mol) et une solution du nitrate de zinc $Zn(NO_3)_2$(0.75g, 0.004mol) dissous dans méthanol après un légère chauffage à reflue pendant 3 à 4 heures un précipite du couleur marron est formé, le complexe à été obtenu après filtration et évaporation du solvant sous forme de poudre de couleur marron . Et révèle un spot de $\mathbf{R_f}$**=0.69** dans l'éluant $CHCl_3$/Me 1/1.

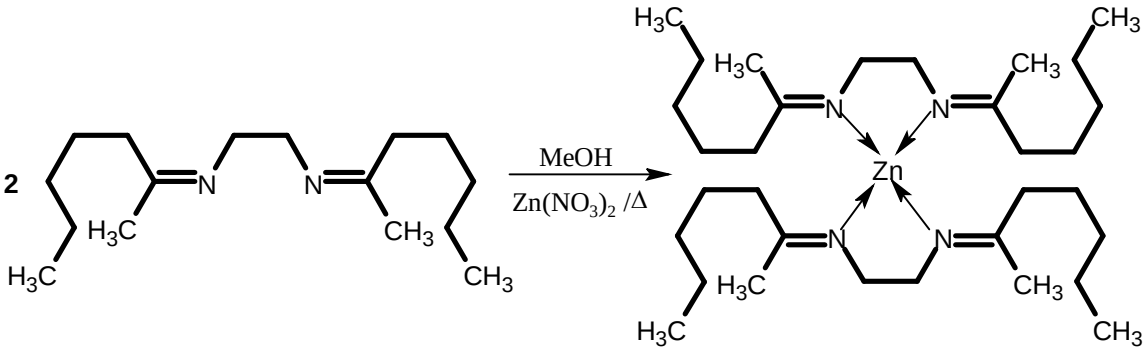


Schéma VI.9 : *Synthèse du complexe de Zinc (II).*

Rendement : 57%

Température de fusion : 70°C

Conductivité : 215µS

V.2.4.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Zinc (II) :

Dans le spectre infrarouge qui caractérise le motif composite zinc (**Figure V.17**), il est constitué d'une bande forte à 1579.6 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C=N du groupe imine une bande à 1390 .6 cm^{-1} correspondent à l'élongation de la liaison C=N+ du groupe imine quaternaire, et une bande à 632.6 cm^{-1} provient de la liaison N-Zn.

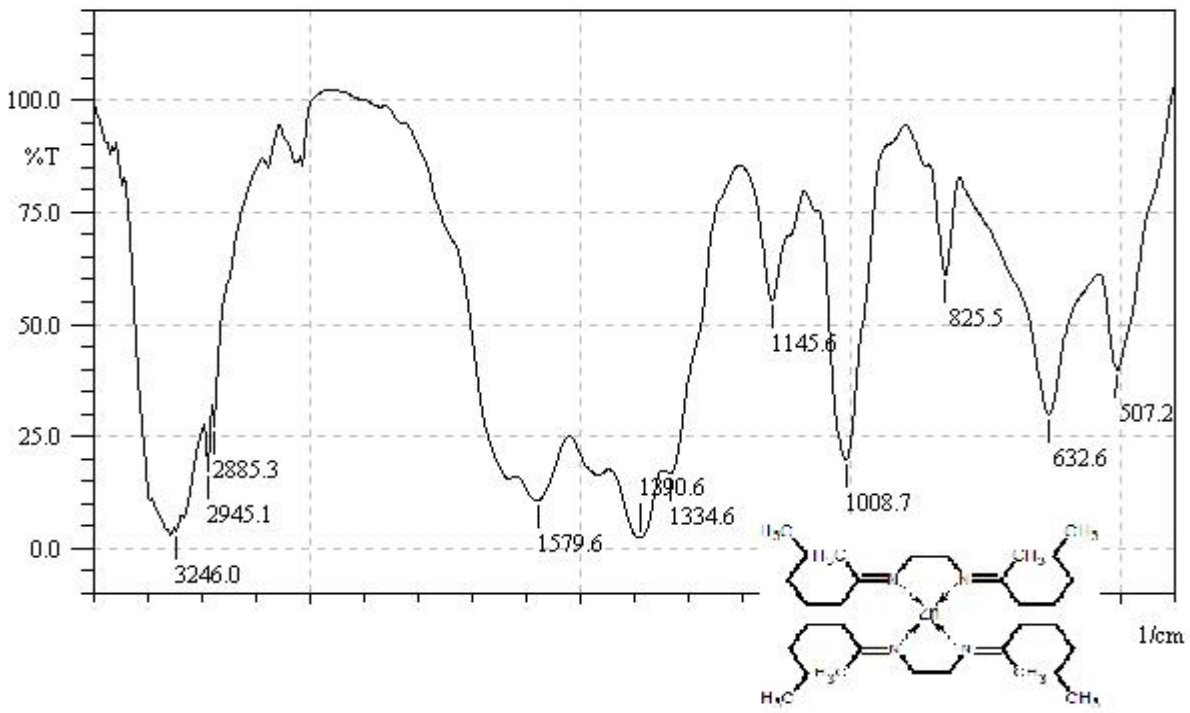


Figure V.17. *Spectre infrarouge du complexe de Zinc (II) dans le KBr.*

V.2.4.2. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Zinc (II) :

Le spectre électronique de l'ultraviolet-visible du complexe de Zinc (**Figure V.18**) révèle qu'il existe une seule bande forte en ultraviolette à 214.50 nm, qui est attribuée aux électrons du groupe insaturé de la fonction imine Transition π → π *.

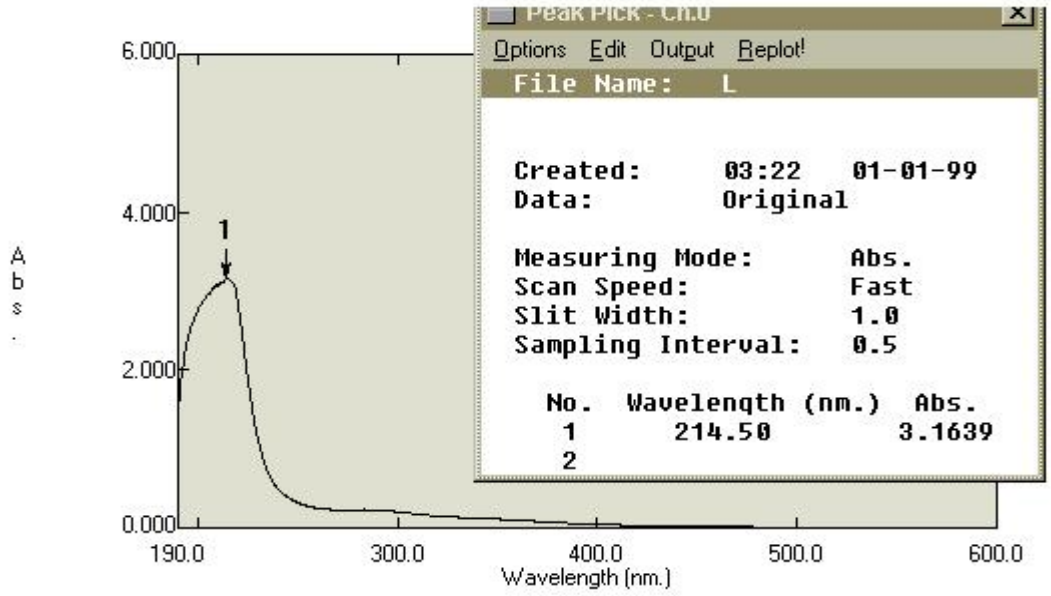


Figure V.18. *Spectre UV-visible du complexe Zinc (II).*

V.2.5. Synthèse du complexe de Cadmium (II) :

La synthèse des complexes de Cadmium (II) a été réalisée par les mêmes procédures par le composé ligand L-2 (2g, 0,008mol) et le nitrate de Cadmium (0,93 g, 0,004 mol) dissous dans méthanol, avec un léger chauffage au reflux, on obtenir un précipité de couleur marron, après filtration le produit du complexe donne un Rf = 0,86 dans l'éluant $CHCl_3$/MeOH 1/1.

