

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



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

Mémoire de Master

Présenté par :

Mouzaia Kahina

Idjouadine Lamia

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

Spécialité : Analyses chimiques

Synthèse et caractérisation des complexes bimétalliques de ligands à base de Schiff

Soutenu le : 30/06/2015

Devant le jury composé de :

M ^{me} Barka	Fatiha	Présidente
M ^{elle} Hamoudi	Souaad	Examinatrice
M ^r Zidane	Youcef	Encadreur

2014-2015

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail nous exprimons nos plus sincères remerciements à notre promoteur Mr Zidane Youcef, pour avoir dirigé et orienté notre travail malgré ses innombrables occupations. Il a contribué avec beaucoup d'efficacité à la réalisation de ce travail.

Nos vifs remerciements s'adressent à Madame Barka Fatiha, maitre de conférence A à l'université de Bejaia, pour avoir honorée de présider le jury de ce mémoire.

Notre gratitude va également à M^{lle} Hamoudi Souad, maitre assistante A à l'université de Bejaia, pour avoir acceptée de participer à ce jury.

Enfin, il nous est agréable d'exprimer nos sincères remerciements à tous ceux, qui de pris ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce manuscrit.

Dieu Merci,...

À mes très chers parents

À mes sœurs et frères

À mes ami(e)s

Et à mon binôme Kahina

Lamia

DEDICACES

Je dédie ce travail en premier lieu à ma très chère mère qui ma soutenue et encouragée, et veille toujours à mon bien être.

A mon adorable père qui ma aidé énormément durant tout mon cycle d'étude.

A mes frères, mes sœurs et mes nièces Thana, Thinhiane et Syrine.

A mon binôme Lamia que j'estime beaucoup et avec qui j'ai partagé les bons et les mauvais souvenirs

A tous mes amis que je n'ose citer crainte d'oublier un d'eux ou une d'elles.

Kahina

Liste des abréviations

Ni : Nickel.

ADN : acide désoxyribonucléique.

Co: Cobalt.

Fe : Fer.

Mn: Manganèse.

A: 5-Bromosalicylaldehyde, Ortho-phénylène diamine.

B: Ortho Vanilline, Ortho-phénylène diamine.

UV: Ultra-violet.

M : Masse molaire

TC : Transfer de charge

IR : Infra Rouge.

Abs : absorbance

λ : longueur d'onde .

v : vibration d'élongation

nm : nanomètre.

T : Transmittance.

μ A : microampère.

V : volt.

g : gramme.

TEAP: Tetra Ethyl Amonium Perchlorate

ECS : Electrode au Calomel Saturée.

P.F : Point de Fusion

S : Soluble.

PS : Peu Soluble.

TS : Très Soluble.

InS : InSoluble.

Liste des figures

Figure 1 : l'allure générale d'un voltamogramme.

Figure 2 : Spectre UV-Visible du ligand A dans méthanol ($10^{-4}M$)

Figure 3 : Spectre UV-Visible du ligand B dans méthanol ($1,6.10^{-4}M$)

Figure 4 : Spectre IR du ligand A

Figure 5 : Spectre IR du ligand B

Figure 6 : Voltamogramme de la solution électrolytique (Acétonitrile ($5.10^{-3}M$) et sel support ETAP) $v = 50$ mV/s, électrode de travail : Carbone vitreux, entre 0,6 et -0,8 V/ECS

Figure 7 : Voltamogramme du ligand B enregistré en milieu (Acétonitrile $5.10^{-3}M$) $v = 50$ mV/s, électrode de travail : Carbone vitreux, entre 0,6 et -0,8 V/ECS

Figure 8 : Spectre UV-Visible du complexe A-Co-Mn dans méthanol ($4,9.10^{-5}M$)

Figure 9 : Spectre UV-Visible du complexe A-Co-Ni dans méthanol ($10^{-4}M$)

Figure 10 : Spectre UV-Visible du complexe A-Fe-Mn dans méthanol ($10^{-4}M$)

Figure 11 : Spectre UV-Visible du complexe A-Ni-Fe dans méthanol ($10^{-4}M$)

Figure 12 : Spectre UV-Visible du complexe A-Co-Fe dans méthanol ($10^{-4}M$)

Figure 13 : Spectre IR du complexe A-Co-Mn

Figure 14 : Spectre IR du complexe A-Co-Ni

Figure 15 : Spectre IR du complexe A-Fe-Mn

Figure 16 : Spectre IR du complexe A-Ni-Fe

Figure 17 : Spectre IR du complexe A-Co-Fe

Figure 18 : Spectre UV-Visible du complexe B-Fe-Mn dans méthanol ($4,49.10^{-5}M$)

Figure 19 : Spectre UV-Visible du complexe B-Co-Ni dans méthanol ($3,33.10^{-5}M$).

Figure 20 : Spectre UV-Visible du complexe B-Co-Fe dans méthanol ($3,33.10^{-5}M$).

Figure 21 : Spectre UV-Visible du complexe B-Ni-Fe dans méthanol ($0,5.10^{-4}M$).

Figure 22 : Spectre UV-Visible du complexe B-CO-Mn dans méthanol ($3,33.10^{-5}M$).

Figure 23 : Spectre IR du complexe B-Fe-Mn.

Figure 24 : Spectre IR du complexe B-Co-Ni.

Figure 25 : Spectre IR du complexe B-Co-Fe.

Figure 26 : Spectre IR du complexe B-Ni-Fe.

Figure 27 : Spectre IR du complexe B-Co-Mn.

Figure 28 : Voltamogramme du complexe B-Fe-Mn enregistré en milieu (Acétonitrile 5.10^{-3} M), $v = 50$ mV/s, électrode de travail : Carbone vitreux entre 0,6 et -0,8 V/ECS

Figure 29 : Voltamogramme du complexe B-Co-Ni enregistré en milieu (Acétonitrile 5.10^{-3} M), $v = 50$ mV/s, électrode de travail Carbone vitreux, entre 0,6 et -0,8 V/ECS

Figure 30 : Voltamogramme du complexe B-Co-Fe enregistré en milieu (Acétonitrile 5.10^{-3} M), $v = 50$ mV/s, électrode de travail : Carbone vitreux, entre 0,6 et -0,8 V/ECS

Figure 31 : Voltamogramme du complexe B-Ni-Fe enregistré en milieu (Acétonitrile 5.10^{-3} M), $v = 50$ mV/s, électrode de travail : Carbone vitreux, entre 0,6 et -0,8 V/ECS

Figure 32 : Voltamogramme du complexe B-Co-Mn enregistré en milieu (Acétonitrile 5.10^{-3} M), $v = 50$ mV/s, électrode de travail : Carbone vitreux, entre 0,6 et -0,8 V/ECS

Liste des Schémas :

Schéma 1 : Réaction générale de la formation d'une base de Schiff.

Schéma 2 : Exemple de base monodenté.

Schéma 3 : Exemple de base bidenté.

Schéma 4 : Exemple de base de Schiff bidenté NO donneurs.

Schéma 5 : Exemple de base de Schiff tridenté (ONO donneurs).

Schéma 6 : Exemple de base de Schiff tétradenté.

Schéma 7 : Structure de cytochrome C.

Schéma 8 : Structure des complexes hétérobimétalliques.

Schéma 9 : Réaction de Henry catalysée par le S-LaLB.

Schéma 10 : Schéma de synthèse du ligand A

Schéma 11 : Schéma de synthèse du ligand B

Schéma 12 : Réaction d'oxydation du ligand B.

Liste des tableaux

Tableau 01 : Bandes d'absorption caractéristiques du Ligand A.

Tableau 02 : Bandes d'absorption caractéristiques du Ligand B.

Tableau 03 : Bandes d'absorption UV-Visible du ligand A et ces complexes.

Tableau 04 : Bandes d'absorption du ligand A et ses complexes.

Tableau 05 : Bandes d'absorption UV-Visible du ligand B et ces complexes.

Tableau 06 : Bandes d'absorption du ligand B et ses complexes.

Tableau 07 : tableau représentant les pics caractéristiques du ligand B et ces complexes.

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des Schémas	
Liste des tableaux	

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I. Généralités sur les complexes métalliques et les ligands

I.1. Introduction.....	2
I.2. Définition des ligands	2
I.3. les bases de Schiff.....	2
I.3.1. Classifications des ligands bases de Schiff	3
I.3.1.a. Base de Schiff monodentée	3
I.3.1.b. Base de Schiff bidentée	3
I.3.1.c. Base de Schiff tridentée	4
I.3.1.d. Base de Schiff tétradentée	4
I.3.2. Propriétés des bases de Schiff	5
I.3.3. Utilisation des bases de Schiff	5
I.4. Les métaux de transitions	6
I.4.1. Les métaux du bloc d	6
I.5. Généralités sur les complexes.....	8
I.5.1. Définition d'un complexe	8
I.5.2. Classification des complexes	8
I.5.2.1. Les complexes hétérobimétalliques.....	8
I.5.3. Application des complexes	10
I.5.3.a. En catalyse	10
I.5.3.b. En biologie	11
I.5.3.c. En polymère	11
I.5.3.d. En corrosion.....	11
I.5.3.e. En analyse.....	11

Chapitre II : Produits et Méthodes de Caractérisation

II.1. Introduction	12
II.2. Les réactifs et solvants utilisés	12
II.2.1. Les réactifs	12
II.2.2. Les solvants	12
II.3. Techniques spectroscopiques	12
II.3.1. La spectroscopie Infrarouge	12
II.3.2. La spectroscopie UV-Visible	13
II.4. Technique électrochimique	14
II.4.1. La voltampérométrie cyclique	14
II.5. Le point de fusion	15

