

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Béjaïa -
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

REDJDAL Wafa

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Analyses Chimiques

Thème :

Synthèse, caractérisation et pouvoir antioxydant des complexes de Cu(II), Co(II) et Ni(II) avec une base de Schiff et l'ion thiocyanate

Soutenu le : 26 / 06 /2014

Devant le jury composé de :

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BARKA	Fatiha	chimie	Président(e)
ZIDANE	Yousef	chimie	Examineur (rice)
BELAID	Sabrina	chimie	Encadreur

2013-2014

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu, Dieu de m'avoir aidée pour atteindre ce but et de défier tous les obstacles afin d'accomplir ce modeste mémoire de fin d'étude.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Madame BELAÏD Sabrina. Je la remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.

Je remercie également les membres des jurer, la présidente Madame BARKA Fatiha et l'examineur monsieur ZIDANE Youcef.

J'adresse mes sincères remerciements à toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté à me rencontrer et répondre à mes questions durant mon mémoire.

DEDECACES

J'aimerais dédier ce travail :

A mes très chers parents :

Vous avez comblés ma vie de tendresse, d'affection et de compréhension. Rien au monde ne pourrait compenser les efforts et les sacrifices que vous avez consentis pour mon bien être, et la poursuite de mes études dans de bonnes conditions.

Aucune dédicace, n'exprime à sa juste valeur le profond amour que je vous porte.

Puisse dieu, vous procure santé, bonheur et longue vie.

A mes adorables frères : Hicham, Adem et Saïd, que dieu me les garde.

A mes oncles, tantes paternels et maternels ainsi que leurs familles.

A tout mes cousins et cousines.

A mes amis (es) et toute la promotion chimie analyse 2014.

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I: Généralités	
I.1.Introduction	3
I.2.Généralités sur les complexes	3
Définition d'un complexe	3
• Définition des liaisons de coordination	3
• Indice de coordination	4
• Définition des chélates	4
I.2.1.Classifications des complexes	4
• Complexes simple	4
• Complexes mixtes	4
• Complexes mononucléaires	4
• Complexes polynucléaires	4
I.2.2.Intérêt et application des complexes	5
I.3.Généralités sur les métaux de transition	5
I.3.1.Les propriétés des métaux de transition	6
I.3.2.Généralités sur les métaux utilisés	7
• Le cuivre	7
• Le cobalt	7
• Le nickel	7
I.4.Généralités sur les ligands	8
I.4.1.Définition d'un ligand	8
I.4.2.Les différents types des ligands	8
• Les ligands chélatants	9
• Les ligands pontants	9
• Les ligands ambidentés	10
I.5.Généralités sur les bases de Schiff	10
I.5.1.Synthèse des bases de Schiff	10
I.5.2.Propriétés spectroscopiques des bases de Schiff	12
I.5.3.Classification des bases de Schiff	12
• Base de Schiff monodentate	12
• Base de Schiff bidentate	12
• Base de Schiff tridentate	13
• Base de Schiff tétradentate	14
• Base de Schiff pentadentate	14
• Base de Schiff hexadentate	15
I.5.4.Les applications des bases de Schiff	15

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1.Synthèse du ligand.....	16
• Synthèse de N, N' -bis (salicylidéne) orthophénylène diamine: Salophen.....	16
II.2.Synthèse des complexes	17
• Synthèse des complexes binaires	17
• Synthèse des complexes ternaires	17
II.3.Caractérisation par spectrométrie infra rouge	18
• Spectre IR du ligand Salophen	19
• Spectre IR des complexes binaires métal-Salophen	20
• Spectres IR des complexes ternaires métal/Salophen/SCN ⁻	23
II.4.Caractérisation par spectrométrie UV-Visible	25
• Complexes binaire du cuivre	26
• Complexes ternaire du cuivre	27
• Complexes binaire du cobalt	28
• Complexes ternaires du cobalt	29
• Complexes binaires du nickel	30
II.5.Les géométries proposées pour les complexes	32

Chapitre III : Etude du pouvoir antioxydant

III.1.Introduction	33
III.2.Les radicaux libres	33
III.3.Stress oxydant	33
III.4.Les antioxydants	33
III.5.Utilisation des antioxydants	34
III.6.Activité antioxydante	34
III.7.Définition du DPPH	34
III.8.Test au DPPH	35
III.9.Discussion	36
Conclusion	37
Liste des figures.	
Liste des tableaux.	
Références bibliographiques.	

Introduction

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

La chimie de coordination est une division principale de la chimie inorganique, qui est elle-même la subdivision de la chimie qui s'intéresse à tous les composés inorganique qui ne font pas partie par certains aspects ni de la chimie organique qui s'occupe des composés organiques, ni de la chimie minérale qui s'intéresse aux minéraux [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].

Le cuivre est un élément chimique indispensable à de nombreux processus vitaux, en particulier au corps humain ; tel que chaque individu doit normalement absorber quotidiennement une certaine quantité pour rester en bonne santé. Il est connu depuis l'antiquité pour ses propriétés anti-inflammatoires et anti-infectieuses ainsi il est notable comme élément qui doit être associé à certaines enzymes pour permettre à celles-ci de jouer pleinement leur rôle dans le métabolisme. Aussi il est incontournable pour lutter contre les radicaux libres [5].

Le cobalt est un oligo-élément indispensable en faible quantité, il est un constituant de la vitamine B12, il participe à la maturation des globules rouges en conséquence sa carence entraîne l'anémie [6].

Le nickel aussi est l'un des oligo-éléments, il intervient sur différents métabolismes et sur certain processus de l'organisme, il participe à la régulation de plusieurs systèmes enzymatiques, comme il ralentit le développement des cellules cancéreuses [7].

Le contexte où s'inscrit notre travail a pour objectif d'étudier les complexes des métaux de transition du bloc « d » (cuivre, cobalt et nickel).

Cette étude comporte la synthèse et la caractérisation par spectroscopie infrarouge et ultra violet- visible ainsi que l'activité antioxydante de ces complexes.

Nos complexes synthétisés sont obtenus par la complexation du cuivre, du cobalt et du nickel sur deux sorte de ligands différents, le premier est une base de Schiff tétradentate

« salophene » qui contient un groupe azométhine ($-\text{HC}=\text{N}-$) obtenu par condensation de l'ortho phénylène diamine et le salicylaldéhyde.

Le deuxième ligand c'est le thiocyanate SCN^- qui est un ligand qualifié d'ambidantate.

Le présent manuscrit est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une mise au point bibliographique sur les complexes des bases de Schiff.

Le deuxième chapitre regroupe les synthèses et caractérisations des différents complexes.

Le troisième chapitre fait l'objet de l'étude du pouvoir antioxydant du ligand et des complexes formés.

Chapitre I: Généralités

I.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 [8].

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 [9]. Cette dernière a été fondée par le chimiste alsacien Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913) [10].

I.2.Généralités sur les complexes :

- **Définition d'un complexe :**

Un complexe est un édifice poly atomique constitué par un atome ou ion central auquel sont liés un nombre d'espèces moléculaires ou ioniques que l'on appelle ligand.

Les complexes sont des entités chimiques qui comportent au moins une liaison dite de coordination. Une telle liaison s'établit entre un atome ou ion qui dispose au moins d'une paire d'électrons libres et un ion métallique.

Selon la théorie de la coordination d'Alfred Werner, la position centrale dans les molécules des composés complexes est occupée par l'ion positif appelé ion ou atome central à son voisinage immédiat se trouvent les coordinats ou ligands des ions négatifs ou des molécules.

L'ion central et ses coordinats constituent la sphère de coordination interne du composé complexe. Autre la sphère interne, il y a dans la majorité des cas une sphère de coordination externe composée d'ions positifs ou négatifs.

Les ions de la sphère externe sont liés à l'atome central par une liaison polaire. Par contre, dans la sphère interne, la liaison entre l'ion central et les coordinats est non polaire (en solution aqueuse, une sphère interne n'est pas dissociée) [11].

Les complexes les plus importants dans la pratique sont ceux qui associent un cation métallique à une ou plusieurs entités appelées coordinats ou ligands [9].

Les complexes existent en trois formes complexes cationiques, complexes anioniques et complexes neutres [8].

- **Définition des liaisons de coordination :**

La liaison de coordination est une liaison entre l'entité centrale et le ligand. Elles peuvent être de simples interactions électrostatiques ou de véritables liaisons covalentes. Ces liaisons mettent fréquemment en jeu des doublets électroniques liants présents sur des atomes

de ligands. Certains ligands possédant plusieurs doublets libres, ils forment plusieurs liaisons avec un même cation. On parle alors de ligands polydentés et de complexes chélates [8].

- **Indice de coordination :**

On désigne, par indice de coordination, le nombre de liaison formée par l'ion central avec le ligand. Les valeurs habituelles sont 2, 4 et 6 [8].

- **Définition des chélates :**

Dans certains cas le terme complexe est remplacé par le terme chélate (du grec « khêlé », pince) lorsqu'un coordinaat polydenté peut se fixer au métal par deux ou plusieurs « dents » en formant une structure cyclique [9].

Les chélatants les plus actifs sont des molécules ou des anions contenant à la fois de l'oxygène et de l'azote comme atomes donneurs (O et N) [12]. Les chélates se distinguent essentiellement des autres catégories de complexes par leur grande stabilité due à l'existence d'un ou plusieurs cycles dans leurs structures.

Il est alors facile d'en conclure que les chélates seront d'autant plus stables que le nombre de cycles qu'ils comportent sera plus élevé.

I.2.1. Classifications des complexes :

- **Complexes simple:**

Ce sont ceux dans lesquels, chaque coordinaat n'est lié à l'ion central que par une liaison de coordination.

La géométrie est essentiellement fixée par la nature de l'ion central.

- **Complexes mixtes:**

Lorsqu'on fixe sur le même ion métallique plusieurs coordinaats de nature différente, on obtient un complexe mixte (appelé complexes mixte ternaire s'il possède seulement deux types de coordinaats différents A et B). Les études effectuées sur ces espèces ont démontré la stabilité des complexes mixtes par rapport aux complexes simples binaires.

- **Complexes mononucléaires:**

Il s'agit des complexes contenant un seul ion métallique central, si ces complexes comportent un seul coordinaat, on obtient des complexes simples binaires.

- **Complexes polynucléaires:**

Ces composés peuvent contenir deux ou plusieurs ions centraux, comme $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Il peut y avoir une ou des liaison(s) métal-métal ou un pontage des ions

métalliques par les coordinats. Ces deux derniers types prennent en considération le nombre de centres métalliques [13].

I.2.2. Intérêt et application des complexes :

Le domaine d'usage des complexes est très vaste que ce soit dans le domaine quotidien ou industriel.

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

L'importance industrielle réside tout d'abord dans la catalyse homogène où l'utilisation de catalyseurs organométalliques ou de complexes solubles de métaux de transition offre les avantages d'une efficacité, d'une sélectivité et de conditions de réactions plus douces qu'en catalyse hétérogène.

La métallurgie utilise des chélates dans certaines opérations d'enrichissements de minerais (flottations) ou de séparation [9].

L'industrie pharmaceutique et la biologie : à savoir le traitement de l'hypertension et la régulation du déficit en cuivre ou en phosphore chez l'être humain. Dans le traitement de quelques maladies (accumulation du cuivre dans le foie, le cerveau et les reins ou certaines formes de cancers) => moyen d'introduction ou d'élimination des éléments métalliques dans l'organisme.

Traitement des déchets radioactifs et effluents de pollution. Surtout pour la recherche en hydro métallurgie (séparation et purification des métaux radioactifs) et pour la valorisation des minerais pauvres et la récupération des sous produits des usines de réparation isotopiques.

Fabrication de résines échangeuses d'ion utilisées (en quantité) dans toutes les installations industrielles et cela par greffage électrochimique des complexes sur des films de polymère.

L'agriculture : dans ce domaine, le transport des métaux à travers le sol, formation de complexe nécessaire pour les plantes [8].

I.3. Généralités sur les métaux de transition:

Dans le tableau de Mendeleïev, les métaux de transition sont placés entre les éléments du bloc s et du bloc p.

Bloc s		Métaux lourds de densité > 5										Bloc p					
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Actinides		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figure I.1 : tableau périodique.

La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter des orbitales d insaturées en électrons. Les 5 orbitales d se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon la règle de Hund.

Une autre caractéristique des métaux de transition est la facilité à former des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons, les ligands. Ceux-ci s'unissent aux métaux de transition par un type de liaison particulière, dite de coordination (ou liaison dative), nettement plus faible que la liaison de covalence [14].

Il est bien connu que les métaux de transition tels que le cuivre (Cu), le cadmium (Cd), le cobalt (Co) et le nickel (Ni), sont très utilisés dans la synthèse électrochimique et chimique des complexes. Un métal peut présenter plusieurs nombres de coordination caractéristique de la valence de l'atome ou de la nature du coordinaat envisagé [15].

I.3.1. Les propriétés des métaux de transition :

- Faible électronégativité : caractère électropositif donc caractère réducteur.
- Températures de fusion élevée >1000°C (sauf Zn).
- Métaux durs et conducteurs (Cu).
- Complexe en coordination 6 et 4.
- Degrés d'oxydations les plus courants +2 et +3.
- 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) : Fe₂O₃).

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 [16].

I.3.2. Généralités sur les métaux utilisés:

- **Le cuivre:**

Le cuivre (Cu) a été découvert depuis des milliers d'années, c'est un élément pur qui présente sur ses surfaces fraîches une teinte rosée à pêche. C'est un métal ductile possédant une conductivité électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages.

Les propriétés déterminant les emplois du cuivre et de ses alliages sont par ordre d'importance : la conductivité électrique, la résistance à la corrosion, la conductivité thermique, la malléabilité, l'aptitude au soudage et au brasage, les propriétés fongicides [16].