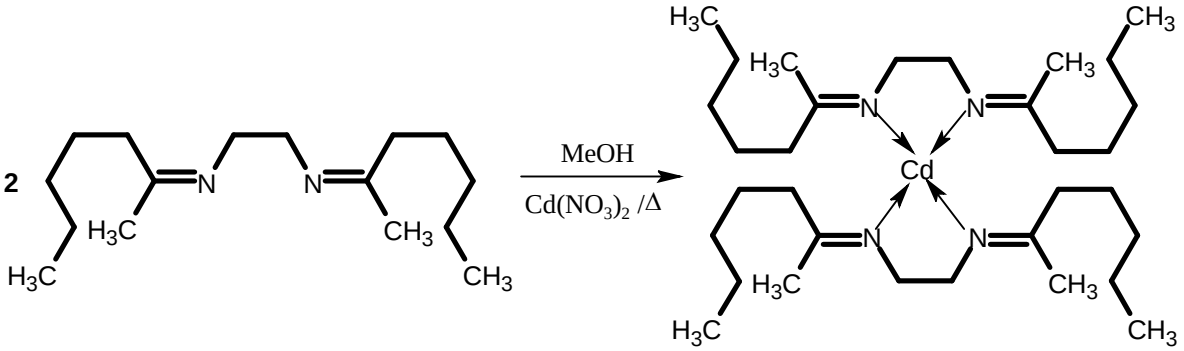


Schéma VI.10 : *Synthèse du complexe de Cadmium (II).*

L'aspect de produit et sous de forme gel de couleur marron.

Rendement : 63%

Conductivité : 186 µS

V.2.5.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Cadmium (II) :

Le spectre IR du complexe Cadmium reflète l'apparition de la bande ($C=N^+$) à 1394.4 cm^{-1}, une autre bande à 617.2 cm^{-1} correspond à la liaison N-Cd, à 1577.7 cm^{-1} la bande correspond à l'élongation de fonction imine (C=N).

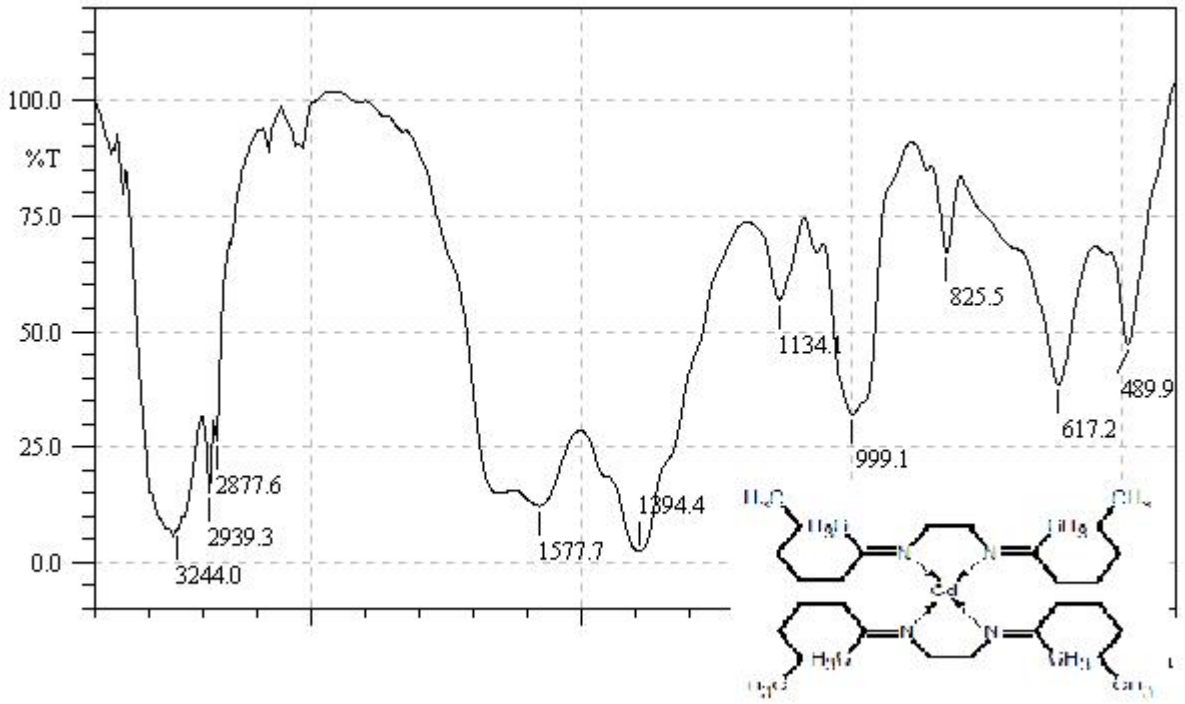


Figure V.19. *Spectre infrarouge du complexe de Cadmium (II) dans le KBr.*

V.2.5.2. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Cadmium (II):

Le spectre électronique ultraviolet-visible du complexe de Cadmium donne une absorption à 217 nm correspond à la transition de type π → π *.

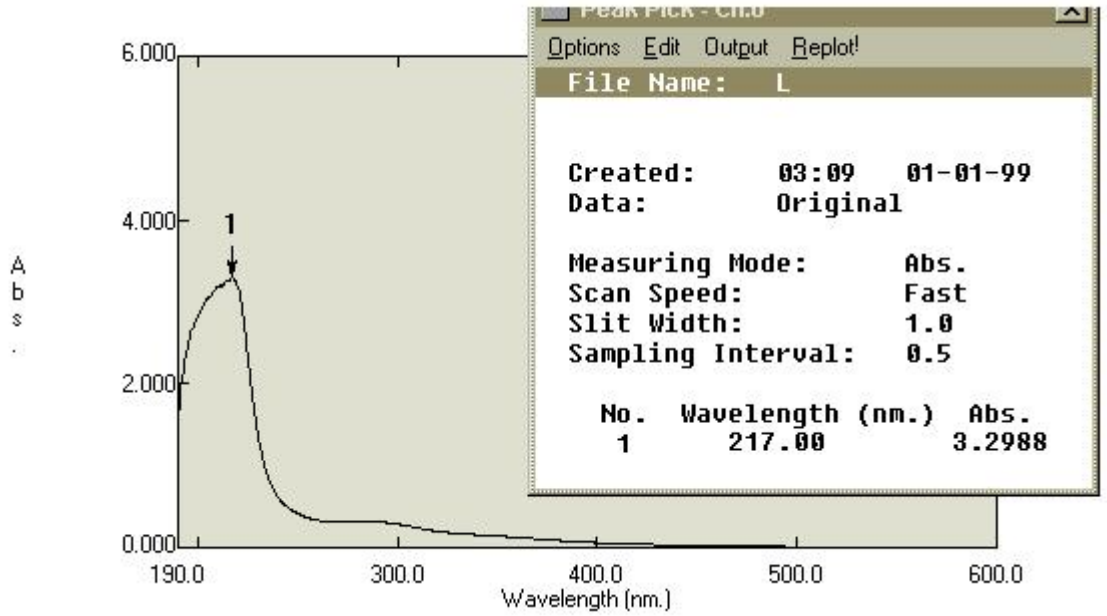


Figure V.20. *Spectre UV-visible du complexe Cadmium (II).*

V.3. Synthèses des complexes dérivés du ligand mixte L1 et L2 :

V.3.1. Synthèse du complexe de Cobalt (II) :

Le complexe de cobalt et synthétiser selon le schéma réactionnel **VI.11**, on a introduire le mélange des deux ligands (L1&L2) (1, 1g, 0,004 mol) dissous dans le méthanol et la solution méthanolique de nitrate de cobalt $Co(NO_3)_2$ (0,72g, 0,004 mol), le mélange a été chauffé au reflux. Puis un précipité a commencé à se former après 4 heures. Après que la réaction a été refroidie à température ambiante, le produit a été recueilli par filtration et séché à l'air. L'analyse CCM a montré qu'il y avait un produit de Rf = 0,77 dans l'éluant ($MeOH/CHCl_3$ 1/1), l'aspect du produit était une pate de couleur marron clair.