Chapitre III : Synthèses et Caractérisations

III.1. Synthèse des ligands	16
III.1.1. Synthèse du ligand A : 5-Br-salicylaldehyde, Ortho phénylène diamine.....	16
III.1.2. Synthèse du ligand B : Ortho-Vanilline, Ortho-phénylène diamine	16
III.2. Caractérisation.....	17
III.2.1. Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible	17
III.2.2. caractérisation par la spectroscopie Infrarouge	18
III.2.3. caractérisation par la Voltamétrie cyclique	21
III.3. Synthèse des complexes de ligand A	24
III.3.1. Caractérisation	25
III.3.1.1. Caractérisation par La spectroscopie Ultra-violet Visible	25
III.3.1.2. Caractérisation par la spectroscopie Infra Rouge	29
III.4. Synthèse des complexes de ligand B	33
III.4.1. Caractérisation	34
III.4.1.1. Caractérisation par La spectroscopie UV-Visible	34
III.4.1.2. Caractérisation par La spectroscopie Infrarouge	39
III.4.1.3. Caractérisation par la Voltamétrie cyclique	42
Conclusion.....	48
Références bibliographiques	
Annexes	

Introduction générale

L'essor spectaculaire que connaissaient les méthodes d'analyse durant ces dernières décennies, a contribué au développement qualitatif et quantitatif de plusieurs disciplines relevant de la synthèse organique, la chimie de coordination en est un exemple [1]. Cette dernière est la discipline qui traite des propriétés entre cations et ligands. Les propriétés physico-chimiques des ligands et des métaux de transition sont démultipliées lorsqu'on associe ces deux entités au sein de complexes qui sont des espèces dans lesquelles l'ion métallique se trouve au centre, les ligands aux sommets d'un polyèdre. Les ligands sont des atomes, des anions ou des molécules qui jouent le rôle des donneurs d'électrons à l'ion métallique accepteur.

On accorde actuellement une attention de plus en plus grande aux complexes métalliques de ligand à base de Schiff qui connaissent un très large domaine d'application : biologie, médecine, catalyse et l'industrie pharmaceutique [2],...etc.

Le travail que nous avons fait dans ce mémoire consiste à synthétiser et à analyser des complexes hétéro-bimétalliques de quelques métaux de transition du bloc « d », à savoir la triade composée du fer, du cobalt et du nickel, auxquels nous avons ajouté le manganèse.

De ce fait, nous avons subdivisé notre travail en trois chapitres. Un premier chapitre qui est consacré à l'étude de l'état de l'art dans le domaine, ce qui va donner naissance à une partie théorique, qui est un rappel bibliographique sur les ligands type base de Schiff et leur complexes ainsi que les métaux utilisés (Fe, Co, Ni, Mn). Par la suite un deuxième chapitre, dans lequel nous nous étalons sur les réactifs, les solvants et les rappels théoriques sur les méthodes de caractérisations utilisées.

Le troisième chapitre est consacré à la partie expérimentale, il regroupe les synthèses et les caractérisations des différents complexes, ainsi que la discussion des résultats.

Enfin, ce travail est clôturé par une conclusion générale dans laquelle figure l'essentiel des résultats obtenus.

Chapitre I

Généralités sur les complexes métalliques et les ligands

I.1. Introduction

Les bases de Schiff sont des ligands largement exploités en chimie de coordination, et ce revient à la simplicité de leurs préparation et la diversité de leurs applications. Par le biais de la stabilité relative de leurs complexes avec la majorité des métaux de transition, ces ligands présentent des intérêts potentiels très variés pour un grand nombre de domaines interdisciplinaire à savoir la chimie bio inorganique, la catalyse et la magnétochimie [3].

I.2. Définition des ligands

Le mot ligand vient du mot grec ligare (avoir l'intention de se lier). C'est une entité chimique (atome(s) ou molécule(s)) qui entoure un atome métallique, appelé atome centrale d'un complexe. Les ligands sont généralement des donneurs d'électrons, donc des bases [4]. On appelle ligand (ou coordinat) unidenté, un ligand fixé par un seul site de ligation (ou point de fixation) à l'ion métallique. Les ligands possédant deux ou plusieurs atomes donneurs sont susceptibles de former plusieurs liaisons de coordinations, ils sont alors bidentés, tridentés, tétradentés, ... etc.

Les ligands auxquels nous nous sommes intéressés pour la réalisation de notre travail, sont les ligands type base de Schiff, c'est-à-dire contenant des doubles liaisons carbone-azote et pouvant se fixer par le doublet libre de l'azote.

I.3. Les bases de Schiff

Les bases de Schiff portent réellement le nom de leur inventeur Hugo Schiff (1834-1915) qui fut le premier chimiste à synthétiser ce type de composés [5].

Une base de Schiff est définie comme étant le produit résultant de la condensation d'une amine primaire avec une cétone ou aldéhyde [6] qui a lieu généralement en présence d'un catalyseur ou avec la chaleur. Ce sont des solides cristallins 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 (voir schéma 1) [7].

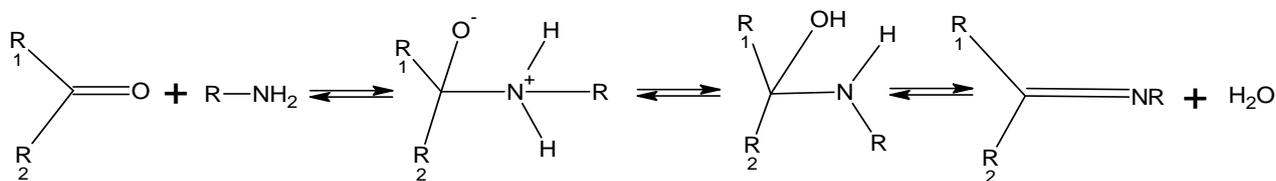


Schéma1 : Réaction générale de la formation d'une base de Schiff [8].

La première étape dans cette réaction est une attaque nucléophile d'atome d'azote d'amine sur le carbone carbonyle, ayant pour résultat un intermédiaire normalement instable de carbinolamine. La réaction peut s'inverser aux produits de départ, or quand on élimine le groupe hydroxyle, le lien de C=N est formé et le produit s'appelle imine. Beaucoup de facteurs affectent la réaction de condensation, aussi bien le pH de la solution que les effets stériques et électroniques du composé carbonyle et de l'amine. Dans les solutions acides, l'amine, protonée, ne peut fonctionner comme nucléophile et la réaction ne peut pas procéder. En outre, dans des conditions très basique la réaction est gênée car les protons ne sont pas disponibles suffisamment pour catalyser l'élimination du groupe hydroxyle du carbonilamine.

I.3.1. Classifications des ligands bases de Schiff

Qu'elles soient aromatiques ou aliphatiques, les bases de Schiff peuvent être classées selon le nombre de sites de coordination contenus dans leurs structures. Ces derniers sont appelés en chimie de coordination les coordinats et ce sont eux qui contribuent à la complexation du métal central, conduisant à des complexes de géométrie et de stœchiométrie différente.

I.3.1.a. Base de Schiff monodentée

C'est une molécule qui possède un seul site de fixation de l'atome métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison. Cette base est illustrée ci-dessous [9] :

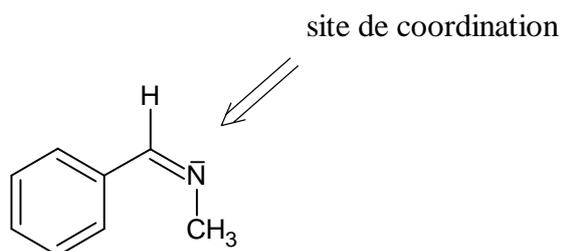


Schéma2 : Exemple d'une base monodentée.

I.3.1.b. Base de Schiff bidentée

Ces bases de Schiff ont deux atomes donneurs, en général : (N, N) et (N, O)

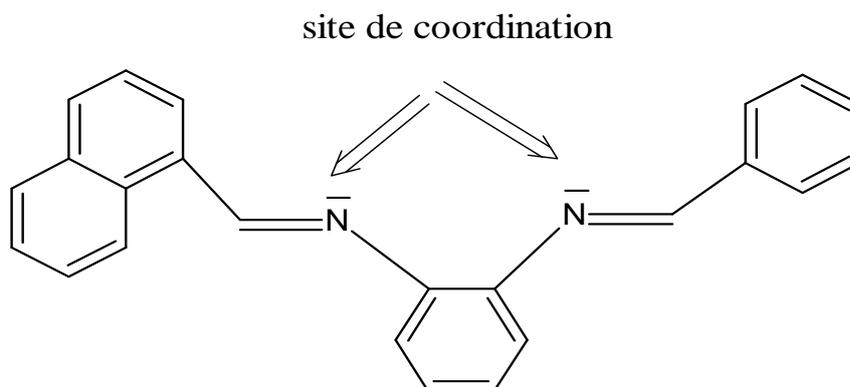


Schéma 3 : Exemple d'une base bidentée [10].

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

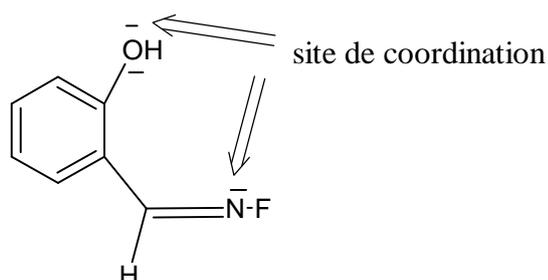


Schéma 4 : Exemple d'une base de Schiff bidentée avec (N, O) donneurs [11].