Le cuivre est un élément de groupe IB avec l'or et l'argent. Il peut exister sous conditions normales dans quatre états d'oxydation, 0, 1, 2, 3 [14].

- **Le cobalt:**

Le cobalt (Co) a été découvert par Georg Brandt vers 1735, c'est un élément chimique de la série des métaux de transition. C'est un métal dur, gris et brillant. Il ne réagit ni avec l'eau ni avec l'air à température ambiante [17].

La plupart du cobalt sur terre est répandu dans les roches. On le trouve également dans le charbon et les sols, et aux concentrations de trace chez les animaux et les plantes. C'est un élément essentiel pour des plantes et les animaux (comme vitamine B12). Son absence chez les animaux peut causer l'anémie.

En solution, le cobalt peut exister aux états d'oxydation +2 et +3, l'état +2 (Co^{+2}) étant considéré comme le plus stable dans la plupart des conditions environnementales [17].

- **Le nickel:**

Le nickel a été découvert par Axel Fredrik Cronstedt en 1751, c'est un métal blanc argenté, brillant, dur, malléable et ductile, il résiste à la corrosion.

Grâce à sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, il est utilisé dans les pièces de monnaie pour le plaquage du fer et du cuivre [17].

L'abondance du nickel dans la croûte terrestre est seulement 84 mg/kg, c'est le 24ème élément le plus abondant. On le trouve dans la plupart des météorites. Sa concentration moyenne en eau de mer est 0.56 de $\mu\text{g/ml}$ [16].

I.4.Généralités sur les ligands:

I.4.1.Définition d'un ligand:

Le mot ligand vient du mot grec ligare (avoir l'intention de se lier), les ligands sont des molécules ou atomes qui entourent l'atome central (aussi appelés coordinats). Ces derniers liés au centre métallique par une ou plusieurs liaisons chimiques.

Les ligands peuvent être des ions constitués d'un seul atome (comme les ions halogénures : Cl^- , Br^- , I^-), des molécules neutres (comme l'eau H_2O ou l'ammoniac NH_3) ou des ions moléculaires (organiques: comme l'acétate CH_3COO^- ou minéraux comme l'ion phosphate PO_4^{-3}) [15].

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 [2].

I.4.2.Les différents types des ligands:

Selon le nombre de liaisons qu'un ligand forme avec le métal, nous pouvons distinguer :

Monodentés ayant une liaison avec le centre métallique (exemple: l'ammoniac NH_3) et les ligands polydentés ayant plusieurs liaisons avec le centre métallique.

Les ligands polydentés sont classés en plusieurs catégories :

- les ligands bidentés (formant deux liaisons avec le centre métallique).
- les ligands tridentés (formant trois liaisons avec le centre métallique).
- les ligands tétradentés (formant quatre liaisons avec le centre métallique).
- les ligands pentadentés (formant cinq liaisons avec le centre métallique).
- les ligands hexasdentés (formant six liaisons avec le centre métallique).
- les ligands polydentés formant plus de six liaisons avec le centre métallique sont moins communs [18].

- **Les ligands chélatants:**

Les ligands chélatants sont des ligands qui possèdent plusieurs atomes donneurs, ils ont des géométries telles qu'ils peuvent former plus d'une liaison avec le même ion métallique [2, 18]. Ils doivent former des liaisons sur l'atome métallique de telle sorte que les différents atomes donneurs soient situés suffisamment loin les uns des autres dans le ligand pour former des cycles à cinq ou six chaînons en comptant l'ion métallique [2].

Comme le montre l'exemple ci-dessous :

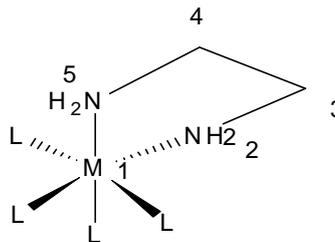


Figure I.2 : Complexe d'un ligand chélate.

Les complexes possédant des ligands chélatants sont plus stables que les complexes possédant des ligands unidentés [18].

- **Les ligands pontants:**

Les ligands pontants ont plus d'une paire libre d'électrons, leurs seconde(troisième) paire d'électron peut être donnée à un deuxième (troisième) ion métallique. Donc un ligand qui donne plus d'une paire d'électrons à plus d'un ion métallique fait un pont entre plusieurs cations (plusieurs ions métalliques) il est appelé ligand pontant [2].

Les ligands pontants les plus courants sont : OH^- , S^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} et NH_2^- [18].

Dans l'exemple ci-dessous on a utilisé deux ligands hydroxyles pour former un pont entre deux cations de fer.

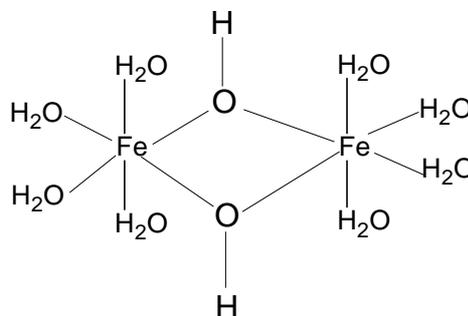


Figure I.3: Complexe avec un ligand pontant.

- **Les ligands ambidentés:**

Beaucoup de ligands pontants sont linéaires, avec des atomes donneurs aux deux extrémités du ligand. Si un ligand possède deux différents types d'atomes donneurs, mais ils utilisent qu'un seul, c'est à dire que ces ligands peuvent se lier avec le centre métallique avec un seul type d'atome donneur sont appelés les ligands ambidentés, leur arrangement géométrique ne leur permet pas de former un anneau chélatant avec le cation. [2]

Les ligands ambidentés les plus courants sont CN^- , CO , SCN^- et DMSO (diméthylsulfoxyde)

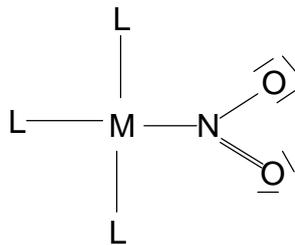


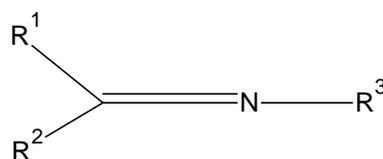
Figure I.4 : Complexe avec ligand ambidenté.

I.5.Généralités sur les bases de Schiff :

Les bases de Schiff sont des ligands largement exploités en chimie de coordination, ceci revient à la simplicité de leur préparation et la diversité de leurs applications. Elles forment des complexes stables avec la majorité des métaux de transition [19].

Les bases de Schiff ont été découvertes par Hugo Schiff, qui est un chimiste d'origine allemande qui a effectué une grande partie de sa carrière en Italie. Ce scientifique a pu synthétiser en 1864 des composés imines qui ont pris son nom après (les ligands bases de Schiff).

Les bases de Schiff au sens large ont une formule générale de type : $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{NR}_3$, ou R est une chaîne organique [14].



Les ligands bases de Schiff sont des composés ayant toujours un doublet libre d'électrons porté par l'atome d'azote qui lui confère un caractère nucléophile très fort, il permet d'attaquer facilement les centres actifs de faible densité électronique.

I.5.1.Synthèse des bases de Schiff :

Les bases de Schiff sont formées par condensation d'un aldéhyde ou une cétone avec une amine primaire selon la réaction :

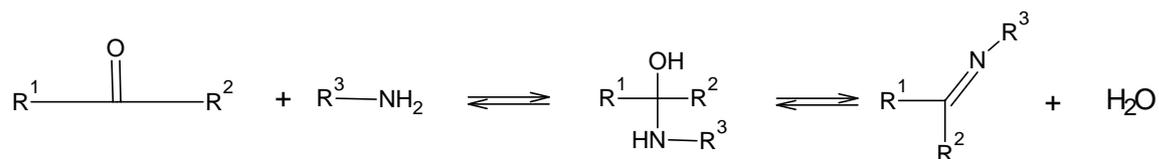


Figure I.5: Synthèse d'une base de Schiff.

Ainsi, on peut noter plusieurs chemins réactionnels permettant d'accéder à ce type de composés. En général, la réversibilité de cette réaction impose souvent l'élimination de l'eau du milieu réactionnel afin de déplacer l'équilibre vers la droite ou vers la formation de la base de Schiff. Ceci est réalisable par l'emploi d'un montage couramment appelé « Dean-stark ». La première étape dans cette réaction c'est l'attaque du nucléophile de l'atome d'azote de l'amine sur le carbone du carbonyle, qui conduit à un intermédiaire instable dont un atome de carbone est porteur de deux fonctions électroattractrices (la fonction hydroxyle et la fonction amine NHR).

Enfin, lorsque le groupe hydroxyle se trouve éliminé, la fonction imine C=N est aussitôt formée et la base de Schiff est alors obtenue.

Il est à noter que beaucoup de facteurs peuvent affecter le cours de cette réaction de condensation, par exemple le pH de solution, l'effet stérique ainsi que les effets électroniques. Comme l'amine est basique, elle est rapidement protonée dans le milieu acide faisant en sorte qu'elle ne peut plus fonctionner comme agent nucléophile et par conséquent la réaction ne peut pas avoir lieu. En outre, dans un milieu fortement basique, la réaction est empêchée à cause de l'absence de protons dans le milieu réactionnel qui provoquent l'attaque de l'hydroxyle du carbinolamine conduisant à la formation de la base de Schiff et l'eau. Généralement les aldéhydes réagissent plus vite que les cétones dans ces réactions de condensation puisque la base de Schiff résultante de l'aldéhyde présente moins de gênes stériques que ceux d'une cétone. De plus, la densité électronique sur l'atome de carbone du groupe carbonyle est plus faible dans le cas de la cétone que dans le cas de l'aldéhyde faisant en sorte que l'efficacité de l'attaque nucléophile de l'amine est régulée en tant que telle.

Les bases de Schiff sont généralement des solides qui précipitent au fur et à mesure de leur formation dans le milieu réactionnel facilitant ainsi leur éventuelle séparation qui peut être aisément réalisée par filtration [14].

I.5.2. Propriétés spectroscopiques des bases de Schiff:

Les bases de Schiff sont facilement caractérisées par infra rouge, par la fréquence de vibration du groupe azométhine (C=N) comprise entre $1603 - 1680 \text{ cm}^{-1}$ selon la nature des différents substitués sur les atomes du carbone et d'azote.

La coordination avec les ions métalliques conduit souvent à un léger déplacement de la bande C=N allant de 10 à 15 cm^{-1} vers les basses fréquences par rapport à l'état libre. Dans le cas des complexes di nucléaires, l'introduction d'un second métal n'a pratiquement aucun effet appréciable sur ces bandes.

La fréquence de vibration du groupe (C-O) est aussi importante dans la caractérisation des bases de Schiff. A l'état libre du ligand cette bande se situe dans l'intervalle $1235-1238 \text{ cm}^{-1}$. Elle pourrait également subir un faible déplacement suite à une réaction de complexation. La fréquence d'élongation du groupement phénolique (O-H) présente dans les bases de Schiff dérivées des salicylaldéhyde, apparaît souvent aux alentours de 3400 cm^{-1} [19].

I.5.3. Classification des bases de Schiff:

Elles sont classées par rapport au nombre de liaisons qui peuvent se former avec les métaux. Ces ligands existent sous plusieurs structures, mono, bi, tri, tétra, ou pentadentates comme le révèlent les exemples suivants:

- **Base de Schiff monodentate :**

C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison.

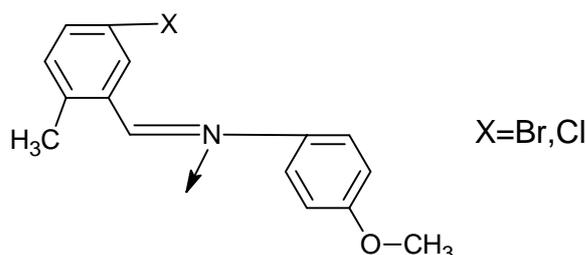


Figure I.6 : Base de Schiff monodenté [3].

- **Base de Schiff bidentate :**

Ce genre de base de Schiff peut exister sous forme de plusieurs types. Les bidentates peuvent être de type O, O ou N, N ou bien O, N. Nous avons illustré les exemples suivants:

Sites (N, O) donneurs:[14]

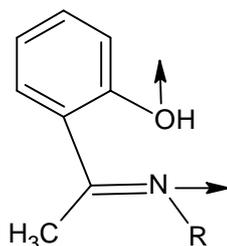


Figure I.7: Base de Schiff bidenté (NO donneurs).

Sites (N, N) donneurs:[20]

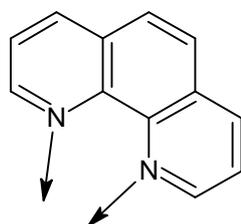


Figure I.8 : Base de Schiff bidenté (N N donneurs).

- **Base de Schiff tridentate:**

En chimie de coordination le ligand tridenté fait l'objet d'un moyen qui facilite la stabilisation des métaux de transition, en général il forme avec ces derniers des hétérocycles stables [21].

On peut trouver différents types des bases de Schiff tridenté selon leur sites donneur, soit (NON) ou (ONO).

Site (ONO) donneurs:[4]

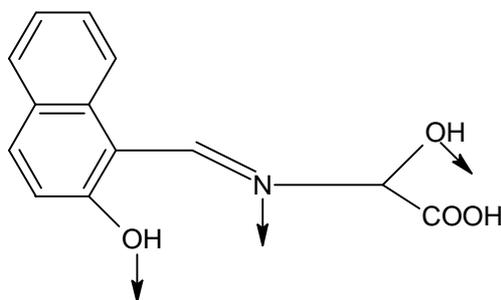


Figure I.9 : Bases de Schiff tridenté (ONO donneurs).