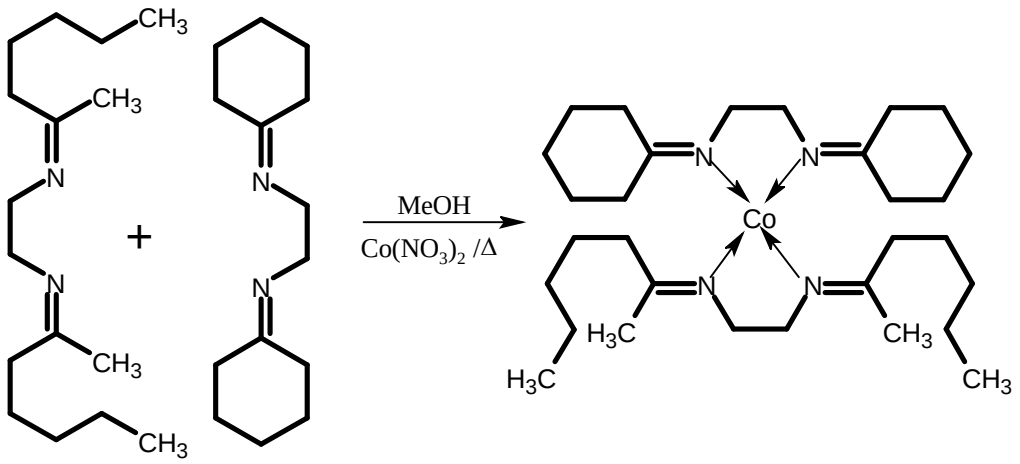


Schéma VI.11 : *Synthèse du complexe de Cobalt (II).*

Rendement : 71%

Conductivité : 145µS

V.3.1.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Cobalt (II) :

Analyse par spectroscopie infrarouge de complexes de Cobalt. Il montré que la bande imine quaternaire ($C = N^+$) est située à 1390.6 cm^{-1}. L'absorption de la fonction imine (C=N) persiste vers 1577.7cm^{-1}, et la bande N -Co apparaît à 580.5 cm^{-1}.

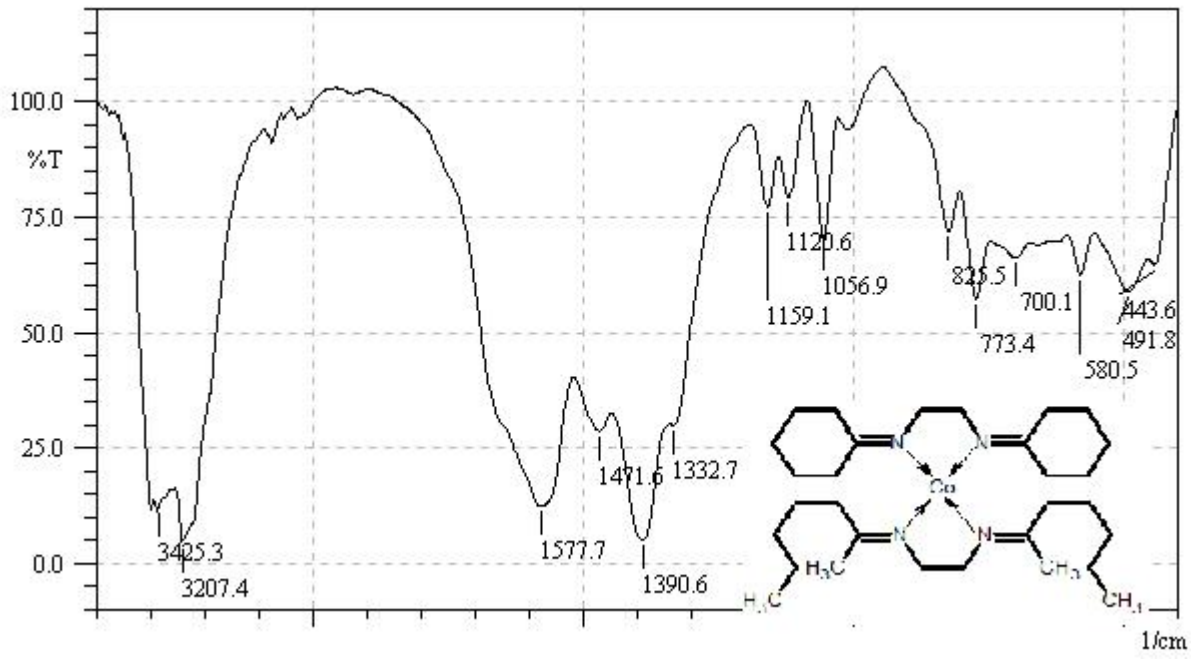


Figure V.21. *Spectre infrarouge du complexe de Cobalt (II) dans le KBr.*

V.3.1.2.Caractérisation par UV-Visible du complexe de Cobalt (II) :

Le spectre électronique du complexe du Cobalt (**Figure V.22**) montre que la bande d'absorption unique dans la région UV correspond à la transition électronique de type π → π * à 217.5 nm.

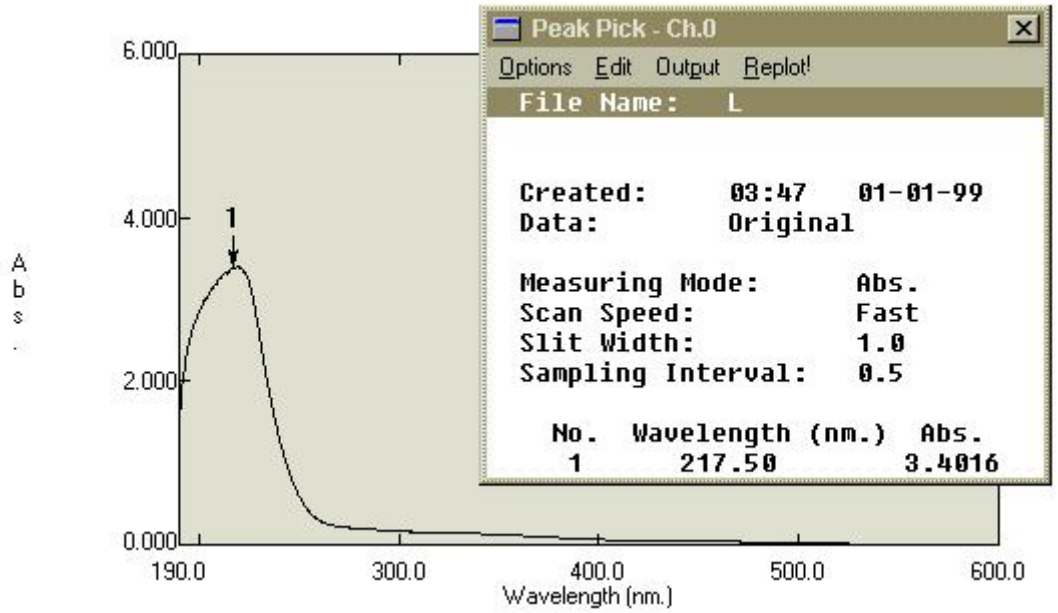


Figure V.22. *Spectre UV-visible du complexe Cobalt (II).*

V.3.2. Synthèse du complexe de Nickel (II) :

Pour préparer le complexe mixte de Nickel, dissoudre les deux ligand L1et L2 (1g, 1g, 0,004 mol) dans une solution de méthanol et de nitrate de nickel $Ni(NO_3)_2$ (0,72g, 0,004mol), puis on a chauffer le mélange au reflux à une certaine température de 80°C pendent 2 heures. L'avancement de la réaction a été suivi par CCM (MeOH-$CHCl_3$ 1/1) Rf = 0,73, et le produit a été obtenu sous la forme d'un solide après évaporation du solvant.

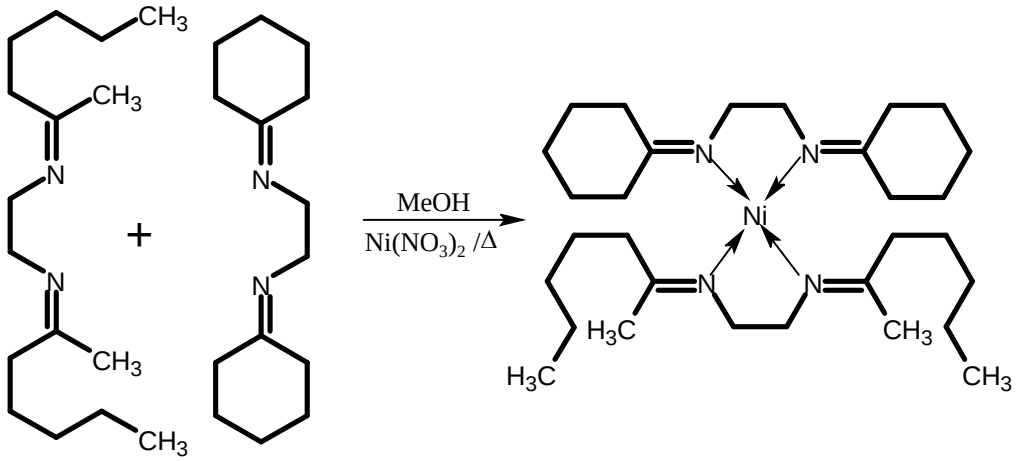


Schéma VI.12 : *Synthèse du complexe de Nickel (II).*

L'aspect de produit et sous de forme solide de couleur marron.