I.3.1.c. Base de Schiff tridentée

Ce sont des ligands possédant trois sites de coordinations [12].

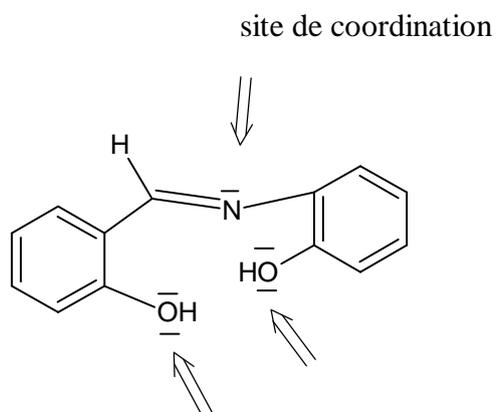


Schéma 5 : Exemple d'une base de Schiff tridentée (O, N, O) donneurs [13].

I.3.1.d. Base de Schiff tétradentée

Les bases de Schiff tétradentées sont des ligands possédant quatre sites de coordinations [12]. Ce sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à coordonner les ions métalliques. Les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisés par leur structure relative [14].

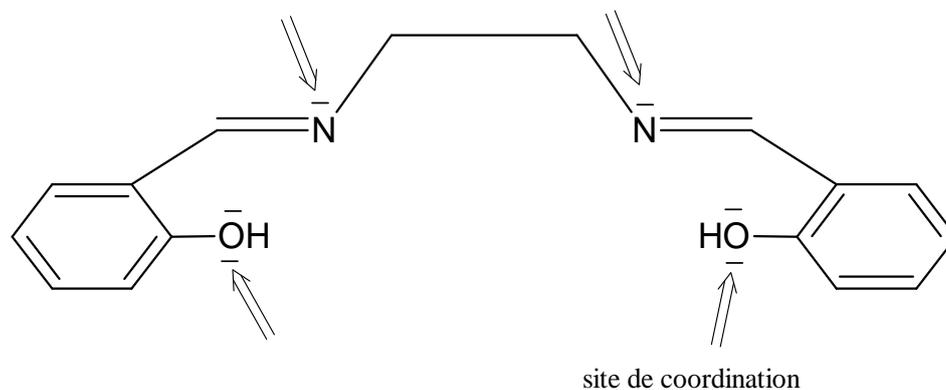


Schéma 6 : Exemple d'une base de Schiff tétradentée [11].

I.3.2. Propriétés des bases de Schiff

Les fréquences de vibration du groupe (C=N) des ligands des bases de Schiff sont incluses entre $1603 - 1680 \text{ cm}^{-1}$ selon la nature des différents substitutions 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 fonctionnel. La coordination avec les ions métalliques conduit fréquemment à un léger déplacement de la bande C=N allant de 10 à 15 cm^{-1} vers les basses fréquences (bathochrome) par rapport à l'état libre.

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} .

L'UV-Visible des composés contenant un chromophore non-conjugué sont caractérisés par des spectres de transition de type $n-\pi^*$ dans l'intervalle $235 - 272 \text{ nm}$. Cependant, la conjugaison avec des groupements alcéniques ou aryliques conduira à des modifications remarquables sur ces spectres et qui sont attribués essentiellement à la prédominance des transitions de type $\pi-\pi^*$ sur $n-\pi^*$ [3-15].

I.3.3. Utilisation des bases de Schiff

Les bases de Schiff sont parmi les composés organiques les plus utilisés, notamment comme pigments et colorants, catalyseurs, intermédiaire en synthèse organique et en tant que stabilisateur [16]. Elles ont montrés un large éventail d'activités biologiques tels que antibactérienne, antifongique, antiprolifératif, des propriétés antivirales et antipyrétiques [16-17], les groupes imines ou azométhines sont présents dans différents composés naturels et synthétiques.

I.4. Les métaux de transitions

Les métaux occupent 90 % de la classification périodique, en raison de certaines propriétés particulières : couleur, magnétisme, conductivité, une grande souplesse et une résistance importante [18].

Ces métaux sont subdivisés dans des classes chimiques différentes, selon leur place dans le tableau périodique (métaux alcalins, métaux alcalino-terreux, métaux de transition, lanthanides etc....) [19].

Il y'a environ 56 éléments de transition, dont l'état atomique possède une couche «d» partiellement remplie. Ces métaux semblent assumer la transition entre les éléments à caractères métalliques très prononcés et les non-métaux, d'où leurs noms de métaux de transition [5].

L'existence de niveaux profonds incomplets leur confère des propriétés voisines telles que :

- Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux du groupe 1 et 2.
- Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques.
- Ils sont presque tous durs, ayant une haute température de fusion et d'ébullition.
- Leurs ions et composés sont colorés dans un ou plusieurs états d'oxydation [17,18].
- Leur oxydation conduit souvent à plusieurs degrés stables et dote les ions de propriétés paramagnétiques [20].

I.4.1 Les métaux du bloc d

- **Nickel** : Le Nickel (Ni) découvert par Axel Fredrik Cronstedt en 1751, est un métal blanc argenté avec un point de fusion de 1455 °C. Le nickel peut exister dans plusieurs états d'oxydation : (-1, 0, +2, +3 et +4). Son état d'oxydation le plus fréquent est +2.

Grâce à sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, il est utilisé pour la fabrication des pièces de monnaie, de bijoux, d'acier inoxydable et même pour faire des batteries. Il est également très utilisé comme catalyseur (telle que l'hydrogénation dans l'industrie de la margarine).

Les complexes à base de nickel ont été utilisés avec succès comme agent antiépileptiques, anticonvulsifs et anti-cancéreux comme le complexe Ni(II)-[6-hydroxychromone-3-carbaldehyde thiosemicarbazone] et son mode de liaison avec l'ADN [21].

- **Le cobalt :** Le Cobalt (Co) a été découvert par Georg Brandt vers 1735. C'est un élément relativement rare, dure de couleur grise argenté, il est exclusivement présent sous deux états d'oxydation (+2 et +3). Le cobalt (II) en s'oxydant forme des complexes très stables. Quand le cobalt est engagé dans un complexe, il acquiert une stabilité particulière. Le plus grand nombre de ses complexes sont diamagnétique, on trouve par exemple : les complexes de sels de cobalt avec le tris-éthylène diamine qui sont caractérisés par une grande stabilité et par leur isométrie optique, on a aussi le complexe tétrabis (arginine) cobalt(III), de formule $[\text{Co}(\text{Arg})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$, isolé sous forme d'une poudre rose [22].

- **Le fer :** C'est l'élément de transition le plus abondant, constituant 4,7% en masse de la croûte terrestre. On ne le trouve pas sous l'état métallique à la surface terrestre. Par contre, on trouve les minerais principaux : Fe_2O_3 et Fe_3O_4 . Le fer pur est un métal blanc argenté, très ductile et malléable, se limite aux degrés d'oxydation (+2 et +3).

Le fer est nécessaire à toute vie humaine et animale, notamment en assurant le transport de l'oxygène et à la formation des globules rouges dans le sang. Il est un constituant essentiel des mitochondries, puisqu'il entre dans la composition de l'hème du cytochrome C [23].

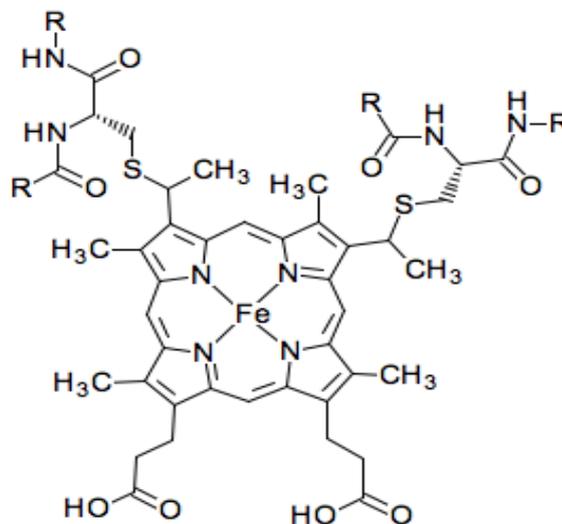


Schéma 7 : structure de cytochrome C.

- **Le manganèse :** le manganèse est un métal blanc dur et friable. Il occupe la 25^{ème} position dans le tableau périodique des éléments. Il est largement répandu dans la croûte terrestre à l'état impur. Ce métal est réactif et brûle rapidement en présence d'oxygène [24]. La chimie du manganèse fait l'objet d'un intérêt particulier dû à son implication dans un nombre de systèmes biologiques, par exemple, la superoxide dismutase et une catalase sensible d'azoture [25].

I.5. Généralités sur les complexes

I.5.1. Définition d'un complexe : Un complexe est une combinaison dans laquelle plusieurs molécules ou ions, saturés en apparence, sont unis les uns aux autres. Un complexe métallique est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules, ou ligands. Cette entité peut être électriquement neutre ou chargée positivement ou négativement. Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands.

- **Liaison de coordination :** La liaison de coordination est une mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons, en provenance d'une orbitale du ligand, avec des orbitales vides du métal. Elles peuvent être de simples interactions électrostatiques ou de véritables liaisons covalentes.