- **Base de Schiff tétradentate:[16]**

Les bases de Schiff tétradentés présentent une grande habilité à coordonner les ions métalliques. Ces bases de Schiff ont été classées sous plusieurs types selon leurs sites donneurs : NNOO et NNNO.

Site (NNNO) donneurs:[16]

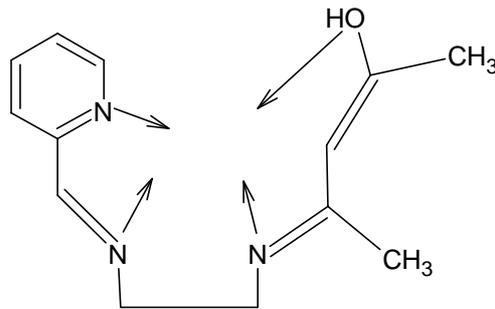


Figure I.10 : Base de Schiff tétradenté (NNNO donneurs).

- **Base de Schiff pentadentate:**

Site (NNOOO) donneurs:[16]

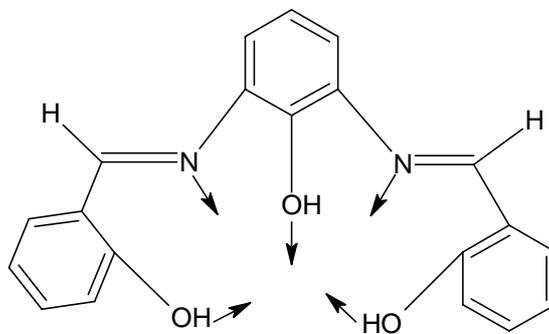


Figure I.11: Base de Schiff pentadenté (NNOOO donneurs).

- Base de Schiff hexasdentate:[16]

Site (OONNOO) donneurs:

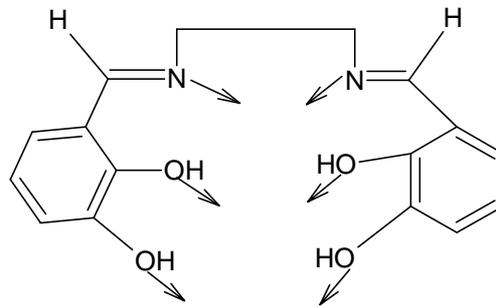


Figure I.12 : Base de Schiff hexasdenté (OONNOO donneurs).

I.5.4. Les applications des bases de Schiff:

Il a été démontré, selon des travaux récents, que les bases de Schiff poly dentates sont généralement douées d'activités biologiques très intéressantes. Elles sont utilisées, par exemple, comme agents antifongiques [19].

Ainsi qu'ils sont largement utilisés en médecine pour le traitement de plusieurs maladies. Leurs valeurs réside dans leur 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 et lutter contre corrosion des métaux [22].

Elles peuvent aussi avoir une vaste application dans le domaine du traitement des eaux grâce à leur grande capacité de complexation des métaux de transition notamment dans la récupération des métaux lourds dans les effluents nocifs industriels ou des éléments radioactifs dans les déchets nucléaires [16].

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1. Synthèse du ligand:

- Synthèse de N, N' -Bis (salicylidéne) orthophénylène diamine: Salophen

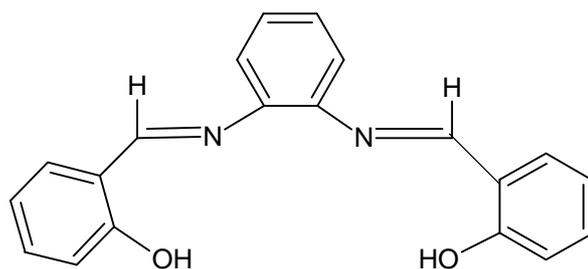


Figure II.1 : N, N' -Bis (salicylidéne) orthophénylène diamine.

Mode opératoire:[23]

Dans un ballon de 250 ml, on introduit 2 ml (18.10^{-3} moles) de salicyaldéhyde dilué dans 10 ml d'éthanol, auquel on a ajouté 0,943g ($8,73.10^{-3}$ moles) d'ortho phénylène diamine dissout dans 25 ml d'éthanol. Une coloration marron est immédiatement apparue. Le mélange est maintenu sous chauffage à reflux pendant 2 h, un précipité orange est apparu.

Le précipité est récupéré par filtration ensuite lavé plusieurs fois avec l'éthanol et enfin séché sous vide. Le rendement obtenu est de 97,67%.

Le mécanisme de cette réaction est le suivant:

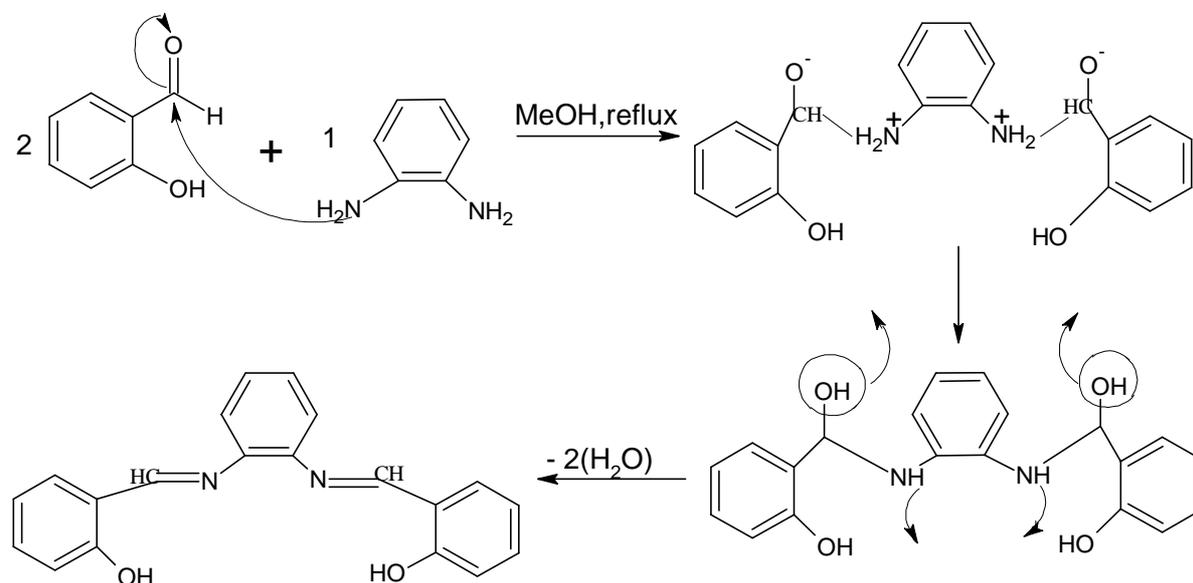


Figure II.2 : Mécanisme de la Synthèse de la Salophen.

II.2.Synthèse des complexes:[23]

- **Synthèse des complexes binaires**

- 1) **Synthèse du complexe cuivre/Salophen:**

Dans un Bécher de 50 ml contenant 1mmole de $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,17048 g) dissoute dans 10 ml de méthanol, sous agitation magnétique on ajoute 1 mmole de la Salophen (0,316 g) dissoute dans 20 ml de méthanol, un précipité de couleur marron est apparu.

Ce précipité est récupéré par filtration ensuite lavé plusieurs fois avec le méthanol et enfin séché sous vide.

- 2) **Synthèse des complexes cobalt/salophen et nickel/salophen:**

Dans un ballon de 250 ml contenant 1 mmole de la salophen (0,316 g) dilué dans 30 ml de méthanol, on a ajouté 1 mmole de sel métallique hydraté $\text{MCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,2377 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0,23793g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dilué dans 10 ml de méthanol, le mélange est porté à reflux pendant 3 heures.

Un précipité de couleur différente du ligand est obtenu, il est récupéré par filtration puis lavé avec du méthanol, enfin séché filtrat sous vide ou dans l'étuve de 40°C.

Ces synthèses peuvent être représentées par ce schéma :

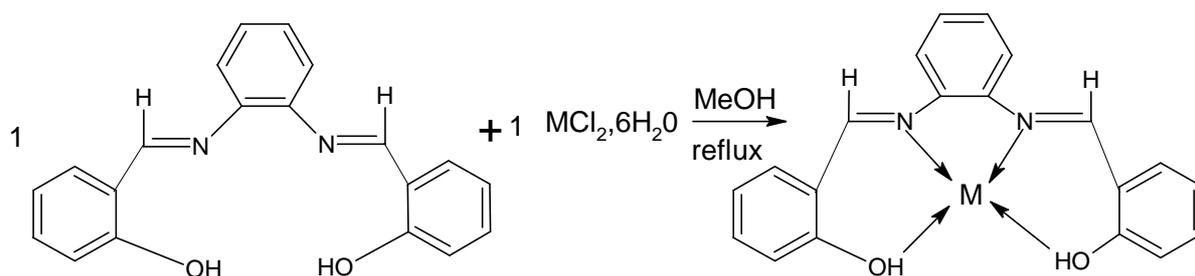


Figure II.3 : Synthèse des complexes binaires.

- **Synthèse des complexes ternaires métal/salophen/ SCN^- : [24]**

On mélange 1,3 mmole de salicylaldéhyde (0,1361 ml) dilué dans 5 ml de méthanol avec 0,5 mmole (0,05407 g) d'ortho phénylène diamine dilué dans 10 ml de méthanol, on met ce mélange sous chauffage à reflux pendant 30 minutes.

On dissout 0,5 mmole de sel métallique hydraté $\text{MCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1188 g de $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$, 0,1189 g de $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ et 0,0852 g de $\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$) dans 10 ml de méthanol, aussi on prépare une solution de 1,5 mmole (0,1457g) de KSCN dissout dans 5ml de méthanol.

On ajoute goutte à goutte la solution de sel métallique ($\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$), $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ et $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$) dans le mélange de l'orthophénylène diamine +salicylaldéhyde puis on lui ajoute les 5 ml de KSCN .

On maintient le mélange sous chauffage à reflux pendant 03 heures.

On obtient un précipité qui est récupéré par filtration ensuite lavé plusieurs fois avec du méthanol, on le fait séché sous vide ou dans une étuve à 40°C.

Ce protocole est résumé dans le schéma réactionnel suivant:

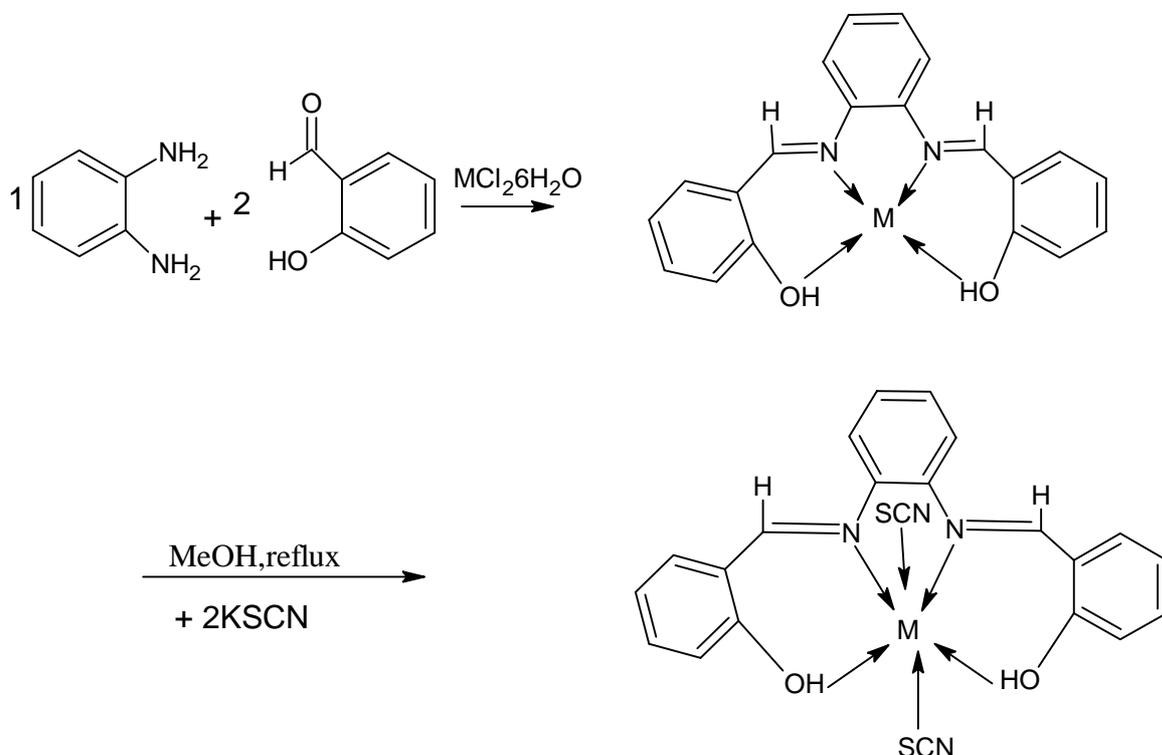


Figure II.4 : Synthèse du complexe métal-salophen-KSCN.

II.3.Caractérisation par spectrométrie infra rouge

L'analyse par spectrométrie infrarouge se base sur la caractérisation des composés et l'identification des groupements fonctionnels des molécules, à partir de ce principe nous sommes amenés à utiliser cette méthode d'analyse dans la caractérisation de nos complexes à l'aide d'un appareil de type SHIMADZU entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Les échantillons ont été analysés sous forme de pastilles KBr.

La spectroscopie IR est essentiellement fondée sur le phénomène de l'absorption de l'énergie lumineuse par la matière.