Rendement : 62%

Température de fusion : 94°C

Conductivité : 150 µS

V.3.2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Nickel (II) :

Le spectre IR du complexe de nickel (**Figure V.23**) montre la bande du groupe ($C=N^+$) est observée à 1392.5 cm^{-1}, et une autre à 1579.6 cm^{-1} de l'élongation de bande du groupe C=N et la bande faible à 655.8 cm-1 provient de l'élongation de la liaison du groupe N-Ni.

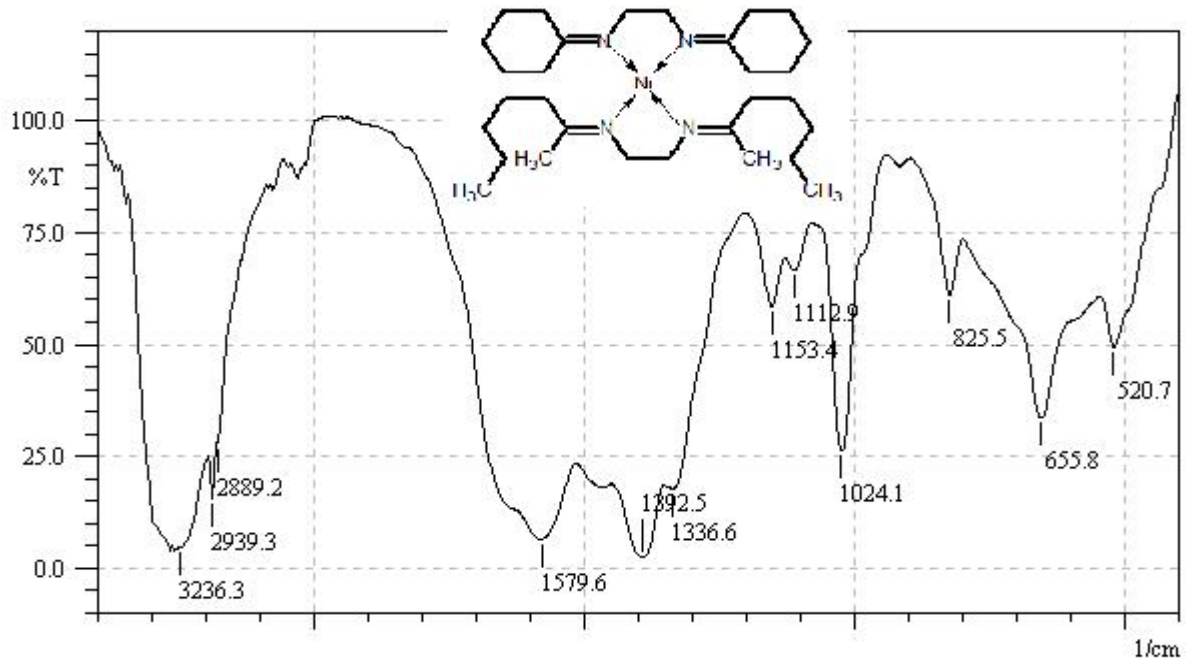


Figure V.23. *Spectre infrarouge du complexe de Nickel (II) dans le KBr.*

V.3.2.2. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Nickel (II) :

Le spectre électronique du complexe du Nickel (**Figure V.24**) montre un seul bonde d'absorption à 210 nm de la transition électronique de type $\pi \rightarrow \pi^*$ attribue à la présence du groupement C=N.

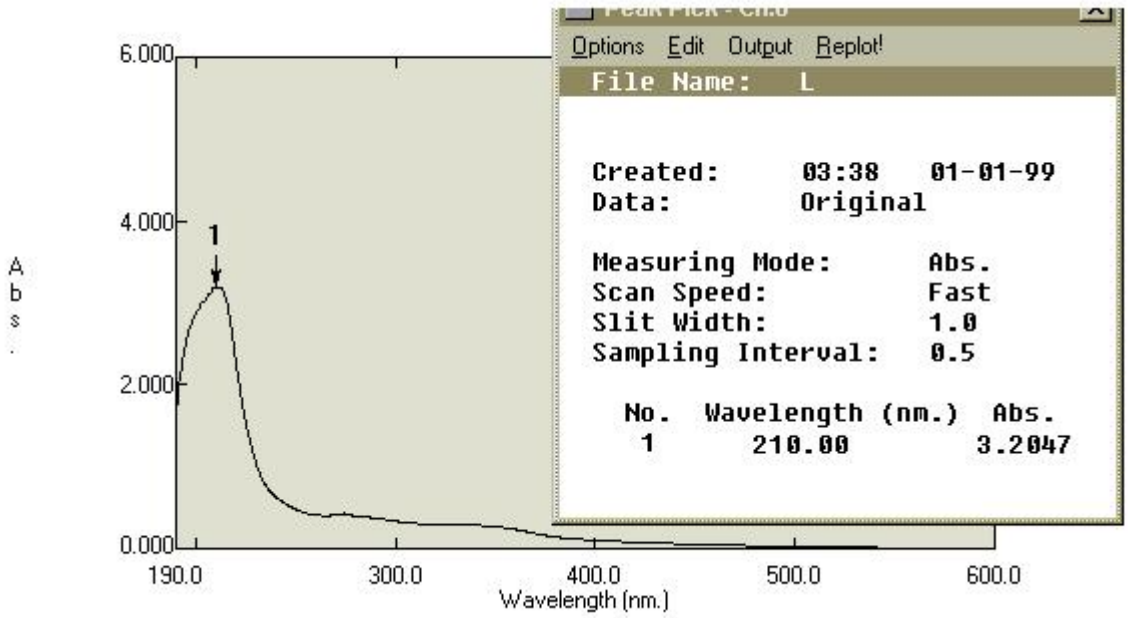


Figure V.24. *Spectre UV-visible du complexe Nickel (II).*

V.3.3. Synthèse du complexe de Cuivre (II) :

Le ligand mixte (1g, 1 g, 0,004 mol) a été dissous dans le méthanol pour préparer un complexe de nickel avec un solution de nitrate de cuivre Cu $(NO_3)_2$ (0,75 g, 0,004 mol) dans du méthanol en suite le mélange et chauffé dans un bain-marie pendant 3 heures pour obtenir une précipitation du métal complexe de couleur marron, l'analyse par CCM révèle un Rf=0,86 dans l'éluant $CHCl_3$/MeOH 1/1.

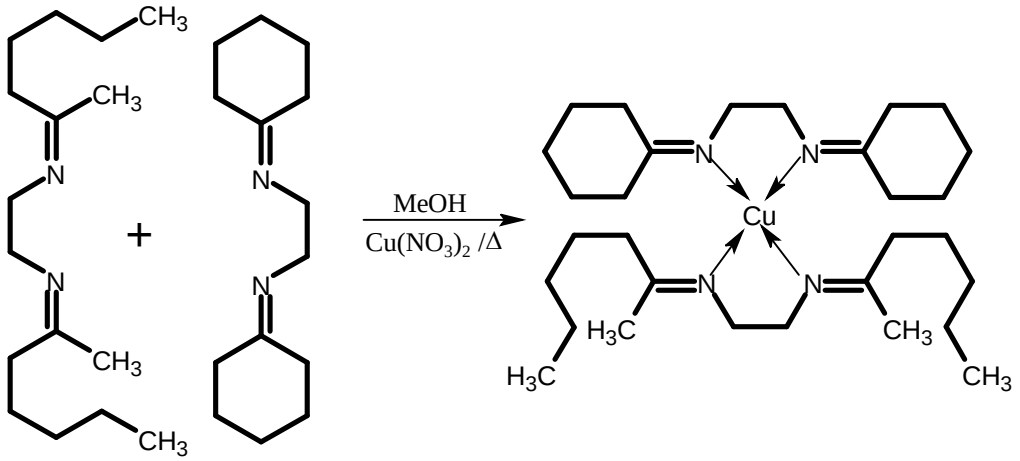


Schéma VI.13 : *Synthèse du complexe de Cuivre (II).*

L'aspect de produit et sous de forme gel de couleur marron.