I.5.2. Classification des complexes

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

I.5.2.1. Les complexes hétérobimétalliques

Le mot hétérobimétallique vient du préfixe d'origine grecque hétéro qui signifie différent, du préfixe d'origine latine bi qui signifie deux, et du mot métallique qui indique, bien sûr, la présence de métal. C'est donc un complexe dont la structure renferme deux métaux différents. Les analyses cristallographiques par diffraction des rayons X des premiers complexes synthétisés démontrent que ces complexes hétérobimétalliques ont la structure représentée dans le schéma ci-dessous [26].

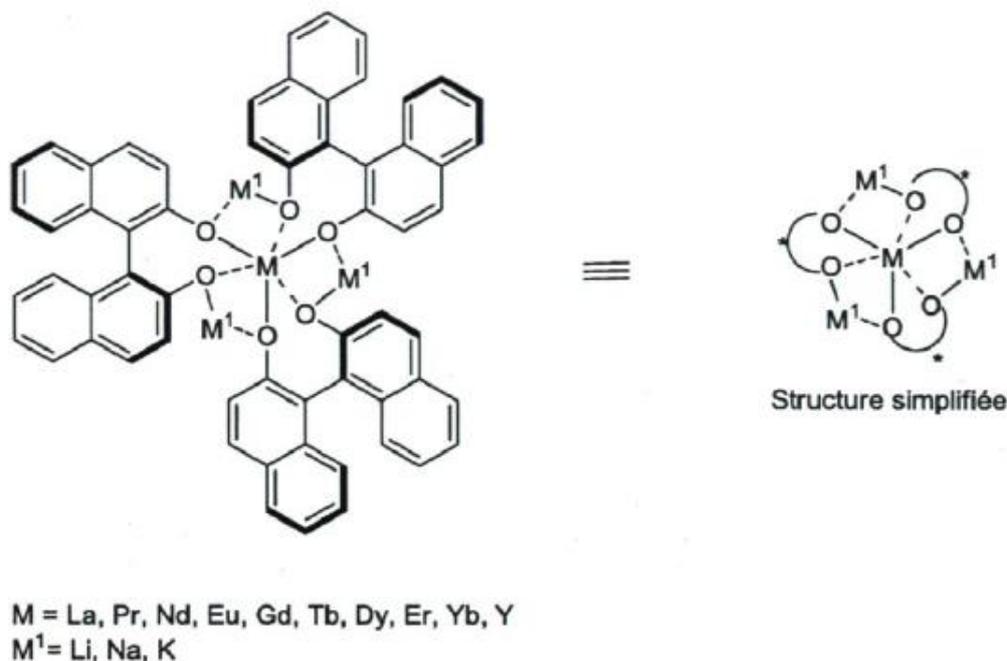


Schéma 8 : Structure des complexes hétérobimétalliques

La terminologie complexe hétérobimétallique a été mentionnée pour la première fois dans les travaux de Kumada et faisait référence au système ligands chiraux de type ferrocénylphosphines avec des métaux de transition utilisés pour la catalyse de diverses réactions. Les complexes hétérobimétalliques, dans le contexte actuel, ont été synthétisés pour la première fois par le groupe de Shibasaki au début des années 90 [27]. L'avantage majeur des complexes hétérobimétalliques est de pouvoir tirer parti, à la fois, de l'acidité de Lewis et de la basicité de Bronsted présentes dans la même molécule. Les deux métaux présents dans ces complexes jouent chacun un rôle qui permet d'améliorer la réactivité des partenaires de la réaction.

Les effets synergétiques de ces deux fonctions dans les complexes hétérobimétalliques ont rendu possible diverses transformations en chimie organique [28]. Certaines de ces transformations se sont avérées très difficiles à réaliser avec des catalyseurs monométalliques acides de Lewis. Depuis, ces résultats ont ouvert la voie à de nombreux travaux avec un vaste champ d'application dans la synthèse de produits biologiquement actifs tel qu'un inhibiteur (GRL-06579A) de la protéase du virus de l'immunodéficience humaine (VIH) [29].

Les complexes hétérobimétalliques sont utilisés pour la catalyse de nombreuses réactions classiques couramment utilisées. La formation énantiosélective de nitroaldols

catalysée par des complexes hétérobimétalliques du (5)-lanthane-lithium-Binol (5-LaLB) a été décrite avec d'excellents résultats en termes de rendements et de sélectivité [26].

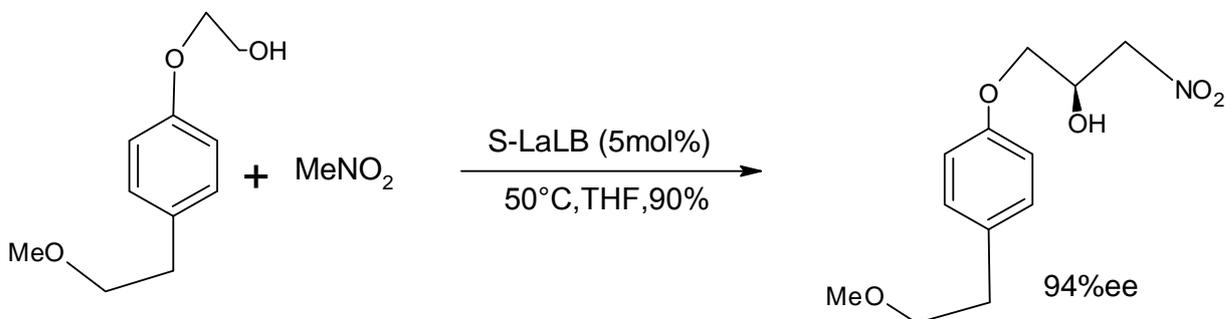


Figure I.5.2.1.b : Réaction de Henry catalysée par le S-LaLB

I.5.3. Application des complexes bases de Schiff

Au cours de ces dernières décennies, les chercheurs ont prêté une grande importance à la synthèse et caractérisation des complexes bases de Schiff, en vue de les appliquer dans différents domaines de la chimie, à savoir, la chimie analytique, la catalyse homogène et hétérogène, l'industrie pharmaceutique, la médecine ainsi que la biologie.

I.5.3.a. En catalyse

Les complexes bases de Schiff sont destinés comme catalyseurs dans divers types de réaction telles les réactions d'oxydation, de réduction, d'époxydation, d'hydrolyse et certaines réactions de décomposition ou de dégradation [30].

Ainsi, des complexes de Co(II) - base de Schiff sont utilisés dans l'époxydation d'oléfine. Certains complexes de cuivre, attachés à des acides aminés, augmentent le taux d'hydrolyse (de 10 à 50 fois) plus que l'ion de cuivre (II) seul.

Le développement de catalyseurs non porphyriniques, modèles du cytochrome P-450, a mis au jour un grand nombre de complexes dérivant des bases de Schiff avec différents métaux de transition, à l'instar du catalyseur Jacobsen. Ces catalyseurs se sont avérés efficaces pour l'oxydation d'alcènes et d'alcanes, en présence d'oxydants comme iodobenzène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}$), l'hypochlorite de sodium (NaClO), le periodate de sodium (NaIO_4), peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) [31-32].

I.5.3.b. En biologie

Les complexes bases de Schiff se trouve avoir diverses caractéristiques qui aboutissent à leur application en biologie, parmi lesquelles, leur application comme antimicrobien ; les complexes bases de Schiff d'acide aminé avec le Co et Fe montrent une activité

bactériostatique vers *B. Sublitis*, *E. Coli* et *S. Aureus* [33]. D'autres applications biologiques peuvent être citées : antifongique, antiviral, antipaludique, antiinflammatoire, antitumeur [34-35].

Cependant, les complexes de Zn(II), Ni(II) et Cu(II) avec les bases de Schiff composés du furfural, semicarbazide et avec la diamine furfuralidene montrent une activité antibactérienne.

I.5.3.c. En polymère

Ils sont utilisés notamment dans la dégradation de résines (gomme) naturelle, comme initiateur d'émulsion polymérique et la copolymérisation des monomères de dienyl et vinyle.

I.5.3.d. En corrosion

Les bases de Schiff sont également impliquées dans la lutte contre la corrosion (inhibiteurs). L'activité d'inhibition est imputée à la fonction azométhine (C=N) et ce par le biais des doublets électronique qui assurent le ralentissement de la vitesse de corrosion. La flexibilité de ces substances et la possibilité de modifier systématiquement leurs structures sont les principales propriétés de choix [33]. La quantification de l'effet inhibiteur de ce genre d'activité se réalise souvent en appliquant les isothermes d'adsorptions.

En fin, les complexes des bases de Schiff sont utilisés comme agent colorant dans les procédés de métallisation, en agroalimentaire et également comme chélatant en chimie minérale [36].

I.5.3.e. En analyse

- En détection électrochimique : Les bases de Schiff ont été utilisées comme supports dans la préparation de capteurs potentiométriques pour la détermination de cations et d'anions (37-38-39). Les complexes de ruthénium (III) base de Schiff ont été utilisés dans la fabrication de capteurs à membrane à base de PVC [40]. Avec une composition de 30% en PVC pour 5% en complexe de ruthénium (III) base de Schiff, ces capteurs affichent un comportement quasi nernstien sur une large gamme de concentrations. Parce qu'ils présentent une forte sélectivité envers les ions chlorure, ces complexes ont été appliqués avec succès pour le dosage des chlorures dans des échantillons de sérum.

Chapitre II

Produits et méthodes de caractérisation

II.1. Introduction

Chaque fois qu'une réaction est effectuée, les produits doivent être isolés, purifiés et identifiés. Au XIX et au début du XX siècles, la détermination de la structure d'une molécule organique était une procédure longue, demandant de l'habilité et de la patience. Au cours des dernières décennies, des avancées remarquables ont été faites en instrumentation chimique. Ce chapitre est consacré à la description des produits chimiques (réactifs et solvants), les techniques spectroscopiques et électrochimiques utilisées pour la synthèse et la caractérisation de nos produits.