Lorsqu'une molécule absorbe l'énergie fournie par une radiation électromagnétique qui correspond au domaine de l'infrarouge ; celle-ci sera animée de mouvement de vibrations de ses liaisons. Elle passe de son état énergétique fondamental à un état énergétique supérieur, cette absorption se traduit par des bandes caractéristiques de chaque composé à une fréquence donnée [25,26].

- **Spectre IR du ligand salophen**

Le spectre IR de la salophen est représenté sur la figure **II.5** l'analyse de ce spectre a montré les principales bandes d'absorption suivantes :

Une bande large entre 3300 et 3600 cm^{-1} , qui montre la présence de la fonction hydroxyle (OH) [26].

Un pic apparaît à 3057 cm^{-1} , il est attribué aux vibrations d'élongation des liaisons (C-H) aromatiques [27].

Entre 2000 et 1600 cm^{-1} apparaissent les harmoniques de déformation du cycle benzénique.

L'apparition d'un pic très intense à 1613 cm^{-1} qui confirme l'existence des vibrations d'élongation de la liaison (C=N) [23].

Entre 1479 et 1585 cm^{-1} apparaissent des bandes intenses attribuées aux vibrations des liaisons (C=C) aromatique [23].

La bande de vibration de la liaison C-O est obtenue à 1278 cm^{-1} [23].

Les bandes de vibrations de déformation hors du plan des liaisons C-H aromatiques apparaissent dans la région 900-650 cm^{-1} [28].

Les bandes dans la région 781 et 740 cm^{-1} sont corrélées au mode de substitution du cycle [27].

La bande à 760 cm^{-1} montre que le cycle a 4 H adjacents sur le cycle [27].

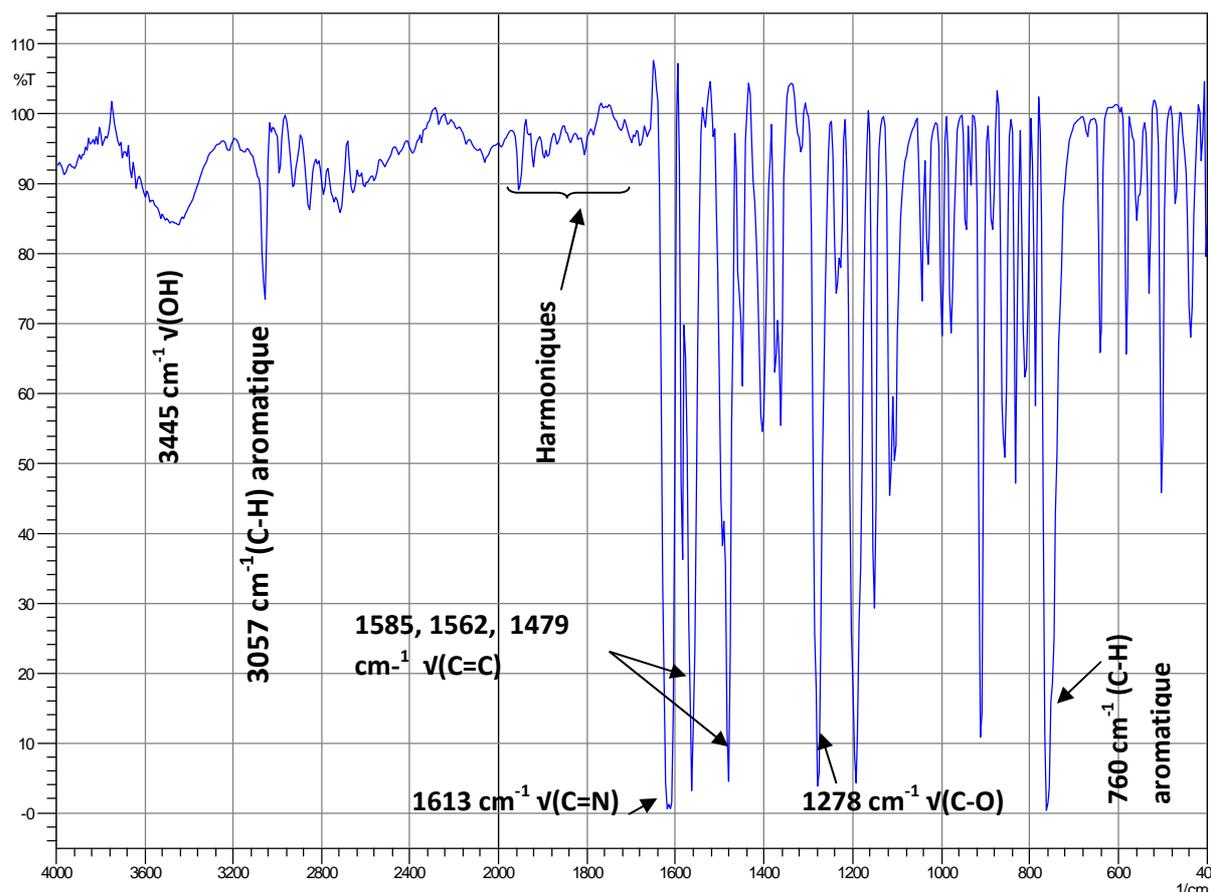


Figure II.5 : Spectre IR de la Salophen.

Spectres IR des complexes :

L'interprétation des spectres IR des complexes formés s'est effectuée par comparaison de chaque spectre à celui du ligand, afin de repérer les changements qui ont eu lieu après complexation, et de pouvoir définir les atomes impliqués dans la coordination.

- **Spectre IR des complexes binaires métal/salophen :**

Les spectres IR des trois complexes binaires obtenus sont représentés sur les figures **II.6**, **II.7** et **II.8**.

L'étude comparative des spectres infrarouge des complexes avec celui de ligand montre :

- L'apparition de nouvelles bandes dans les spectres des complexes.
- Le déplacement de certaines bandes des ligands dans les complexes.

Des bandes larges sont observées entre $3400-3600\text{ cm}^{-1}$ indiquant la présence du groupement fonctionnel (OH) pour les trois complexes respectivement à 3418 cm^{-1} pour Cu, 3469 cm^{-1} pour Co et 3448 cm^{-1} pour Ni. Le groupement O-H peut être du soit à la présence

de molécules d'eau d'hydratation ou de coordination, ou bien au groupement O-H phénolique du ligand [26].

La bande de vibration de liaison (C=N) s'est déplacée vers les faibles nombres d'ondes (1606 cm^{-1} pour Ni, 1613 cm^{-1} pour Co et 1610 cm^{-1} pour Cu), ce déplacement est dû à la formation de nouvelles liaisons entre l'azote et l'ion métallique, ce qui est confirmé par l'apparition de nouvelles bandes vers les faibles nombres d'ondes (507 cm^{-1} pour Cu, 537 cm^{-1} pour Co et 505 cm^{-1} pour Ni) dues à la liaison (M-N) [23].

La bande de vibration de la liaison C-O s'est déplacée vers les grands nombres d'ondes (1323 cm^{-1} pour Cu, 1336 cm^{-1} pour Co et 1341 cm^{-1} pour Ni). Ceci montre que le ligand s'est lié par l'atome d'oxygène, ceci est confirmé par l'apparition de nouvelles bandes vers 400 cm^{-1} (439 cm^{-1} pour Cu, 405 cm^{-1} pour Co et 409 cm^{-1} pour Ni) dues à la liaison M-O [23].

Le tableau I regroupe les principales bandes d'absorption du ligand et des complexes.

Tableau I: Bandes d'absorption de la Salophen et ses complexes binaires.

$\bar{\nu}$ (cm-1)	$\bar{\nu}$ (O-H)	$\bar{\nu}$ (C=N)	$\bar{\nu}$ (C=C)	$\bar{\nu}$ (C-O)	$\bar{\nu}$ (M-N)	$\bar{\nu}$ (M-O)
Salophen	3450	1613	1585, 1562, 1479	1278	—	—
Cu-Salophen	3418	1610	1579, 1528, 1464	1323	507	439
Co-Salophen	3469	1613	1579, 1525, 1462	1336	539	405
Ni-Salophen	3448	1606	1576, 1521, 1491	1341	505	409

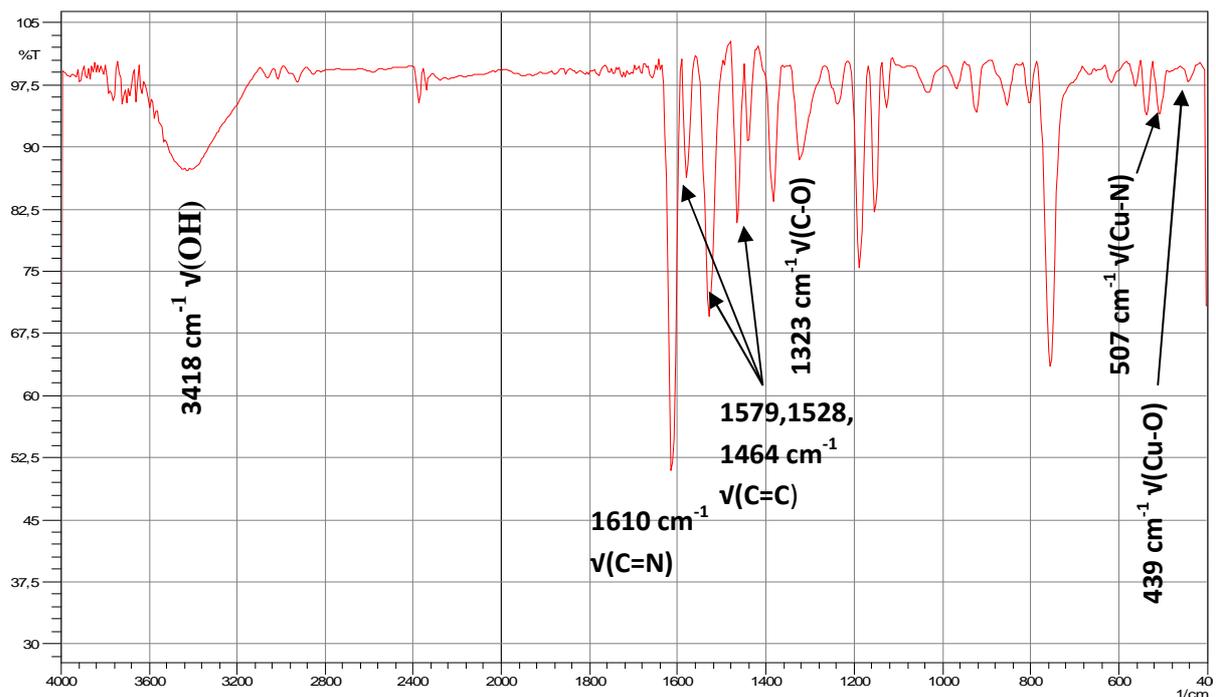


Figure II.6: Spectre IR du complexe Cu/Salophen.

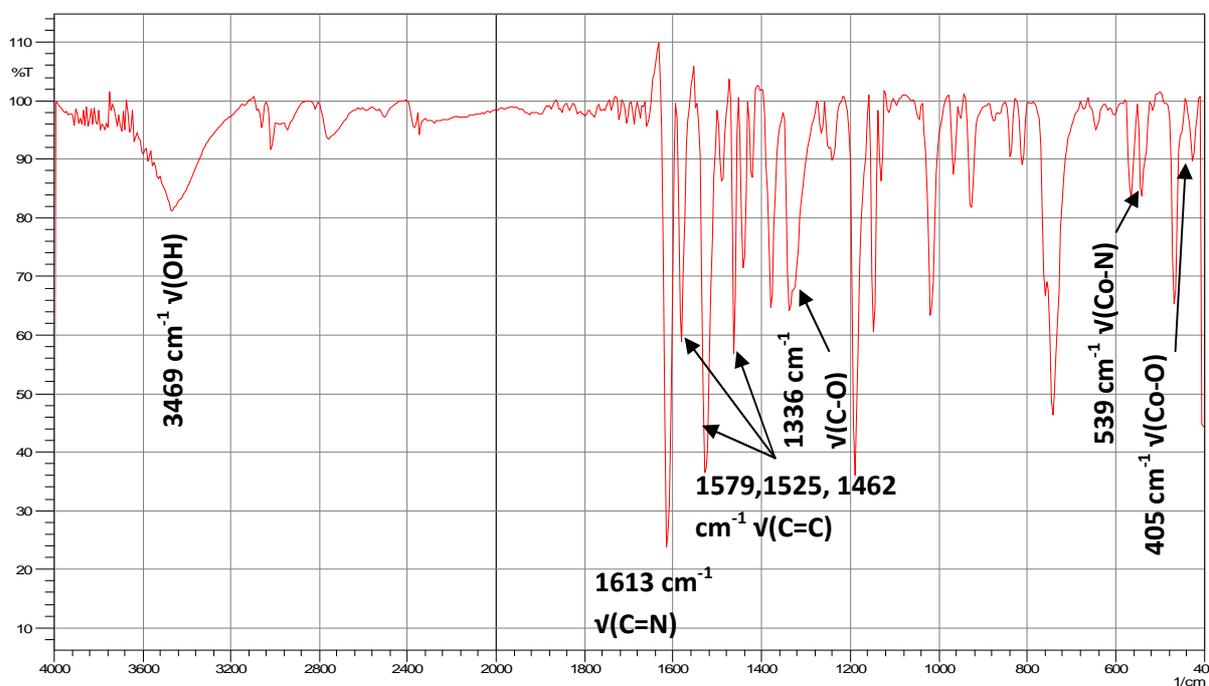


Figure II.7: spectre IR du complexe Co/Salophen.