Rendement : 71%

Conductivité : 189µS

V.3.3.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Cuivre (II) :

Dans le spectre infrarouge qui caractérise le complexe Cuivre (**Figure V.25**), il est constitué de la bande forte à 1579.6 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C=N du groupe imine et à 1390.6 cm^{-1} correspondent à l'élongation de la liaison $C=N^+$ du groupe imine quaternaire, et la bande faible à 657.7 cm^{-1} provient du groupe d'élongation de liaison de N-Cu.

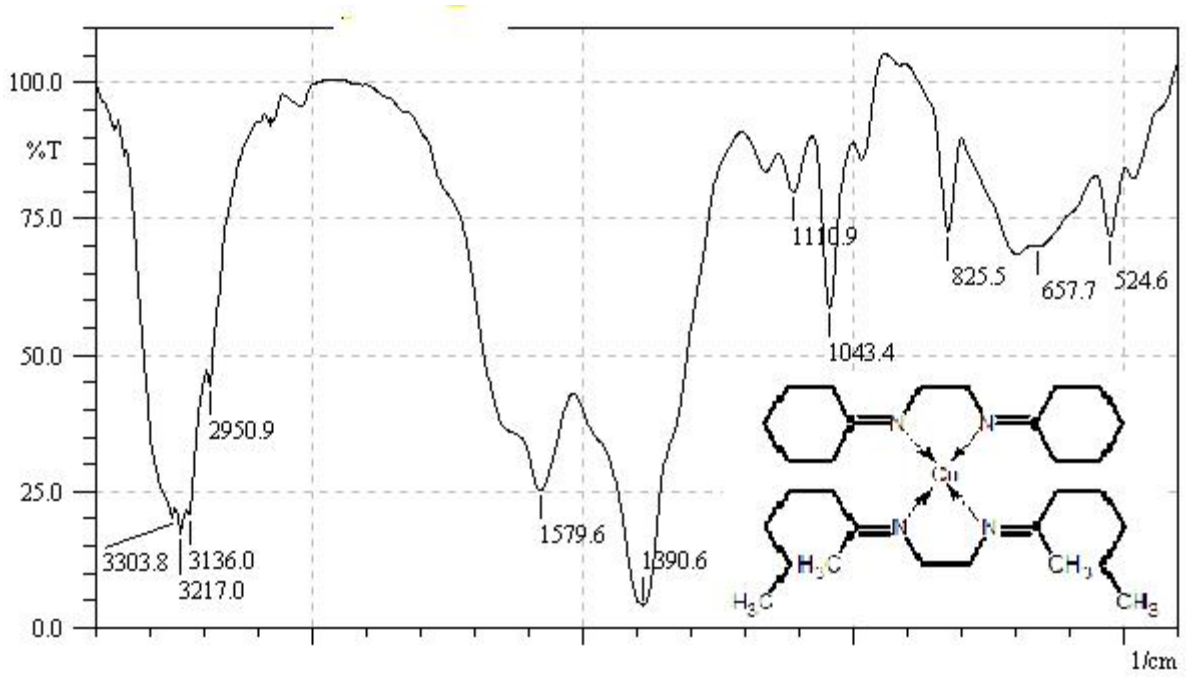


Figure V.25. *Spectre infrarouge du complexe de Cuivre (II) dans le KBr.*

V.3.3.2. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Cuivre (II) :

Le spectre électronique UV-visible (**Figure V.26**) du complexe de Cuivre révèle l'existence d'une seul bande intense dans l'ultraviolet vers 205.5 nm assignées a la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupement insaturée de la fonction imine.

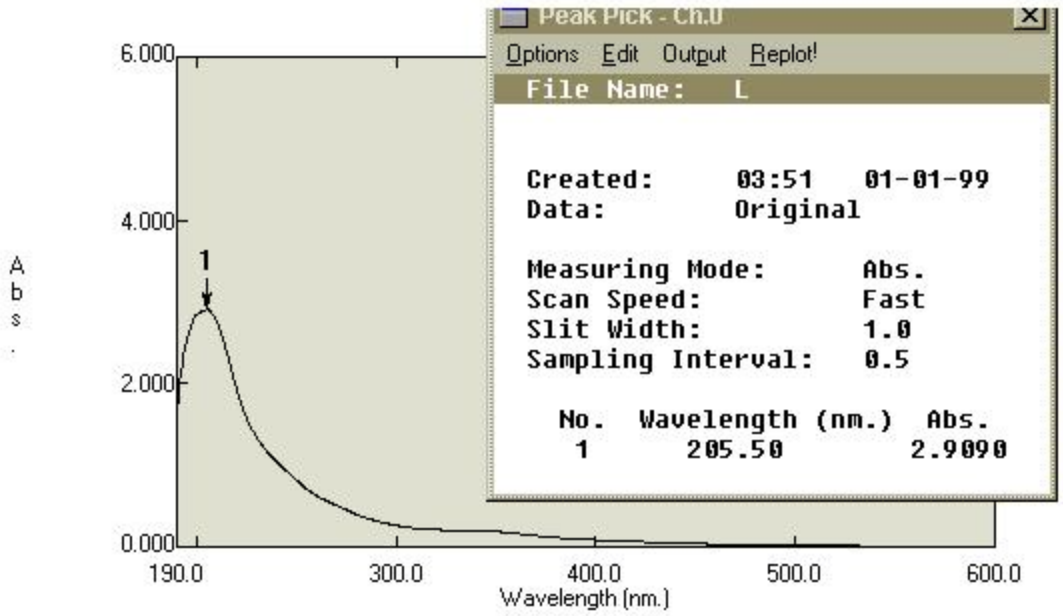


Figure V.26. *Spectre UV-visible du complexe Cuivre (II).*

V.3.4. Synthèse du complexe de Zinc (II) :

La synthèse des complexes de zinc(II) a été réalisée par la même procédure que celle utilisée pour synthétiser des complexes précédent, par le mélange du ligand mixte (1g, 1g, 0,004 mol) et le nitrate de zinc $Zn(NO_3)_2$ (0,75 g , 0,004mol) d'une solution de méthanol, le mélange est légèrement chauffée à reflux pendant 4 heures, on obtient un précipité marron, après filtration et évaporation du solvant on a obtenu notre complexe, avec un Rf = 0. 8 dans l'éluant $CHCl_3$/MeOH 1/1.

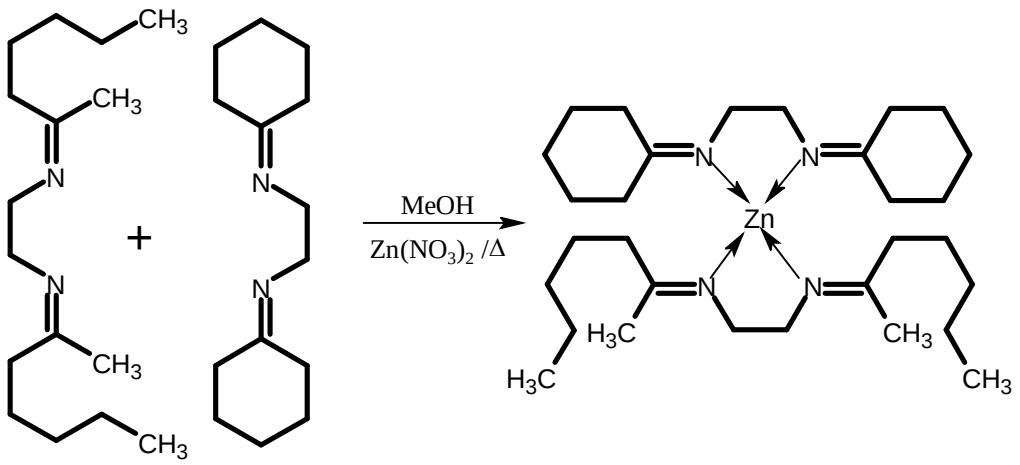


Schéma VI.14 : *Synthèse du complexe de Zinc (II)*

L'aspect de produit et sous de forme solide de couleur marron.