II.2. Les réactifs et solvants

II.2.1. les réactifs

Le 5-bromosalicylaldehyde, l'ortho vanilline, et l'ortho-phénylène diamine sont d'origine Aldrich, Fluka. Les sels métalliques ($\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$), ($\text{FeCl}_3, 4\text{H}_2\text{O}$), ($\text{MnCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$), sont des produits Prolabo, Riedel, Labosi et Janssen.

II.2.2. Les solvants

Les solvants éthanol, méthanol, éther, acétonitrile, sont d'origine SIGMA-ALDRICH, BIOCHEM Tous ces produits, d'origine commerciale.

II.3. Techniques spectroscopiques

Pour analyser un produit synthétisé, on dispose des techniques physiques diverses telles que la spectroscopie IR, la spectroscopie UV-Visible. Ces méthodes d'étude physiques des composés organiques mettent en jeu l'interaction d'une onde électromagnétique avec la matière. Selon le domaine d'énergie impliqué, différentes 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.

II.3.1. La spectroscopie Infra rouge

La spectrophotométrie infrarouge est une méthode d'analyse exploitée dans la caractérisation des composés et l'identification des groupements fonctionnels de l'échantillon [41], elle est essentiellement fondée sur le phénomène de l'absorption de l'énergie lumineuse par la matière [42].

Pour obtenir un spectre infrarouge, une petite quantité d'échantillon d'un composé est placé dans un appareil muni d'une source de radiations infrarouges. Le spectrophotomètre émet une radiation qui traverse l'échantillon en balayant automatiquement une gamme de fréquences données, puis il trace un graphique du pourcentage de radiation transmise en fonction des nombres d'onde dans lesquels les radiations absorbées par les molécules apparaissent sous la forme de bandes (courbes orientées vers le bas) dans le spectre.

Les échantillons de ligands et complexes sont préparés dans le bromure de potassium à une concentration d'environ 1% en masse ; le KBr ne présentant aucune bande d'absorption, alors toutes les bandes de vibration enregistrées sont donc propres au composé étudié.

II.3.2. La spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible nous renseigne sur le mode de coordination de l'ion central avec le ligand. Cette méthode est fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Lorsque cette dernière absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur.

Pour enregistrer le spectre UV- Visible d'une substance, on prépare une solution diluée de concentration définie que l'on introduit dans une cuve en verre (ou en quartz pour les longueurs d'ondes inférieures à 350 nm). Le solvant doit être transparent dans la zone de longueurs d'onde choisie. Sa nature doit être relevée, car elle peut avoir une influence sur les caractéristiques du spectre. Dans le spectrophotomètre, l'échantillon est traversé par un faisceau lumineux et un détecteur mesure, pour chaque longueur d'onde, l'intensité avant et après absorption (I_0 et I). Le spectre UV-Visible est constitué par la courbe $\log(I/I_0) = f(\lambda)$, λ étant exprimé en nm. Il se présente sous la forme de larges bandes que l'on caractérise par leurs longueurs d'onde au maximum d'absorption (λ_{\max}) et leurs coefficients d'absorbance (ϵ).

L'absorption est exprimée par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \epsilon c l$$

Avec :

A : absorbance.

I_0 : intensité du faisceau lumineux incident.

I : intensité du faisceau lumineux transmis.

ε : coefficient d'extinction molaire ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

c : concentration de la solution analysée en (mole/litre).

l : Epaisseur de la cuve (1cm).

II.4. Technique électrochimique

II.4.1. La voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une méthode potentiodynamique très utilisée en électrochimie pour l'étude préliminaire des systèmes électrochimiques [43].

On impose, à l'électrode d'un système électrochimique, une tension $E(T)$ et on étudie l'évolution temporelle du courant $I(t)$ qui la traverse. Les courbes de polarisation $I = f(E)$ (ou intensité potentiel) ainsi obtenues nous renseignent sur les processus électrochimique mis en jeu.

En voltammétrie, l'évolution de la tension a pour expression [44] :

$$E = E_i + V_b.t$$

Avec :

E : potentiel de l'électrode indicatrices (volts).

E_i : potentiel initial appliqué à l'électrode.

V_b : la vitesse de balayage en potentiel exprimé en volts/s.

t : Temps (s).

Cette méthode permet de déceler rapidement l'existence de différentes étapes réactionnelles en jouant seulement sur la vitesse de balayage [45]. Ainsi, les caractéristiques des pics et des paliers obtenus fournissent des informations sur la nature des réactions et sur les mécanismes réactionnels.

La voltampérométrie permet également d'apprécier le degré de réversibilité du système redox étudié, en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée d'une substance électroactive.

On peut envisager d'effectuer, immédiatement à la suite d'un balayage de potentiel, un balayage de retour au potentiel initial en inversant le sens de variation de E (en conservant en général la même vitesse de balayage), qui devient :

$$\text{Pour : } 0 < t < t_0 : \quad E = E_i + v t$$

$$\text{Puis à : } t > t_0 : \quad E = E_i + v t_0 - v (t - t_0) = (E_i + 2 v t_0) - v t.$$

Décrivant ainsi un cycle de potentiel (sur l'intervalle $[E_i ; E_{\text{fin}} = 2v t_0]$),

L'allure générale de la courbe voltampérométrique $I = f(E)$ est représentée en figure ci-dessous.

Elle est caractérisée par un pic de courant correspondant à la réduction (respectivement l'oxydation) de l'espèce électroactive.

Les principales grandeurs d'un voltamogramme cyclique sont :

- I_{pa} , I_{pc} : courants de pic anodique et cathodique.
- E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique.
- $E_{pa}/2$, $E_{pc}/2$: sont les potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.

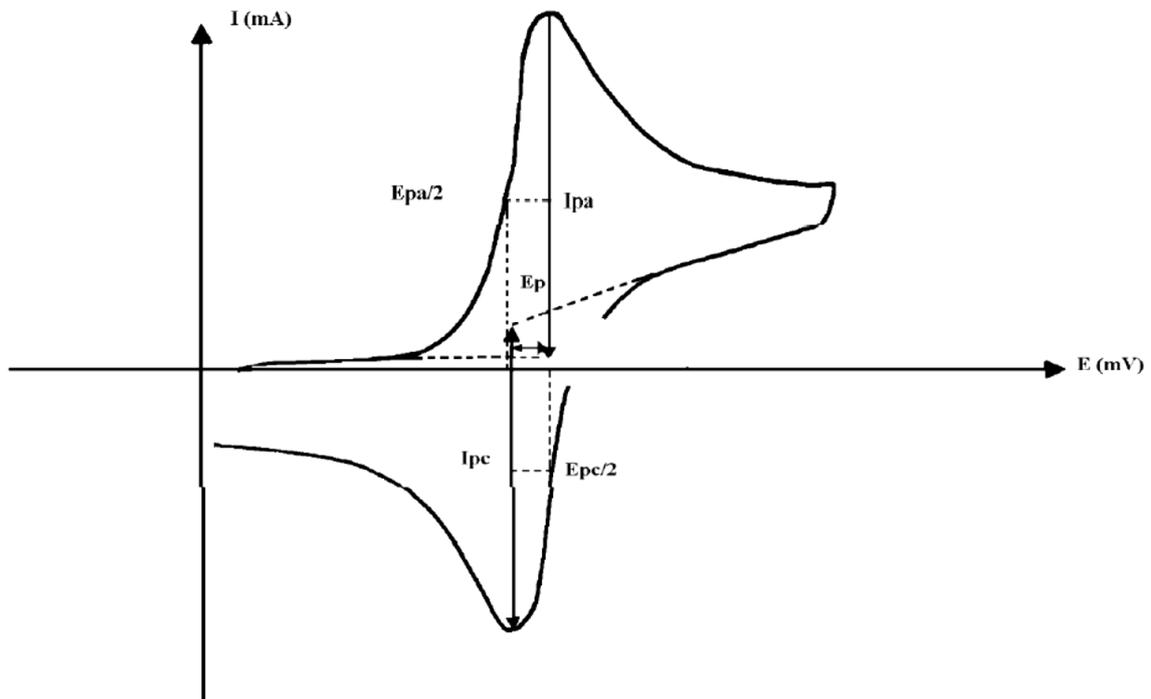


Figure 1 : l'allure générale d'un voltamogramme

II.5. Le point de fusion

Le point de fusion ou la température de fusion d'un corps représente la température à une pression donnée, à laquelle un élément pur ou un composé chimique passe de l'état solide à l'état liquide. La détermination du point de fusion permet de caractériser le composé et ce par comparaison avec les valeurs des points de fusion des bases de données.

Chapitre III

Partie pratique

III. Introduction :

Ce chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation des ligands bases de Schiff ainsi que leurs complexes de métaux de transition en appliquant les techniques spectroscopiques et électrochimiques.

Réaliser la synthèse d'un composé chimique, c'est obtenir ce composé à partir d'autres composés grâce à des réactions chimiques en utilisant des réactifs qui sont les composés de départ nécessaires aux différentes étapes de la synthèse, et on obtient des produits qui sont les composés chimiques synthétisés.