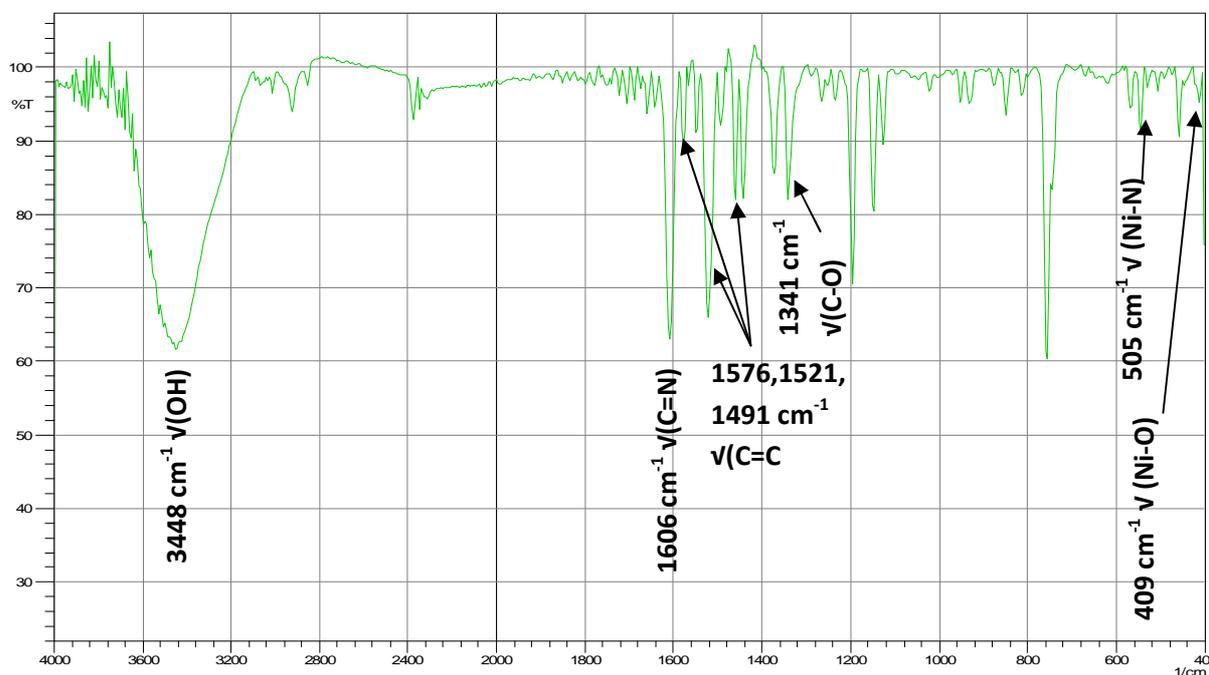


Figure II.8 : Spectre IR du complexe Ni/Salophen.

- **Spectres IR des complexes ternaires métal/Salophen/ SCN^- :**

L'interprétation de ces spectres s'est effectuée par comparaison de chaque complexe ternaire au binaire correspondant afin de mettre en évidence la présence du groupement SCN^- . Le tableau II regroupe les principales bandes d'absorption pour ces complexes.

Dans le cas du cobalt et du cuivre (**figures II. 9 et II.10**), cette comparaison a montré principalement l'apparition de deux nouvelles bandes. La première entre 2290 et 2170 cm^{-1} , cette bande est caractéristique de la vibration d'élongation du groupement $\text{C}\equiv\text{N}$ [24].

La deuxième entre 2120 et 2080 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison S-C [29].

L'apparition de ces deux bandes montre bien que le SCN^- s'est lié à l'ion métallique et que nous avons bien formé les deux complexes ternaires suivants : $\text{Cu-salophen-(SCN)}_2$ et $\text{Co-salophen-(SCN)}_2$.

Dans le cas du nickel, le spectre IR du complexe ternaire est exactement superposable à celui du complexe binaire, ce qui montre que le SCN^- ne s'est pas lié au nickel. Nous avons essayé plusieurs modes opératoires mais ils ont tous conduits au même résultat. Ceci peut s'expliquer par l'affinité du nickel pour la coordinence 4 relativement à la coordinence 6.

Tableau II : bandes d'absorption des complexes ternaires.

Les fonctions	Les bandes d'absorption $\bar{\nu}$ (cm-1)		
	Cu/Salophen/KSCN	Co/Salophen/KSCN	Ni/Salophen/KSCN
$\bar{\nu}$ (O-H)	3445	3450	3430
$\bar{\nu}$ (C=N)	1613	1615	1606
$\bar{\nu}$ (C=C)	1579, 1530, 1462	1576, 1530, 1489	1576, 1521
$\bar{\nu}$ (C-O)	1326	1323	1341
$\bar{\nu}$ (M-N)	507	528	505
$\bar{\nu}$ (M-O)	437	401	412
$\bar{\nu}$ (S-C)	2118	2110	—
$\bar{\nu}$ (C≡N)	2174	2174	—

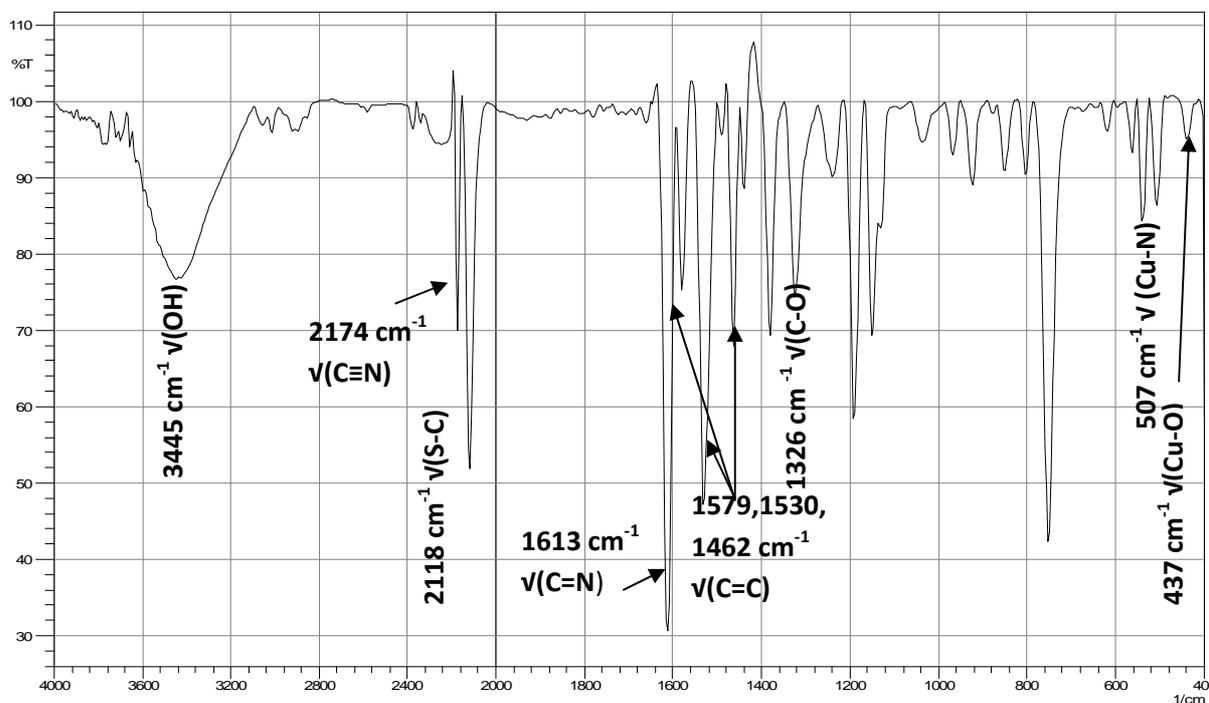


Figure II.9 : Spectre IR du complexe Cu/Salophen/KSCN.

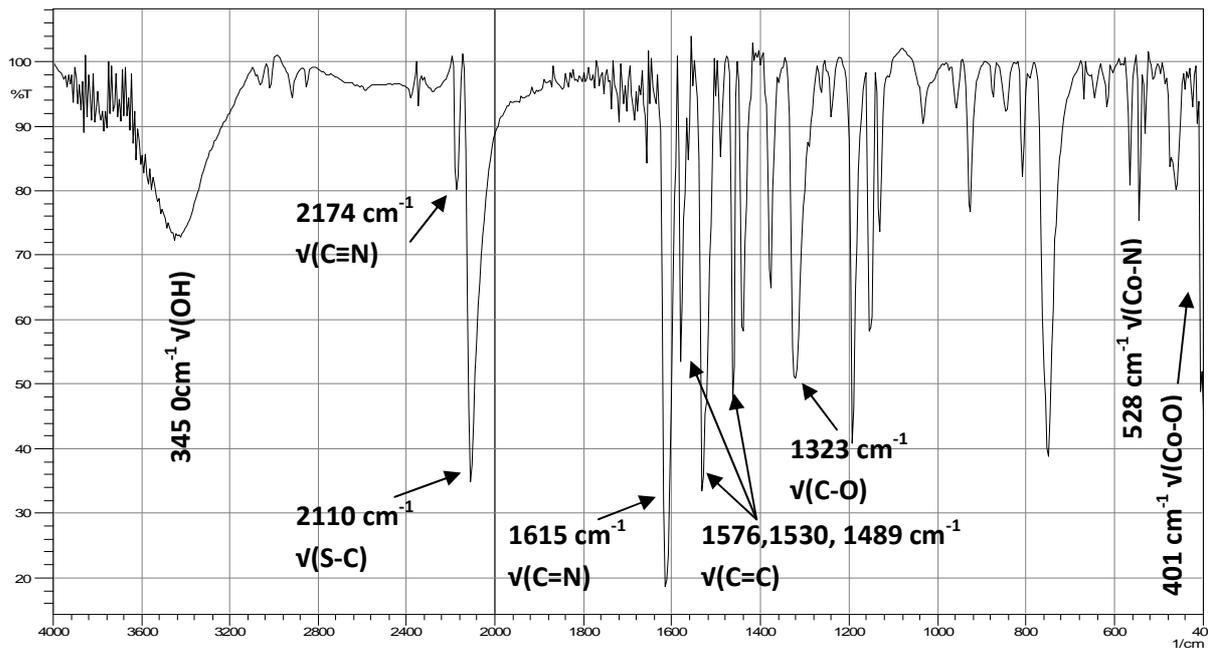


Figure II.10 : Spectre IR du complexe Co/Salophen/KSCN.

II.4. Caractérisation par spectrométrie UV-Visible:

Le domaine du spectre UV-visible s'étend de 800 à 200 nm. Si la matière possède des propriétés d'absorption dans ce domaine, l'interaction du rayonnement UV-visible avec celle-ci peut engendrer des modifications dans leurs états énergétiques par des transitions électroniques au cours desquelles les électrons passent de leurs niveaux énergétiques fondamentaux vers des niveaux d'énergie supérieures après absorption d'énergie (photons).

L'UV-visible est une spectroscopie quantitative, qui est régie par la loi de Beer-Lambert si la solution est suffisamment diluée:

A: absorbance

ϵ : coefficient d'absorbance ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)

$\text{Log } I/I_0 = A = \epsilon l c$ (ou coefficient d'extinction molaire)

I : longueurs de la cuve en cm.

C: concentration de la solution en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Nous avons tracé les spectres des mélanges par rapport à la référence (l'essai à blanc : solvant DMSO).

Les spectres UV-visible des complexes :

Les spectres électroniques des différents métaux enregistrés en solution dans DMSO. Lors de l'analyse de nos complexes binaires et ternaires dans UV-visible, nous sommes intéressés par la région visible allant de 400 à 800 nm où apparaissent les bandes d'absorbances de ces complexes. L'apparition des bandes dans ce domaine montre bien qu'il y a eu complexation de la Salophen et de KSCN avec les métaux cuivre, cobalt et nickel.

- **Complexes binaires du cuivre:**

Les spectres électroniques d'absorption présentent deux bandes dans le domaine du visible, la première vers 423 nm ($\epsilon=13450 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) due à la transition ${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2E_g$, la deuxième vers 600 nm ($\epsilon=78 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) attribuée à la transition ${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2B_{2g}$. Ces transitions sont caractéristiques d'une géométrie octaédrique autour du cuivre, où la sphère de coordination est complétée par des molécules d'eau.

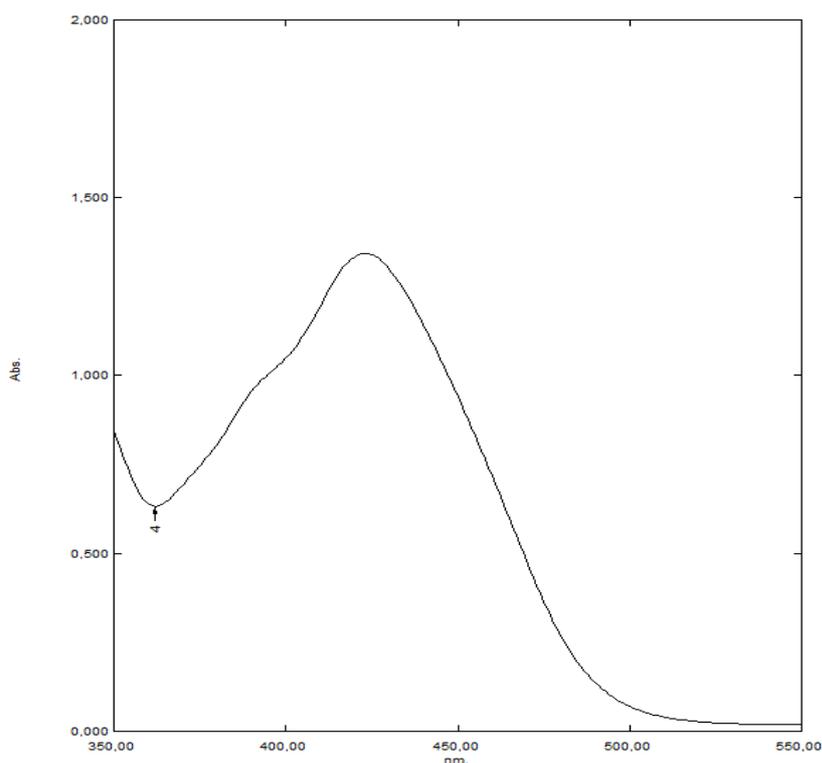


Figure II .11: Spectre UV du complexe Cu/Salophen ($c=10^{-4} \text{ mol/l}$).