Rendement : 55%

Température de fusion : 200°C

Conductivité : 90 µS

V.3.4.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Zinc (II) :

Le spectre IR du complexe de Zinc reflète l'apparition de la bande ($C=N^+$) à 1394.4 cm-^{1}, la bande faible à 634.7 cm^{-1} correspond à la liaison N-Zn, à 1579.6 cm^{-1} Cette bande correspond à l'élongation de la fonction imine (C=N).

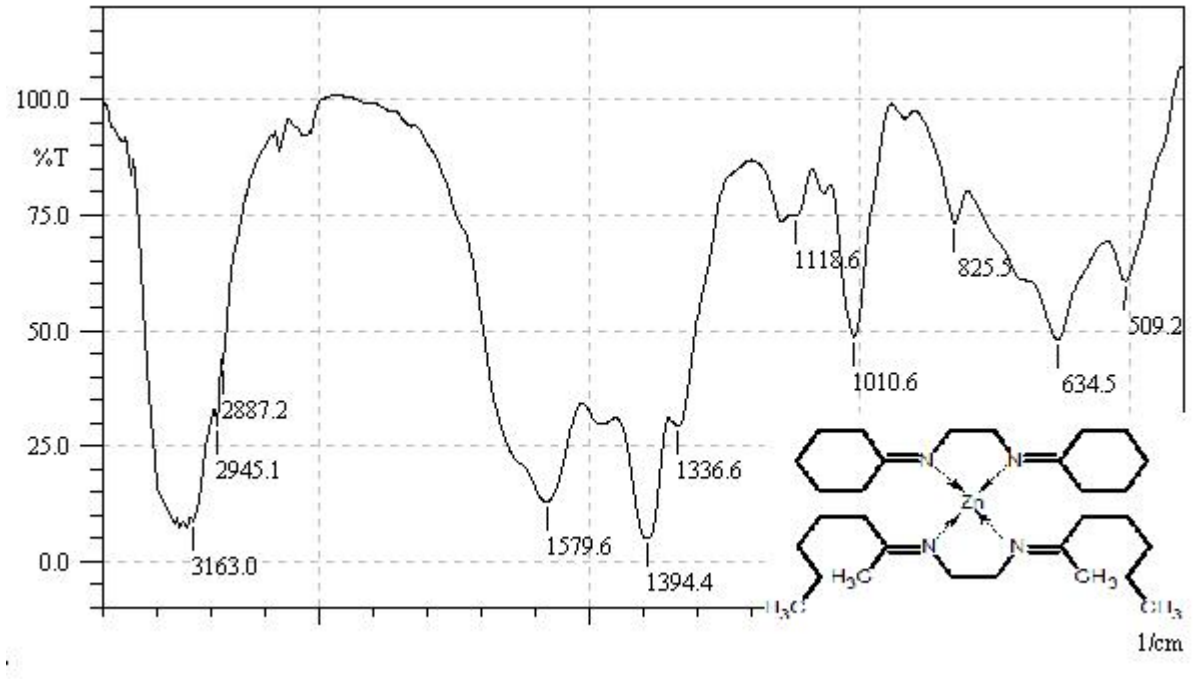


Figure V.27. *Spectre infrarouge du complexe de Zinc (II) dans le KBr.*

V.3.4.2. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Zinc (II) :

Le spectre électronique UV-visible du complexe de Zinc présente une absorbance à 215 nm correspond à des transitions de type $\pi \rightarrow \pi^*$.

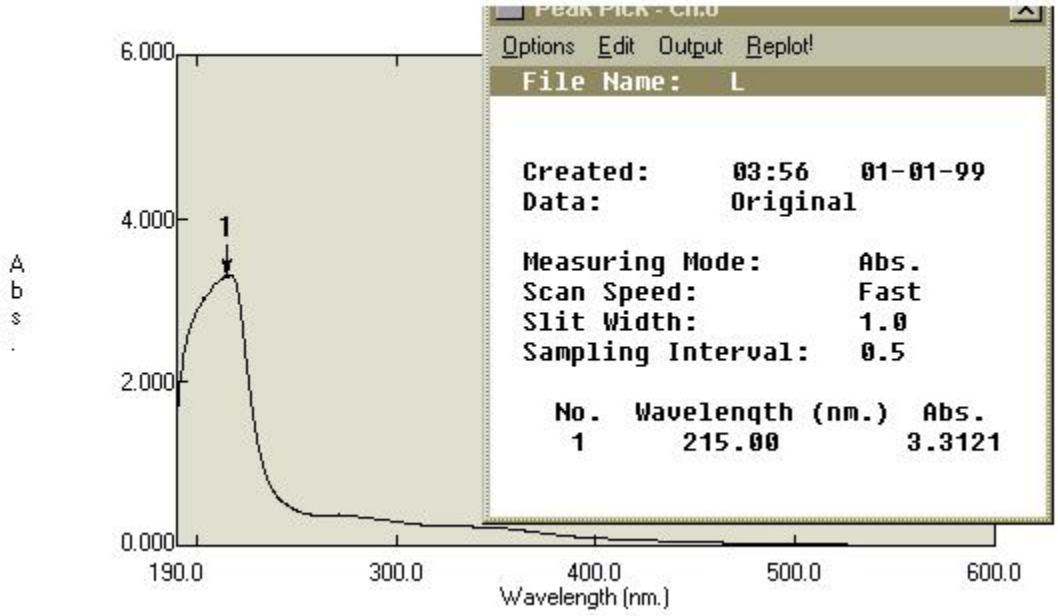


Figure V.28. *Spectre UV-visible du complexe Zinc (II).*

V.3.5. Synthèse du complexe de Cadmium (II) :

La synthèse du complexe de Cadmium (II) est faite à partir de la solution méthanolique du ligand mixte (1g, 0,67g, 0,004 mol) et du nitrate de Cadmium $Cd(NO_3)_2$ (0,94g, 0,004 mol) avec léger chauffage sous reflux, après d'une heure un précipité se commence a se formé. Après filtration, le produit obtenu donne un Rf = 0, 9 dans l'éluant $CHCl_3$/Me 1/1.

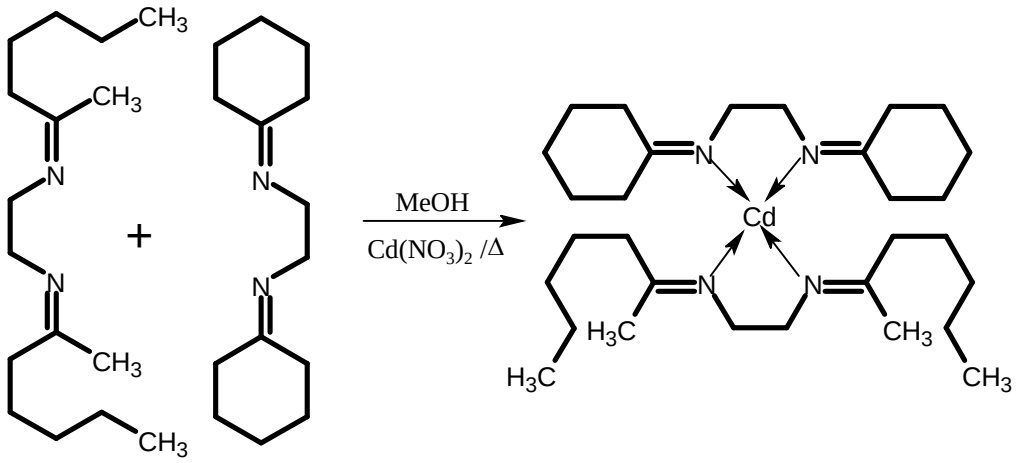


Schéma VI.15 : *Synthèse du complexe de Cadmium (II).*

L'aspect de produit et sous de forme solide de couleur marron.

Rendement : 74%

Température de fusion : 80°C

Conductivité : 145 µS.

V.3.5.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de Cadmium (II) :

Analyse par spectroscopie infrarouge de complexes de Cadmium, les résultats montrent que la bande imine quaternaire $C=N^+$ est située à 1392,5 cm^{-1}. L'absorption de la fonction imine C=N se poursuit vers 1581.5 cm^{-1}, et la bande N-Cd apparaît à 617.2 cm^{-1}.