III.1. Synthèse des ligands

III. 1.1. Synthèse du ligand A : 5-Bromosalicylaldehyde, ortho phénylène diamine

Dans un ballon de 250ml surmonté d'un réfrigérant, on dissout 2,01g (10mmole) de 5-Bromosalicylaldehyde dans 30ml d'éthanol absolu. La solution est portée à reflux avec agitation magnétique pendant 15minutes. A l'aide d'une pipette pasteur, on rajoute, goûte à goûte, 0,540g (5mmole) d'ortho phénylène diamine dissout dans 15ml d'éthanol absolu. Une coloration jaune est apparue. La solution est maintenue sous agitation et un chauffage à reflux pendant 2 heures (62°C). On observe un précipité de couleur jaune orange. Après repos et refroidissement, le produit est récupéré par filtration, lavé abondamment à l'éthanol puis dans l'éther éthylique et enfin séché dans un dessiccateur. Le rendement obtenu est de 95.13% avec un point de fusion de 216 C°.

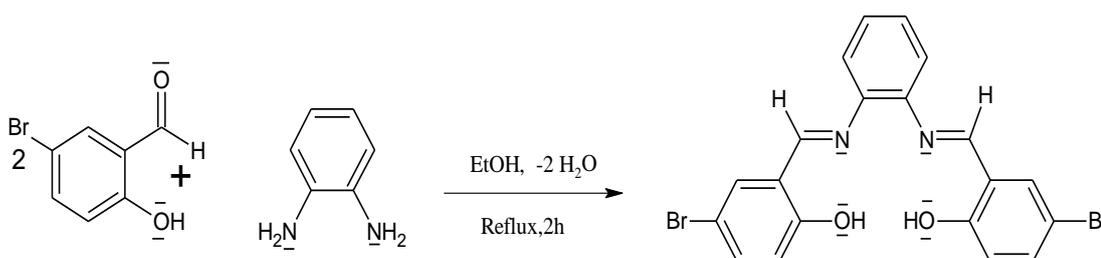


Schéma 10 : la synthèse du ligand A

III.1.2. Synthèse du ligand B : Ortho Vanilline, Ortho-phénylène diamine

Dans un Dans un ballon de 250ml surmonté d'un réfrigérant on dissout 1,521g (10mmole) de l'Ortho Vanilline dans 30ml d'éthanol absolu. La solution est portée à reflux avec agitation magnétique pendant 15minutes. A l'aide d'une pipette pasteur, on rajoute, goûte à goûte, 0,540g (5mmole) d'ortho phénylène diamine dissout dans 15ml d'éthanol absolu. Une coloration rouge brique est apparue. La solution est maintenue sous agitation et un chauffage à

reflux pendant 2 heures (62°C), on a observé un précipité de couleur orange. Après repos et refroidissement, le produit a été filtré puis lavé avec l'éthanol puis l'éther éthylique et enfin séché dans un dessiccateur sous vide. Le rendement obtenu est de 75% avec un point de fusion de 153 C°.

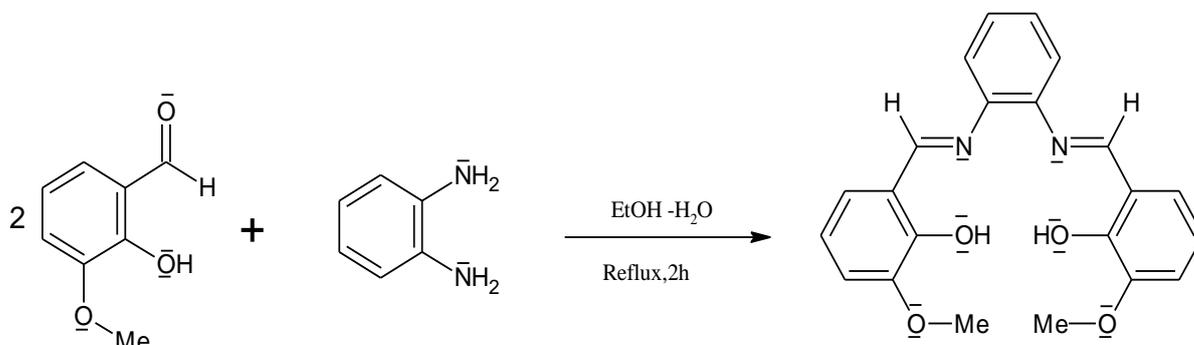


Schéma 11 : la synthèse du ligand B

III.2 Caractérisation

Dans le but de confirmer l'obtention des produits visés par les différentes procédures de synthèse exploités dans ce travail, les produits de synthèses ont fait l'objet d'une étude par spectrophotométries UV-Visible et infra rouge et par voltampérométrie cyclique pour la mise en évidence des propriétés spectrales et électrochimiques des différents composés.

III.2.1 Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible

Le domaine des ultra-violet s'étend en principe de $\lambda = 10$ nm à $\lambda = 400$ nm et le domaine de la lumière visible de $\lambda = 400$ nm à $\lambda = 800$ nm. Cependant, dans notre caractérisation nous avons limité à $\lambda > 300$ nm en raison de l'opacité de l'air pour les longueurs d'onde inférieures à 300nm. Les spectres UV en solution ont été enregistrés par un spectromètre UV de type SHIMADZU UV-1800 à double faisceau. Les cuves sont en verre et le solvant utilisé est le méthanol.

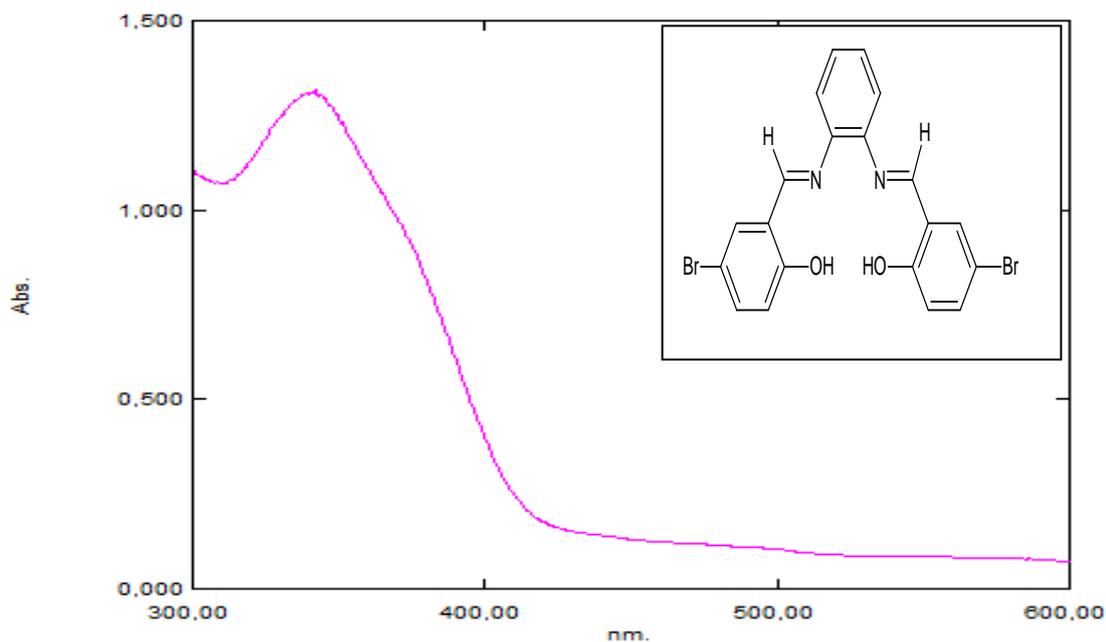


Figure 13 : Spectre UV-Visible de ligand A dans méthanol (10^{-4} M).

Le spectre UV-Visible de ligand A (figure 13) est enregistré dans le domaine (300-600 nm) en milieu méthanol (CH_3OH). Ainsi, le spectre obtenu est représenté ci-dessus et il exhibe une bande d'absorption vers 341 nm ($\epsilon = 13,08.10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) qui est attribué à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et ou $n \rightarrow \pi^*$ du groupe (C=C) et ou (C=N). L'épaule observé vers 360 nm est attribuable au transfert de charge intermoléculaire, du aux interactions entre les liaisons hydrogènes intermoléculaires et le doublet de l'azote iminique. Ce résultat est en accord avec ceux trouvé dans la littérature pour les complexes analogues [46-47].

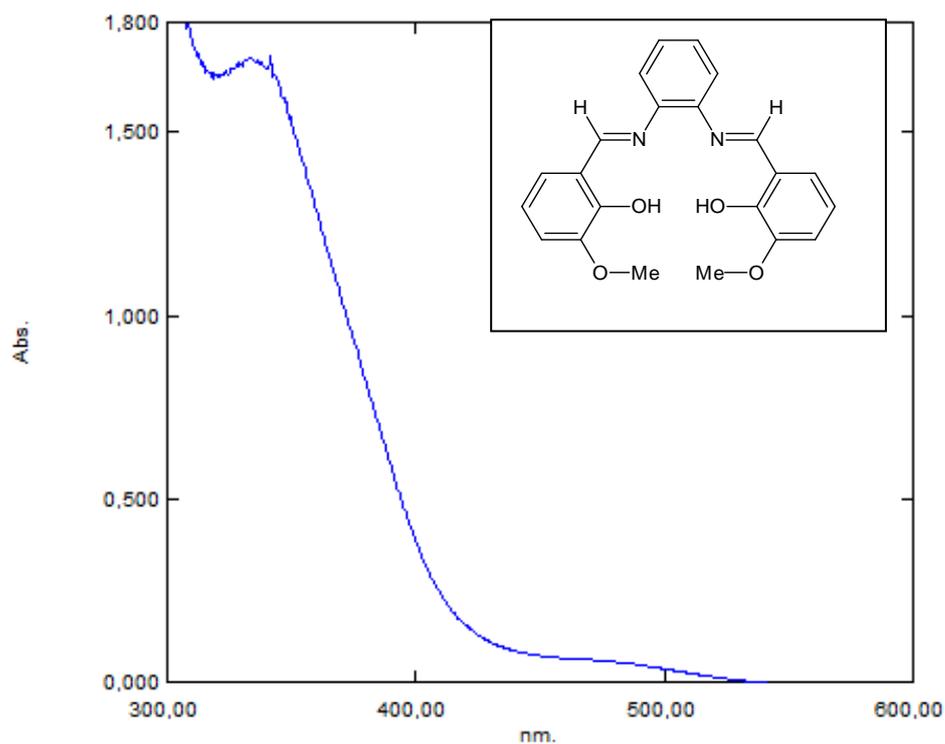


Figure 14 : Spectre UV-Visible de ligand B dans méthanol ($1,6 \cdot 10^{-4}$ M).