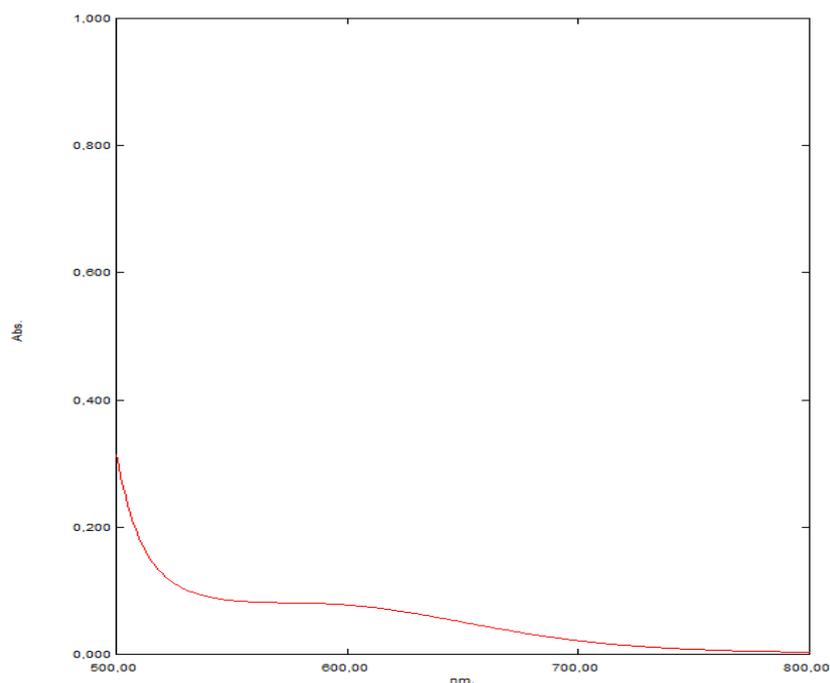


Figure II .12: Spectre UV du complexe Cu/Salophen ($c=10^{-3}$ mol/l).

- **Complexes ternaires du cuivre :**

Les spectres d'absorption du complexe de cuivre /salophen/ KSCN montrent deux bandes dans le domaine visible, une vers 400 nm avec ($\epsilon = 49440 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) due à la transition ${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2E_g$ et une autre bande vers 600 nm ($\epsilon = 740 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) attribué à la transition ${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2B_{2g}$.

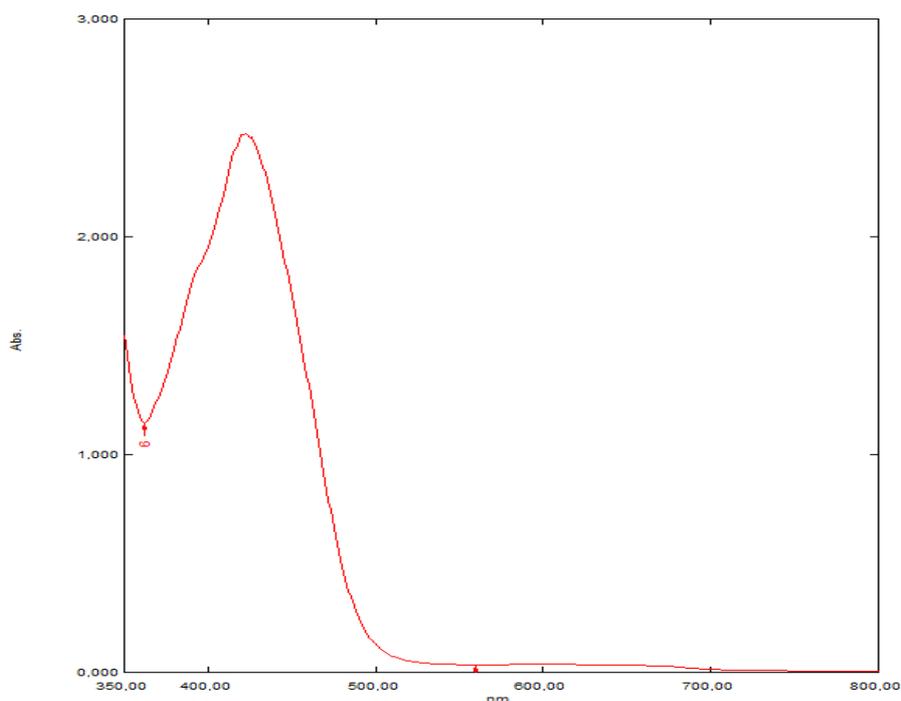


Figure II.13: Spectre UV du complexe Cu-Salophen-KSCN ($c=0,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l).

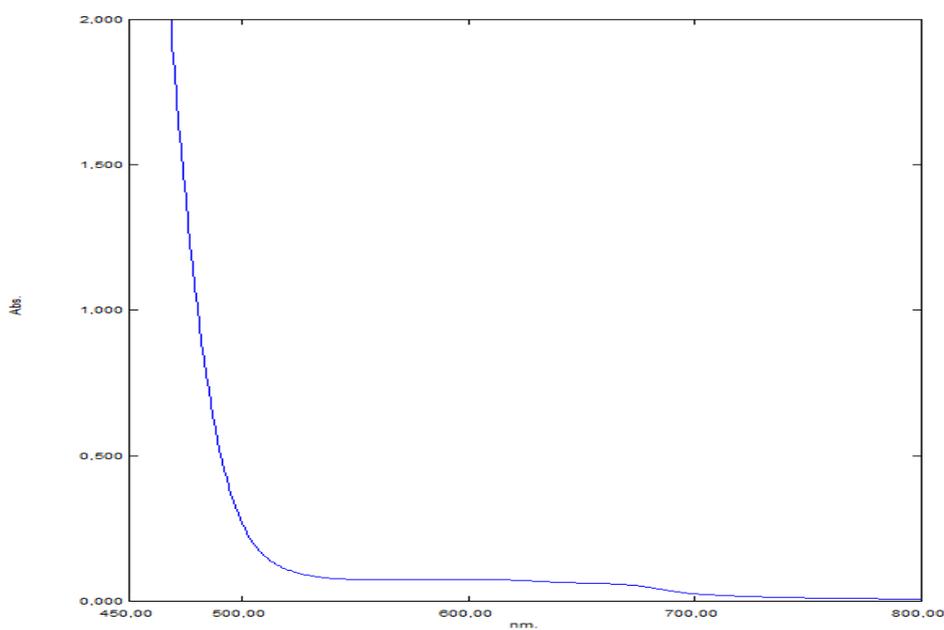


Figure II.14: Spectre UV du complexe Cu/Salophen/KSCN ($c=10^{-4}$ mol/l).

- **Complexes binaires du cobalt :**

Les spectres d'absorption du complexe de cobalt présentent une bande d'absorption vers 446 nm ($\epsilon = 19600 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) attribuée à la transition ${}^2E_g \longrightarrow {}^2A_{1g}$.
Ainsi qu'un épaulement 466 nm ($\epsilon = 20630 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) du à la transition ${}^2E_g \longrightarrow {}^2T_{1g}$.
Ces bandes sont caractéristiques d'un environnement octaédrique autour du cobalt.

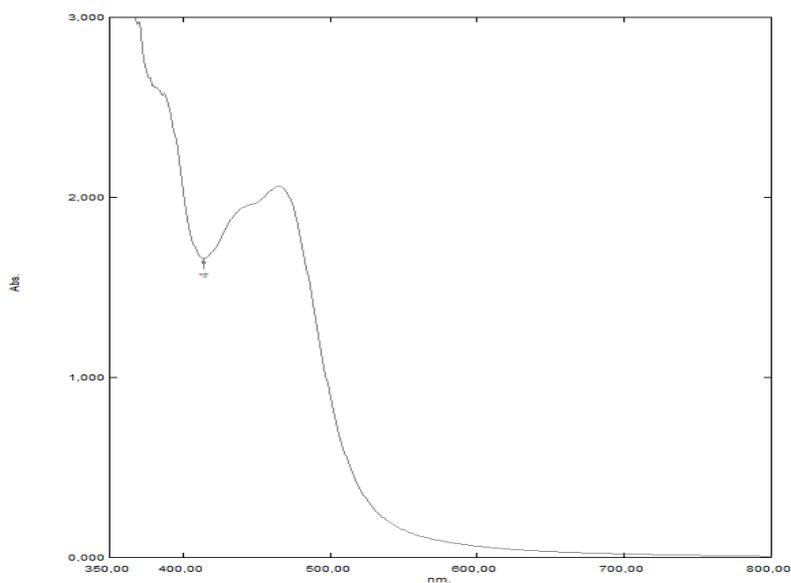


Figure II.15: Spectre UV du complexe Co/Salophen ($c=10^{-4}$ mol/l).

- **Complexes ternaires du cobalt :**

Les spectres d'absorption du complexe de cobalt ternaire présente deux bandes dans le domaine du visible.

La première vers 441 nm ($\epsilon = 11010 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) attribuée à la transition ${}^2E_g \longrightarrow {}^2A_{1g}$.
 La deuxième sous forme d'épaulement vers 464 nm ($\epsilon = 11460 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est due aux transitions ${}^2E_g \longrightarrow {}^2T_{1g}$.

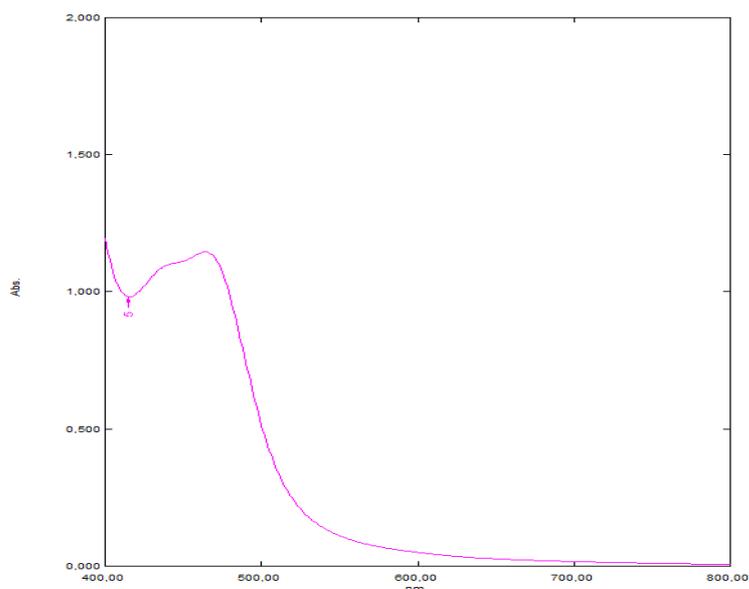


Figure II.16: Spectre UV du complexe Co/Salophen/KSCN ($c=10^{-4}$ mol/l).

- **Complexes binaires du nickel :**

Les spectres électroniques des complexes binaires de nickel apparaissent deux bandes dans le domaine du visible.

Une vers 450 nm ($\epsilon = 4200 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) attribuée à la transition ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1A_{2g}$. Et l'autre à 475 nm ($\epsilon = 4960 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) due à la transition ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{1g}$.

La couleur du complexe de nickel et la position des bandes d'absorption électroniques sont caractéristiques d'une géométrie carrée plane.

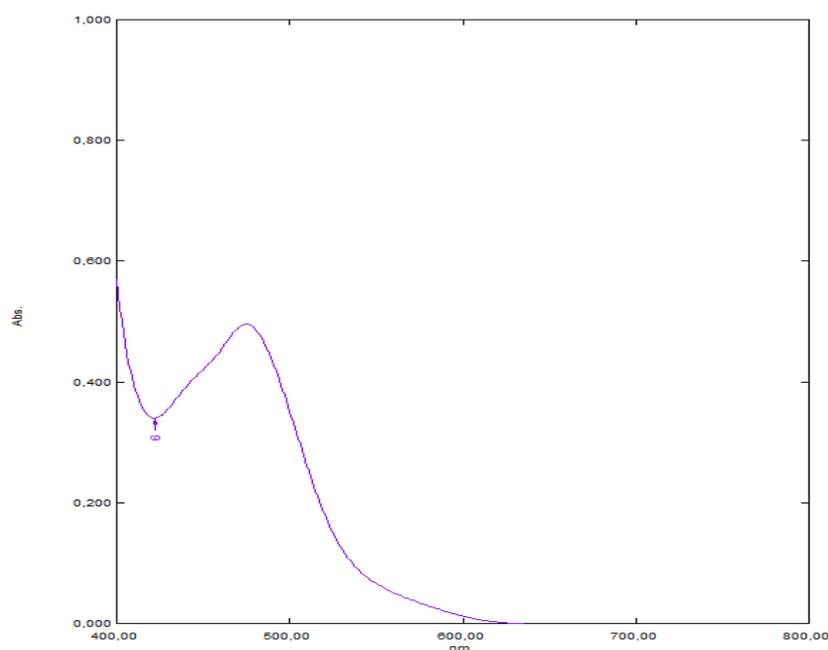


Figure II.17: Spectre UV du complexe Ni/Salophen ($c=10^{-4} \text{ mol/l}$).