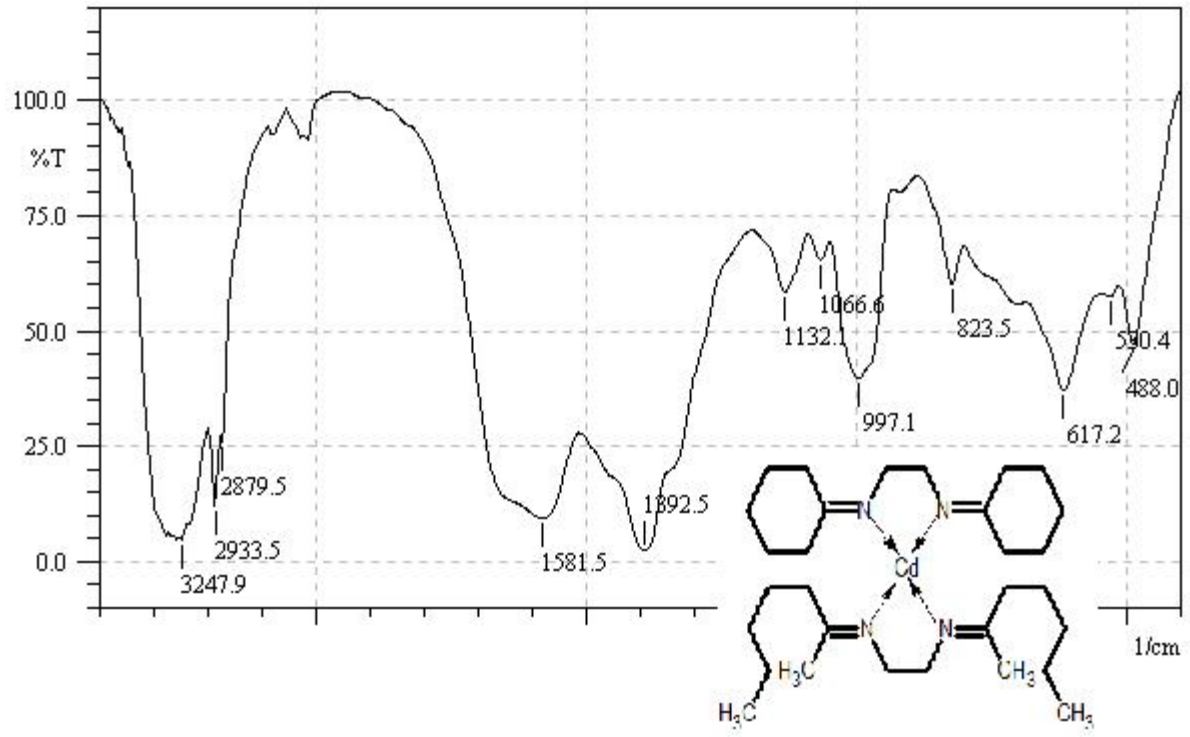


Figure V.29. *Spectre infrarouge du complexe de Cadmium (II) dans le KBr.*

V.3.5.2. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Cadmium (II) :

Le spectre électroniques du complexe du Cadmium **Figure V.30** présentent une seule bande d'absorption dans la région du UV correspond à des transitions électronique de type $\pi \rightarrow \pi^*$ à 206.5 nm.

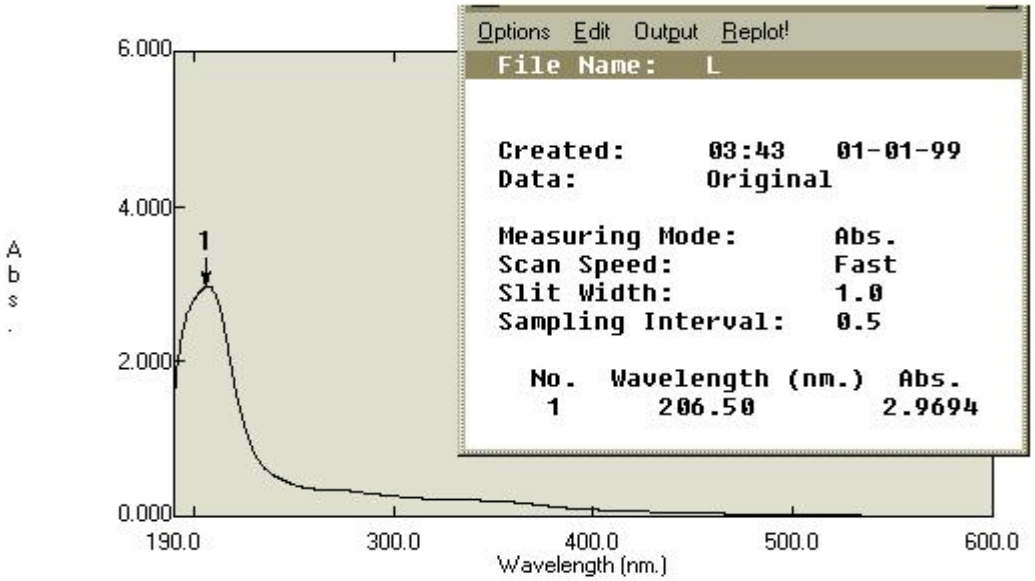


Figure V.30. *Spectre UV-visible du complexe Cadmium (II).*

CONCLUSION GENERALE

Conclusions Générales

La chimie des complexes a fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi elles, celle concernant la complexation des ions métalliques par des molécules organiques appelées ligans.

L'intérêt suscité par la chimie des complexes provient de la diversité de leurs très nombreuses applications qui ne cessent de se développer dans tous les domaines de la chimie, débordant même sur la physique, la métallurgie, la chimie bio-inorganique.

Il existe donc actuellement un intérêt considérable dans la chimie de coordination des ligands et de leurs complexes métalliques en raison de leurs propriétés chimiques et physiques attirantes.

La possibilité de former des complexes dans lesquels un ligand est associé à un métal de transition suscite l'espoir d'obtenir des propriétés nouvelles. Cependant, la différence de comportement chimique entre le ligand et les métaux de transition des séries *d* fait que la synthèse de ces composés représentes toujours, pour le chimiste, un véritable défi.

Ce mémoire et basé sur la synthèse de deux ligands organique a base de schiff et voire leurs propriétés de formés des complexe avec cinq métaux de transition a savoir Co(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II) et Cd(II).

Les deux ligands et leurs complexes métalliques synthétisés ont été isolés et caractérisés par les méthodes physiques et spectroscopiques telles que le point de fusion, la chromatographie sur couche mince, la spectroscopie infrarouge, UV-visible et la conductivité

Les complexes synthétisés sont solides et stables à l'air et à température ambiante.
Leurs points de fusion sont élevés.

L'étude des spectres UV-Vis du ligand et ses métaux complexes permis de voire les changements dans les niveaux d'énergie électroniques au sein de la molécule résultant en raison du transfert d'électrons d'orbitales non-liante *n*. Le spectre de ligand révèle deux bonde d'absorptions par contre tout les complexe ont montre une seul absorbance de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et la disparition des transitions de type $n \rightarrow \pi^*$ de orbitales non-liante *n*.

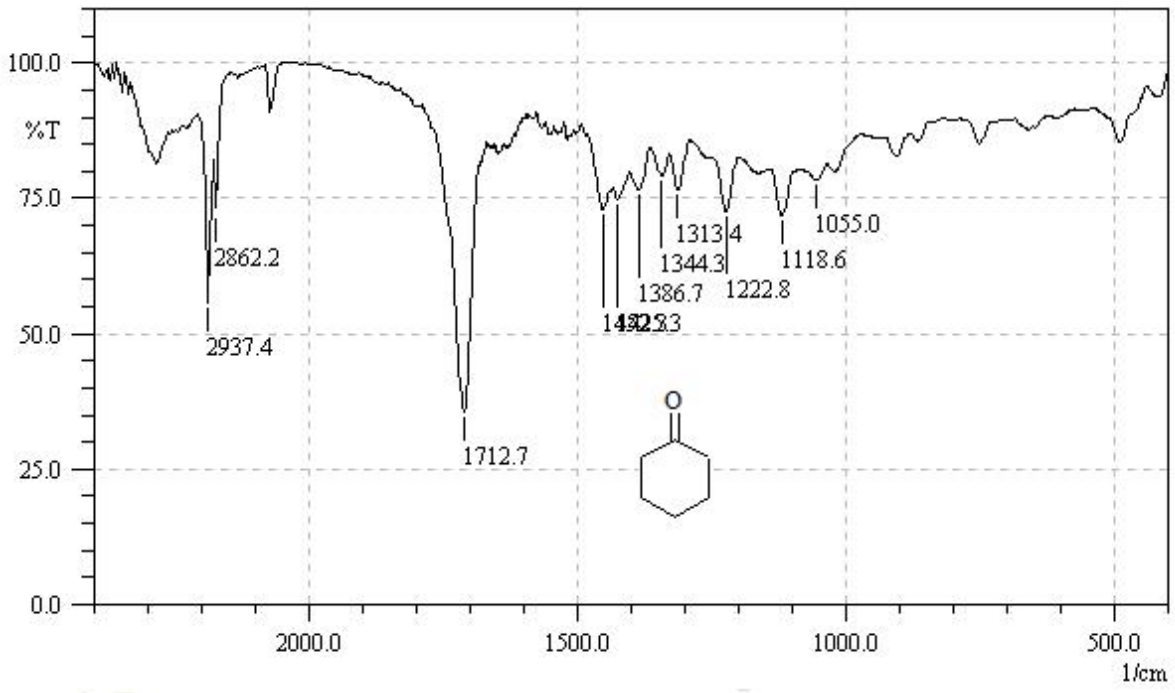
La coordination du complexe est confirmée en spectroscopie IR par la formation de la bande $C=N^+$ à 1384 cm^{-1}ainsi que l'apparition de la bande N-Métal du complexe.