Le spectre UV-Visible de ligand B (figure14) laisse apparaitre une bande d'absorption dans le domaine ultra-violet vers 334nm ($10,56 \cdot 10^3$ l.mol⁻¹.cm⁻¹) due à la transition $\pi-\pi^*$ et/ou $n-\pi^*$ du groupe azomethine (C=N) et/ou (C=C).

III.2.2 caractérisation par la spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre *SHIMADZU* FTIR-8400S (4000-400cm⁻¹) de l'Université de Sétif sur des pastilles en bromure de potassium.

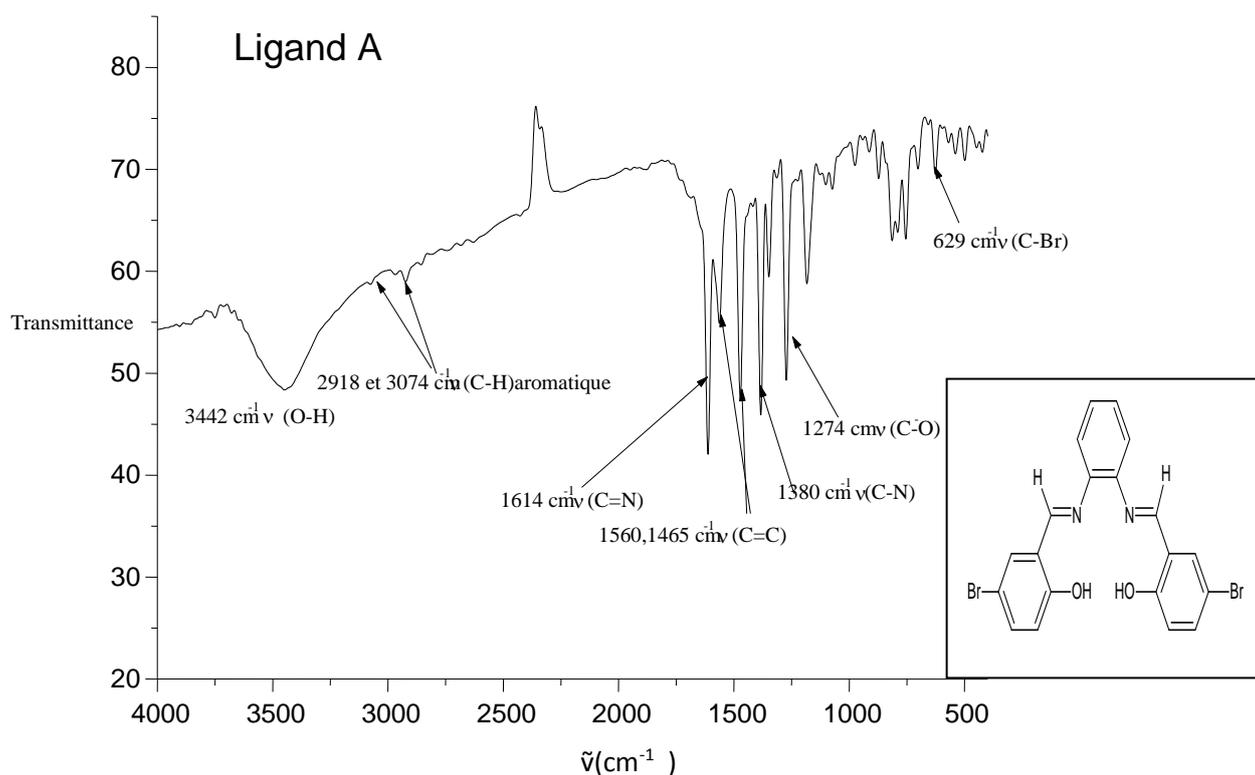


Figure 15 : Spectre IR du ligand A

Le spectre IR du ligand A (figure 15) enregistré en milieu solide sur pastille de KBr est en accord avec la structure proposée. L'absence du groupement NH_2 est très significative prouvant que l'addition s'est passée sur deux sites carbonyles de deux molécules de 5Br-salicylaldehyde et par conséquent la molécule est symétrique.

Il présente une bande d'absorption large aux alentours de 3442 cm^{-1} correspondant au groupement phénolique (OH) [48], Par rapport à la valeur théorique (3400 cm^{-1}), ce léger déplacement pourrait être attribué à la présence du brome. On remarque que la bande de vibration du groupement azométhine (C=N) à 1614 cm^{-1} est en accord parfait avec la littérature [49].

Les autres absorptions à $3074 \text{ et } 2918 \text{ cm}^{-1}$, 1380 cm^{-1} et 1274 cm^{-1} sont assignées respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons (CH) aromatique [50], (C-N) et (C-O) [51].

Les bandes de vibrations de déformation hors du plan des liaisons C-H aromatiques apparaissent dans la région $948\text{-}690 \text{ cm}^{-1}$ [50].

La totalité des bandes de vibration de ce composé sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 01 : Bandes de vibrations caractéristiques du ligand A.

Groupements fonctionnels	Bandes d'absorption $\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Intensité
OH	3442	Large
C-H aromatique	2918 et 3074	faible
C=N	1614	Forte
C=C	1560	Moyenne
C-N	1380	Forte
C-O	1274	Forte
C-Br	629	faible

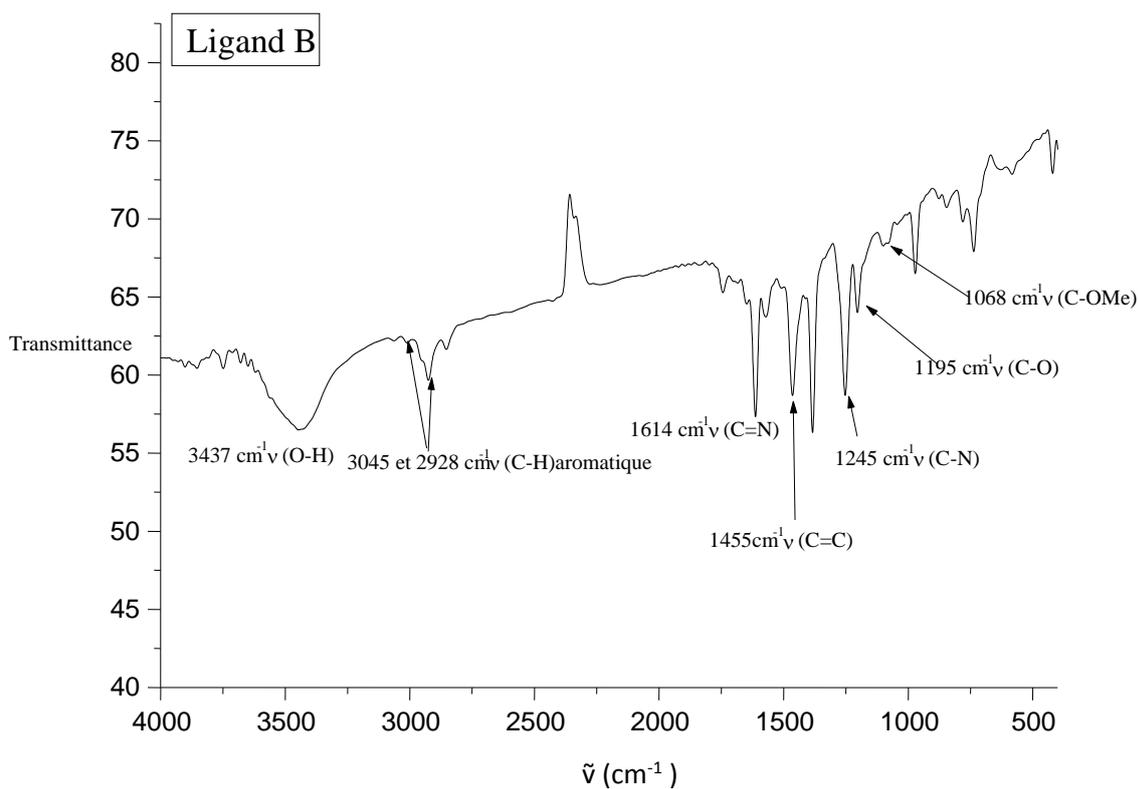


Figure 16 : Spectre IR du ligand B.

Le spectre infrarouge représenté sur la figure ci-dessus (figure 16) montre la présence d'une bande large aux alentours de 3437cm^{-1} correspondante au groupement phénolique(OH) [48].