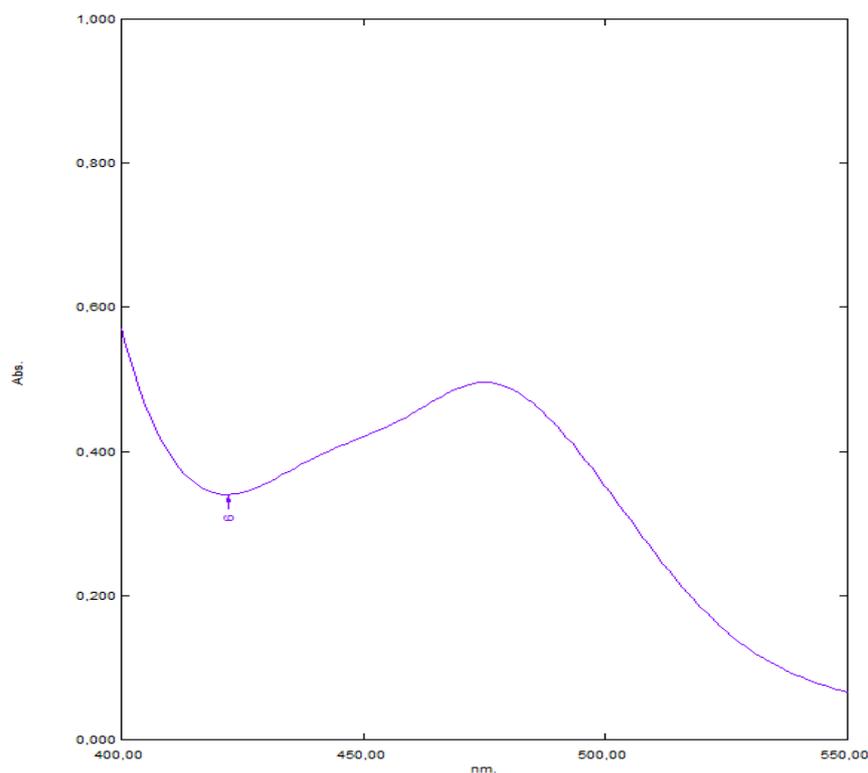


Figure II.18: spectre UV du complexe Ni/Salophen ($c=10^{-4}$ mol/l).

Tableau III : Valeurs du spectre UV-visible des complexes cuivre, cobalt et le nickel.

Echantillons	C mol/l	λ (nm)	A	ϵ ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	Transitions électroniques
Cu/Salophen	10^{-3}	600	0,078	78	${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2B_{2g}$
	10^{-4}	423	1,345	13450	${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2E_g$
Cu/Salophen/KSCN	10^{-4}	610	0,074	740	${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2B_{2g}$
	$5 \cdot 10^{-5}$	422	2,472	49440	${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2E_g$
Co/Salophen	10^{-4}	466	2,063	20630	${}^2E_g \longrightarrow {}^2T_{1g}$
	10^{-4}	446	1,960	19600	${}^2E_g \longrightarrow {}^2A_{1g}$
Co/Salophen/KSCN	10^{-4}	441	1,101	11010	${}^2E_g \longrightarrow {}^2A_{1g}$
	10^{-4}	464	1,146	11460	${}^2E_g \longrightarrow {}^2T_{1g}$
Ni/Salophen	10^{-4}	475	0,496	4960	${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{1g}$
	10^{-4}	450	0,420	4200	${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1A_{2g}$

II.4. Les géométries proposées pour les complexes :

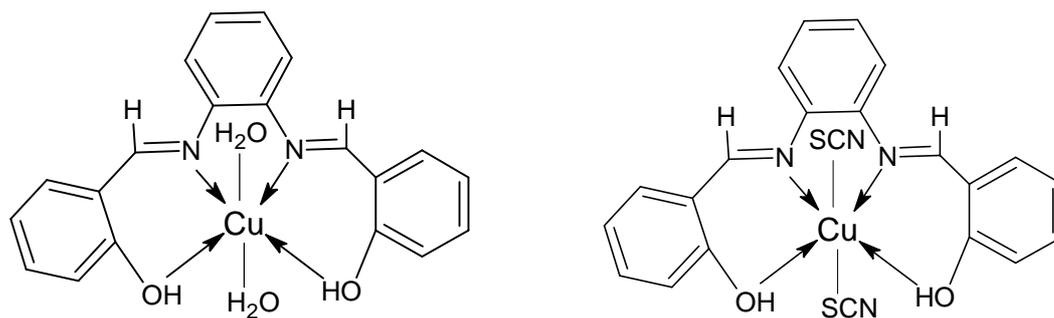


Figure II.19 : Complexes du Cu avec les deux ligands (Salophen, SCN⁻).

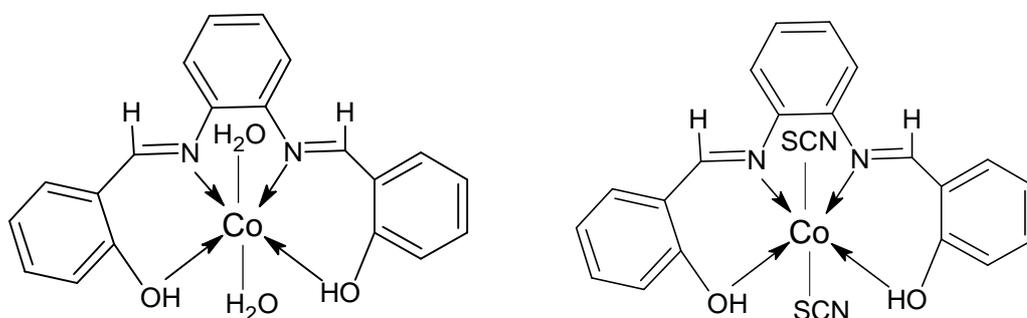


Figure II.20 : Complexes du Co avec les deux ligands (Salophen, SCN⁻).

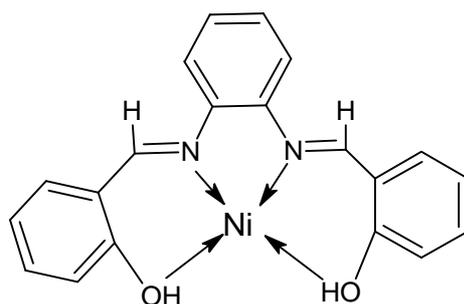


Figure II.21: Complexe du Ni avec la Salophen.

Chapitre III : Etude du pouvoir antioxydant

III.1.Introduction:

Les antioxydants apparaissent aujourd'hui comme les clés de la longévité et nos alliés pour lutter contre les maladies modernes. Ce sont des éléments protecteurs qui agissent comme capteurs de radicaux libres. Ces derniers sont produits quotidiennement par l'organisme ; ce sont des composés très réactifs comportant un électron célibataire, ils sont nécessaires à des mécanismes vitaux mais, ils deviennent nocifs quand ils sont en excès et induisent certains dommages au niveau de la structure des organes en entraînant un stress oxydant qui contribue à la création de différentes maladies telles que les maladies cardiovasculaires, les cancers,.....etc.

Des systèmes de défense permettent de prévenir la formation radicalaire ou de limiter les lésions d'oxydation résultantes. Ces systèmes peuvent être endogènes ou exogènes, d'origine nutritionnelle [30].

III.2.Les radicaux libres :

Un radical libre est une espèce chimique, possédant un électron célibataire (ou électron non apparié) sur sa couche périphérique, qui est beaucoup plus réactive que la molécule ou l'atome dont elle est issue. La majorité des espèces radicalaires sont dérivées de l'oxygène, mais certaines peuvent être dérivées du soufre ($RS\bullet$) ou de l'azote ($\bullet NO$) qui possède un électron partagé entre son atome d'azote et son atome d'oxygène [31].

III.3.Stress oxydant:

Le stress oxydatif, appelé aussi stress oxydant, se définit comme étant un déséquilibre profond de la balance entre les systèmes oxydants et les capacités antioxydantes de l'organisme en faveur des premiers, ce qui conduit à des dommages cellulaires irréversibles. Le stress oxydatif est un fonctionnement de l'organisme qui est normal tant qu'il ne dépasse pas certaines limites. En effet, tous les organismes vivants qui consomment de l'oxygène produisent des radicaux libres qui sont de petites substances chimiques très oxydées par le contact avec l'oxygène, et dont nos cellules savent normalement très bien se débarrasser. Le stress oxydatif devient anormal lorsque les cellules sont soit dépassées par la quantité de radicaux libres à éliminer, soit ne disposent pas de ressources antioxydantes (vitamines, oligoéléments, enzymes) suffisantes pour les éliminer [32].

III.4.Les antioxydants:

L'oxydation fait partie d'une réaction d'oxydo-réduction qui transfère des électrons d'une substance vers un agent oxydant. Cette réaction peut produire des radicaux libres qui

entraînent des réactions en chaîne destructrices. Les antioxydants sont capables de stopper ou de retarder ces réactions en chaîne en réduisant les radicaux libres.

Donc un antioxydant est une molécule qui diminue ou empêche l'oxydation d'autres substances chimiques. Aussi il est défini comme toute substance qui, en faible concentration par rapport au substrat susceptible d'être oxydé, prévient ou ralentit l'oxydation de ce substrat. C'est une molécule qui est capable de neutraliser les formes actives de l'oxygène et permet de maintenir au niveau de la cellule et de l'organisme des niveaux non cytotoxique de radicaux libres [34].

III.5.Utilisation des antioxydants:

Dans l'industrie chimique: pour éviter le durcissement du caoutchouc ou en métallurgie pour protéger les métaux de transition.

-Dans l'industrie agro-alimentaire: pour éviter le rancissement des corps gras.

-Dans l'industrie teinturerie: pour éviter l'oxydation des colorant au soufre ou des colorant de cuve lors de la teinture [34].

III.6.Activité antioxydant:

L'activité antioxydant est évaluée par la mesure de l'efficacité du composé à piéger les radicaux libres.

Il existe une multitude de tests pour la mesure de l'activité antioxydant d'un composé, parmi ces méthodes nous avons choisi la méthode du DPPH (2,2- diphényl-1-picrylhydrazyl) [4].

Dans ce test les antioxydants réduisent le DPPH ayant une couleur violette en un composé jaune [30].

III.7.Définition du DPPH :

Le composé chimique 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle, de formule chimique $C_{18}H_{12}N_5O_6$ et de masse molaire $M=394,32 \text{ g/mol}^{-1}$ fut l'un des premiers radicaux libres. Il possède un électron non apparié sur un atome du pont d'azote (figure ci-dessous). Du fait de cette délocalisation, les molécules du radical ne forment pas des dimères, donc le DPPH reste dans sa forme monomère relativement stable à température ordinaire. La délocalisation provoque aussi la couleur violette bien caractéristique de la solution de DPPH. La mesure de l'efficacité d'un antioxydant se fait en mesurant la diminution de la coloration violette, due à une recombinaison des radicaux DPPH, mesurable par spectrophotométrie à 517 nm [35].

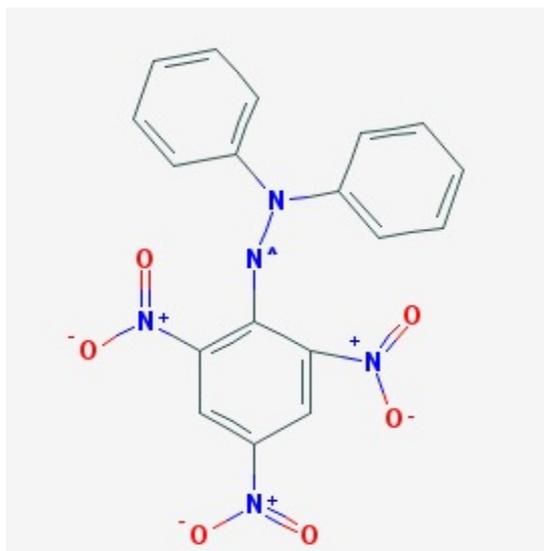


Figure III.1 : Formule chimique de DPPH.

III.8. Test au DPPH:

On prépare une solution de DPPH à une concentration de $0,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ dans le DMSO.

On prépare des solutions de nos composés (ligand, complexes) à une concentration de $0,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ dans le DMSO.

On mélange $400 \mu\text{L}$ de DPPH avec la solution du composé à tester à deux concentrations différentes ($500 \mu\text{L}$ et $1000 \mu\text{L}$ du composé), on dilue chaque mélange jusqu'à 4 ml avec du DMSO.

On prépare un mélange qui sert de contrôle, en diluant $400 \mu\text{L}$ de DPPH dans 4 ml de DMSO.

On laisse le tout à l'obscurité pendant 30 mn , ensuite on mesure l'absorbance à 517 nm .

Le pourcentage de l'activité anti-oxydante est calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Activité antioxydant (\%)} = \left[\frac{(\text{Ac} - \text{At})}{\text{Ac}} \right] \times 100$$

Ac : absorbance du contrôle.

At : Absorbance du test à chaque concentration [32].

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV: Les absorbances des différents composés à différentes concentrations.

Le composé	Absorbance		
	$6,25 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$1,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	Control
Salophen	0,557	0,552	0,629
Cu/Salophen	0,314	0,306	0,525
Cu/Salophen/KSCN	0,597	0,464	0,616
Co/Salophen	0,695	0,841	0,618
Ni/Salophen	1,132	1,141	0,659

Tableau V: Le pourcentage des activités antioxydants des complexes binaires et ternaires.