A l'issue de ce travail, diverses perspectives de recherches peuvent apparaitre liées principalement avec le mécanisme d'action des ligands de base de schiff avec les métaux de bloc d, il est cependant nécessaire de synthétiser d'autres complexes et d'effectuer les tests nécessaire a fin d'optimiser les caractéristiques et les propriétés des ces composés.

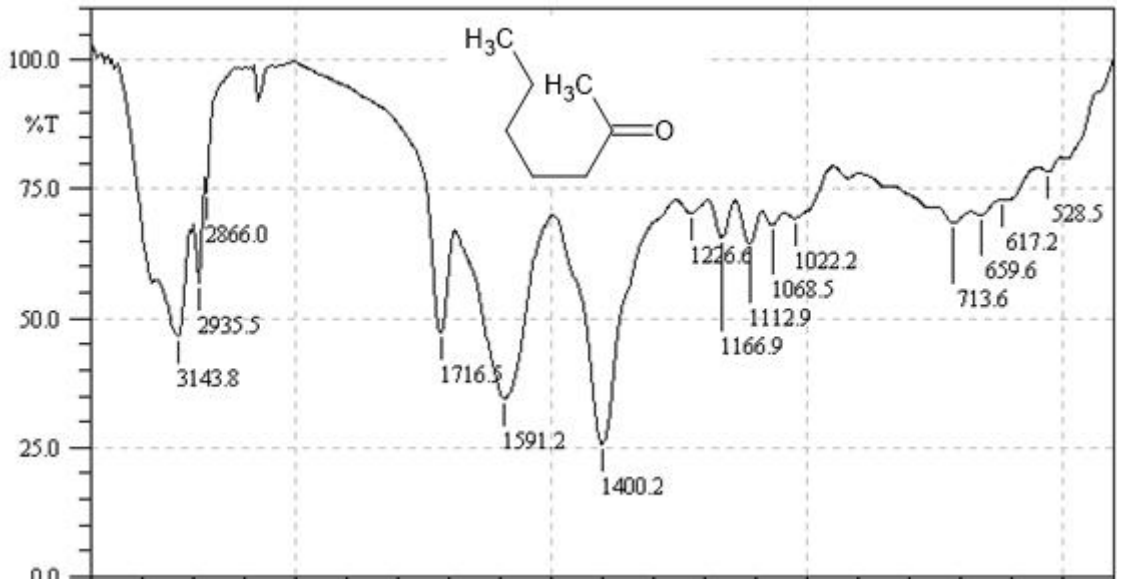
La littérature révèle une importance utilisation biologique des complexes et ces composes présente un excellent champ pour leur utilisation biologique.

Notre travail est donc une première étape, reste à évaluer les propriétés biologiques de ces produits synthétisés et leurs complexes.

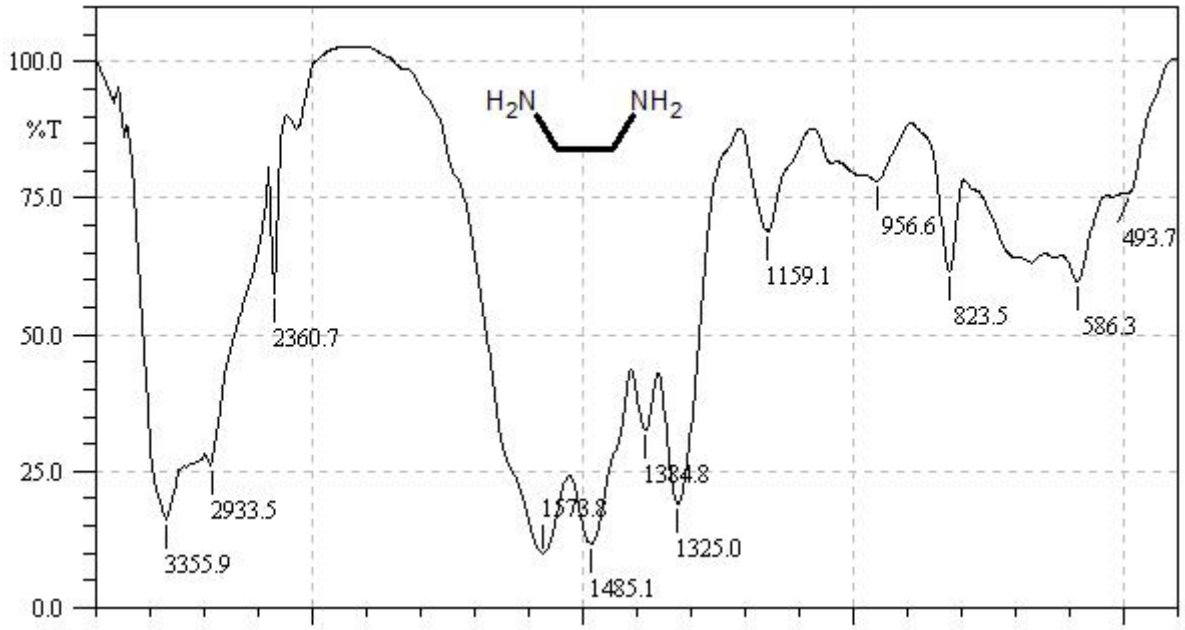
ANNEX



Annexe 01: *spectre infrarouge du cyclohexanone dans le KBr.*



Annexe 2 *Spectre infrarouge de l'heptan-2-one dans le KBr.*



Annexe 03: *Spectre infrarouge de l'ethylenediamine dans le KBr.*

Résumé :

Ce manuscrit décrit la synthèse des nouveaux ligand a base de schiff par réaction de condensation d'un diamine avec deux cétone cyclique et aliphatique tel que le cyclo hexanone et le heptanone, ces ligands on permis la formation des complexe métallique avec cinq métaux de transition tel que Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) et Cd(II), Le ligand et ses complexes métalliques ont été caractérisés par IR, UV-Vis, conductivité et température de fusion, qui à confirmé leurs structure.

Mots clés: Complexe métallique, Base de schiff, Métaux de transition.

Abstract

This manuscript describes the synthesis of new ligand based on Schiff by condensation reaction of a diamine with two cyclic and aliphatic ketones such as cyclohexanone and heptanone, these ligands allowed the formation of metal complexes with five transition metals such as that Co (II), Cu (II), Ni (II), Zn (II) and Cd (II), The ligand and its metal complexes were characterized by IR, UV, conductivity and melting temperature, which confirmed their structure.

Keywords: Metal complex, Schiff base, Transition metals.

ملخص:

تصف هذه المخطوطة تحضير سندات من نوع قواعد شيف عن طريق تفاعل تكثيف ثنائي أمين مع اثنين من الكيتونات الحلقية والأليفاتية مثل سيكلوهكسانون وهيبتانون ، وقد سمحت هذه السندات بتشكيل مجمعات معدنية مع خمسة معادن انتقالية مثل Co (II)، Cu (II) و Ni (II) وZn (II) و Cd (II) ، وقد تم تحليل السندات ومعقداتها المعدنية بـ IR و UV-Vis والتوصيل ودرجة حرارة الانصهار ، والتي أكدت بنيتها الجزيئية.

الكلمات المفتاحية:

معقدات المعادن ، قاعدة شيف ، المعادن الانتقالية.