Composé	Activité antioxydant %	
	$6,25 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$1,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
Salophen	11,44	12,24
Cu/Salophen	40,19	41,71
Cu/Salophen/KSCN	3,08	24,67

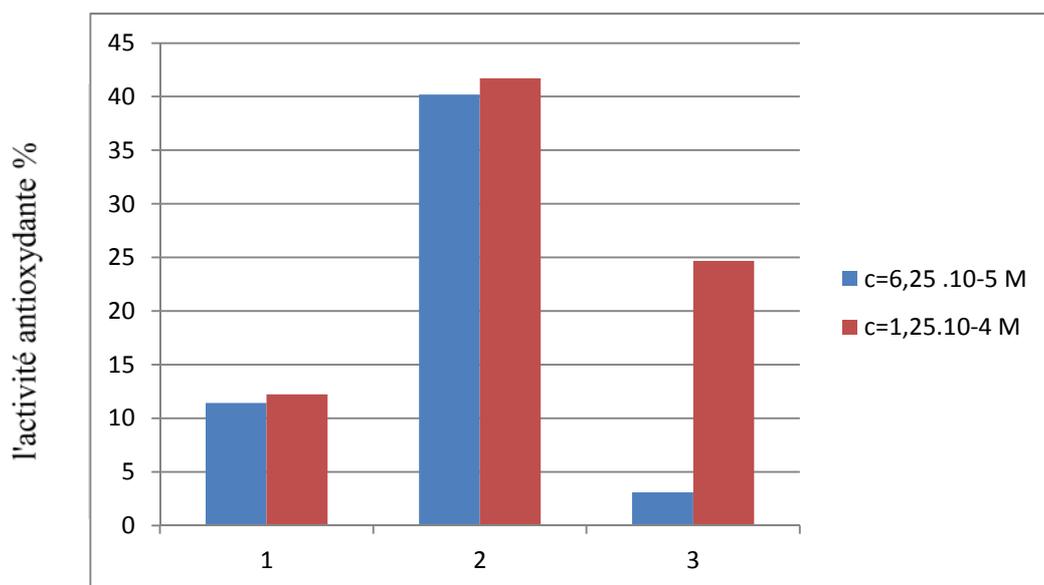


Figure III.2 : Pourcentage de l'activité antioxydante du ligand et des complexes.

1 : Salophen, **2 :** Cu/Salophen, **3 :** Cu/Salophen/KSCN

III.9.Discussion:

L'analyse des résultats obtenus a montré que :

Le ligand possède une activité antioxydante modérée (12 %), celle-ci augmente avec l'augmentation de la concentration.

Les complexes de nickel et de cobalt n'ont montré aucune activité antioxydante.

Le complexe Cu-salophen a montré une activité importante avec un pourcentage d'inhibition de 41%, celui-ci augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration. L'activité de ce complexe est nettement supérieure à celle du ligand, ce qui montre que la complexation a favorisé le pouvoir antioxydant.

L'activité de ce complexe diminue, après complexation avec le SCN^- , le pourcentage d'inhibition du complexe Cu-salophen-SCN est de 24% [36,37].

Conclusion

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé une base de Schiff tétradentate de type N_2O_2 par condensation de l'ortho-phénylène diamine et du salicyaldéhyde.

Nous avons ensuite synthétisé une série de complexes binaires de cette base de Schiff avec le Cu(II), Ni(II) et Co(II), ainsi que des complexes ternaires avec ces mêmes ions métalliques et l'ion thiocyanate comme deuxième ligand. Deux complexes ternaires ont été obtenus avec le Cu(II) et Co(II). Plusieurs modes opératoires ont été testés dans le cas du Ni(II) mais nous n'avons pas pu isoler le complexe ternaire du nickel.

Le mode de coordination des ligands a été déterminé par spectrométrie IR, par comparaison des spectres des complexes à ceux des ligands correspondants. Il a été montré que la base de Schiff s'est liée aux ions métalliques de manière tétradentate par les atomes d'azote et d'oxygène.

La géométrie autour de l'ion central a été déterminée par analyse des spectres électroniques d'absorption dans le domaine du visible. Elle a révélée une géométrie octaédrique pour les complexes du cuivre et du cobalt et une géométrie plane carrée autour du nickel.

La dernière partie de ce travail a été consacrée à l'évaluation du pouvoir antioxydant de la base de Schiff isolée et de ses complexes. Cette étude a été réalisée par le test du DPPH, elle a révélée une activité modérée pour le ligand, qui augmente nettement après complexation avec le cuivre. Les complexes de nickel et de cobalt sont inactifs.

Il serait intéressant de poursuivre ce travail par l'étude du mécanisme réactionnel entre le DPPH et le complexe de cuivre, afin de pouvoir établir une relation structure-activité.

Liste des figures :

Figure I.1 : tableau périodique.

Figure I.2 : Complexe d'un ligand chélate.

Figure I.3: Complexe avec un ligand ponté.

Figure I.4 : Complexe avec ligand ambidenté.

Figure I.5: Synthèse d'une base de Schiff.

Figure I.6 : Base de Schiffmonodenté.

Figure I.7: Base de Schiff bidenté (NO donneurs).

Figure I.8 : Base de Schiffbidenté (N N donneurs).

Figure I.9 : Bases de Schifftridenté (ONO donneurs).

Figure I.10 : Base de Schifftétradenté (NNNO donneurs).

Figure I.11: Base de Schiffpentadenté (NNOOO donneurs).

Figure I.12 : Base de Schiffhexasadenté (OONNOO donneurs).

Figure II.1 : N, N -Bis (salicylidéne) orthophénylène diamine.

Figure II.2 : Mécanisme de la Synthèse de la Salophen.

Figure II.3 : Synthèse des complexes binaires.

Figure II.4 : Synthèse du complexe métal/salophen/KSCN.

Figure II.5 : Spectre IR de la salophen.

Figure II.6: Spectre IR du complexe Cu/Salophen.

Figure II.7: Spectre IR du complexe Co/Salophen.

Figure II.8 : Spectre IR du complexe Ni/Salophen.

Figure II.9 : Spectre IR du complexe Cu/Salophen/KSCN.

Figure II.10 : Spectre IR du complexe Co/Salophen/KSCN.

Figure II .11: Spectre UV du complexe Cu/Salophen ($c=10^{-4}$ mol/l).

Figure II .12: Spectre UV du complexe Cu/Salophen ($c=10^{-3}$ mol/l).

Figure II.13: Spectre UV du complexe Cu/Salophen/KSCN ($c=0,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l).

Figure II.14: Spectre UV du complexe Cu/Salophen/KSCN ($c=10^{-4}$ mol/l).

Figure II.15: Spectre UV du complexe Co/Salophen ($c=10^{-4}$ mol/l).

Figure II.16: Spectre UV du complexe Co/Salophen/KSCN ($c=10^{-4}$ mol/l).

Figure II.17: Spectre UV du complexe Ni/Salophen($c=10^{-4}$ mol/l).

Figure II.18: Spectre UV du complexe Ni/Salophen ($c=10^{-4}$ mol/l).

Figure II.19 : Complexes du Cu avec les deux ligands (Salophen, SCN^-).

Figure II.20 : Complexes du Co avec les deux ligands (Salophen, SCN^-).

Figure II.21: Complexe du Ni avec la Salophen.

Figure III.1 : Formule chimique de DPPH.

Figure III.2 : Pourcentage de l'activité antioxydante du ligand et des complexes.

Liste des tableaux :

Tableau I : Bandes d'absorption IR du salophen et ces complexes binaire.

Tableau II: Bandes d'absorption IR des complexes ternaires.

Tableau III : Valeurs du spectre UV-visible des complexes cuivre, cobalt et le nickel.

Tableau IV : Les absorbances des différents composés à différentes concentrations.

Tableau V : Le pourcentage des activités antioxydantes des complexes binaires et ternaires.

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

1. M, Vérot, Description orbitale, Structure, Réactivité, Spectroscopie, cours, école normale supérieure (ENS) de Lyon.
2. S, Boulefred, Etude spectrophotométrique des chlorocomplexes de cobalt (II) en milieu méthanolique, mémoire de magister, université de Tlemcen, 2009-2010.
3. F. Oudjedi Damerджи, Etude conductimétrique de complexes de chrome et de cuivre avec deux ligands à base de Schiff, mémoire de magister, université de Tlemcen, 2012.
4. F. Dar kebira, Synthèses, caractérisations et étude structurale des complexes de nickel et de cuivre, mémoire de magister, université de Tlemcen, 2013.
5. WWW. Google.dz : fiches techniques du centre du cuivre : le titre : l'importance du biologique cuivre. Édité par le centre d'information du cuivre « laitons et ajlagos »
6. [Http://www.biolike.com/oligo-éléments-et-minéraux/208-cobalt-catalyons.html](http://www.biolike.com/oligo-éléments-et-minéraux/208-cobalt-catalyons.html).
7. [Http://www.complements-alimentaires.co/nickel/](http://www.complements-alimentaires.co/nickel/)
8. S. Cherrat, Etude du pouvoir complexant du ligand $P_{2,6}CL_4$ vis-à-vis du cation $Ca(II)$, mémoire de DEUA, université de Bejaia, 1999 .
9. M .Terni, Etude du pouvoir complexant du ligand alanine ($CH_3-H_2NCH-COOH$) vis-à-vis du métal $Cu(II)$ dans un milieu aqueux, mémoire de DEUA ,université de Bejaia, 1997.
10. J-C. Bunzli, Chimie de coordination, cours destiné aux étudiant-e-s en chimie de polytechnique fédérale de Lausanne (3ème semestre, Bachlor), 2005/2006.
11. L. Moussaoui, Synthèse et investigation de la structure et des propriétés des composés complexes de cuivre, mémoire d'ingénieur d'état, université de Bejaia, 1992.
12. A. Boulekroune, Complexes de bases de Schiff avec $Mn(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ et $Cu(II)$: synthèse, caractérisation et activité antibactérienne, mémoire de fin d'études, université de Bejaia, 2013.

13. F.Benaoudia, Aperçu général sur quelques chélatants et leurs complexes de métaux de transition, mémoire de DEUA, université de Bejaia ,2006.
14. W.Derafa, Synthèse de nouveaux complexes de bases de Schiff de métaux de transition non symétriques (Mn ou Fe) contenant un résidu moléculaire électropolymérisable, mémoire de magister, université de Sétif.
15. F.Touri, Synthèse de nouveaux matériaux moléculaires par phosphonilation des dérivés aminés et étude de leurs propriétés électrochimiques et complexantes, mémoire de magister, université de Sétif, 2012.
16. F.Fenanir, Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules à effet thérapeutique contenant des ligands (bases de Schiff), mémoire de magister, université de Sétif, 2009.
17. A. Aidi, Etude thermodynamique de l'extraction des métaux de transition par salicylidéaniline, thèse de doctorat, université de Biskra, 2013.
18. K.Boukebous, Etude de complexes métalliques des ligands soufrés, azotés et d'autres molécules halogénées, mémoire de magister, université de Constantine, 2009.
19. M.Kadri, Acylation d'une amine primaire en vue de l'obtention d'un précurseur de base de Schiff, mémoire de fin d'études, université de Ouargla, 2011.
20. F.Sidney et A .Kettle, Une approche basée sur la chimie de coordination, de Broeck, 11, 1999.
21. A. Henni, Synthèse et caractérisation des ligands ; complexes de Zinc et complexes de Zinc –Alcalino-terreux, mémoire de magister, université de Tlemcen, 2013.
22. O.Bouchaala, Synthèse ; caractérisation et activité biologique d'une base de Schiff, mémoire de fin d'étude, université de Ouargla, 2013.
23. M.Abd.Elzaher, Synth, react, inorg, met-org.chem, 30(9), 1806, 2000.
24. P.Brhowmik, S.Chattopadhyay, MG.B.Drew, A.Ghosh, Inorganic chimica acta 395, 24, 2013.

25. Y.Hamimiche, Synthèse et caractérisation des complexes de manganèse (III) – bases de Schiff tétradentate et étude par voltamétrie cyclique, mémoire de DEUA, université de Bejaia, 2005.
26. L.Terni, Etude comparative de la stabilité des complexes métalliques formes avec les ligands P26 et P26Cl₄ en milieu aqueux, mémoire de DEUA, université de Bejaia, 2001.
27. Silverstein, Webster et Kiemle, Identification des composés organiques, de Broeck, 107. 126, 2007.
28. Silverstein, Basler et Morill, Identification des composés organiques, de Broeck, 101, 1998.
29. M.A.Ali, A.H.Mirza, M.Nazimuddin, R.Ahmed, L.R.Gahan, P.V.Berhardh, Polyhédron 22, 1474,2003.
30. N.Bougandoura, Pouvoir antioxydant et antimicrobien des extraits d'espèces végétales Saturejacalaminthassnepta (nabta) et Ajugaiva L. (chendgoura) de l'ouest d'Algérie, mémoire de magister, université de Tlemcen, 2011.
31. E.Benammar Chahid, Effets antioxydants et immunomodulateurs d'une Plante médicinale nord africaine, *zizyphus lotus* L. (sedra) : étude des différents extraits, université de Tlemcen, 2011.
32. S.Benbrinis, Evaluation des activités antioxydante et antibactérienne des extraits de *Santolina chamaecyparissus*, mémoire de magister, université de Sétif, 2012.
34. K.Bouhadjra, Etude de l'effet des antioxydants naturels et de synthèse sur la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge, mémoire de magister, université de Tizi-Ouzou, 2011.
35. C.Popovici, I.Saykova, B.Tylkowski, Revue de génie industriel, 4, 27 ,2009.
36. I. Laid, revue «Nature & technologie –n° 7 », juin 2012.
37. Z.Taha, A.Ajlouni, W.Al Momani, A.Al.Ghzawi, Spectrochimica acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy, 81, 2011.