Des absorptions à 2928 et 2851 cm^{-1} attribuées au (C-H) aromatique et une bande à 1455 cm^{-1} qui est assignée au (C=C). L'absorption de la fonction imine (C=N) est persistante aux alentours de 1614 cm^{-1} . La fonction amine (C-N) est présente aux alentours de 1245 cm^{-1} [53].

Toutes les bandes de vibration de ce composé sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 02 : Bandes d'absorption caractéristiques du ligand B

Groupements fonctionnels	Bandes d'absorption (cm^{-1})	Intensité
OH	3328-3551	Large
C-H aromatique	3045 et 2928	faible
C=N	1614	Forte
C=C	1455	moyenne
C-N	1245	Forte
C-O	1195	Moyenne
C-OMe	1068	Moyenne

III.2.3. Caractérisation par voltamétrie cyclique

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un *VoltaLab* modèle PGZ 100 *All in one*. Les mesures voltampérométrique ont été effectuées dans une solution électrolytique (le Perchlorate de Tetra Ethyl Ammonium (TEAP) / acétonitrile (5.10^{-3} M), avec une vitesse de 50 mV/s . Un montage à trois électrodes a été utilisé : une électrode de carbone vitreux ($\varnothing 3\text{ mm}$) comme électrode de travail, une électrode de référence de calomel saturé (ECS) et une contre électrode de platine.

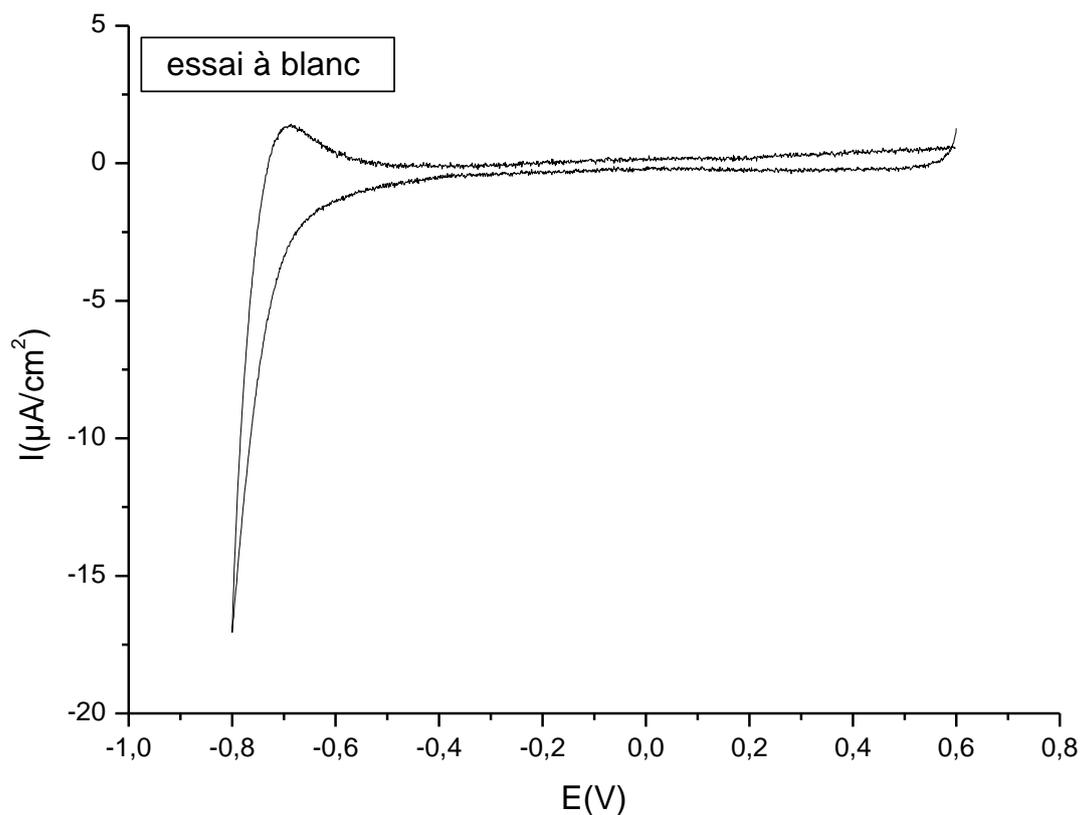


Figure 17 : Voltamogramme de la solution électrolytique (Acétonitrile ($5 \cdot 10^{-3}$ M) et sel support ETAP) $v = 50$ mV/s, électrode de travail : Carbone vitreux, entre 0,6 et -0,8 V/ECS.

Interprétation :

Avant de commencer l'analyse de nos produits par voltamétrie cyclique, nous avons tracé la courbe $i=f(E)$ pour le solvant et l'électrolyte seuls. Cette étape est nécessaire afin de déterminer le domaine d'électroactivité de la solution électrolytique et de s'assurer que cette dernière ne présente aucune activité électrochimie pouvant interférer avec nos produits.

Le Voltamogramme d'oxydoréduction de la solution Acétonitrile et le sel support TEAP dans le domaine de balayage allant de 0,6 à -0,8 V/ECS, avec une vitesse de balayage de 50 mV/s montre un système irréversible vers -0,8 V. Ce système, composé de deux pics (cathodique et anodique) est dû à la réduction et à l'oxydation de l'oxygène de l'air dissout dans la solution.

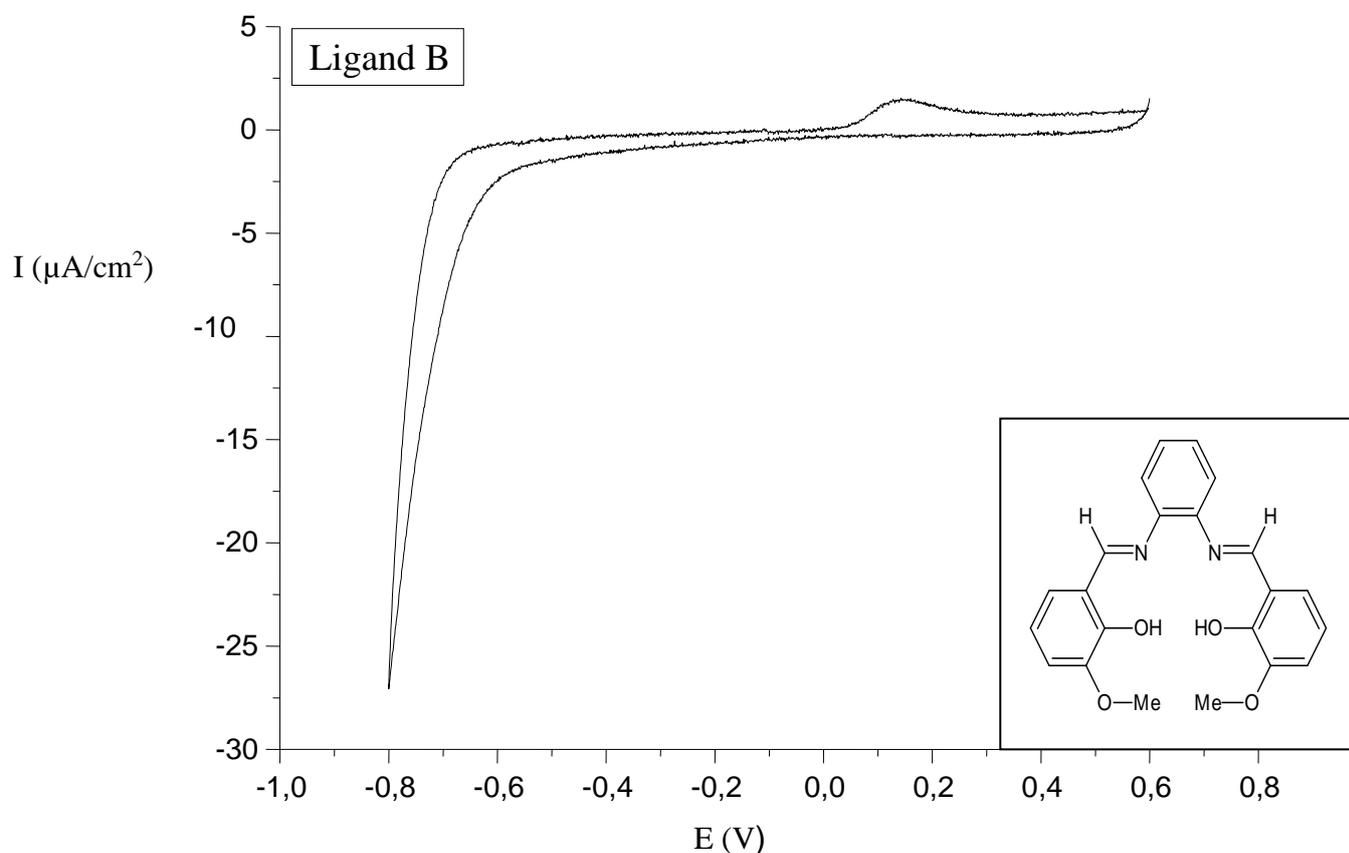


Figure 18 : Voltammogramme du ligand B enregistré en milieu (acétonitrile 5.10^{-3} M) $v = 50$ mV/s, électrode de travail : Carbone vitreux, entre 0,6 et -0,8 V/ECS.

Interprétation :

Le Voltammogramme du ligand B (figure 18) dans le domaine de balayage allant de 0,6 à -0,8 V/ECS, tracé avec une vitesse de balayage de 50 mV/s présente, en plus du pic de réduction de l'oxygène, un pic anodique situé à (0,144 V/ECS et $I=0,69 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) qui est dû à l'oxydation électrochimique du ligand, cette vague correspond à un transfert monoélectronique [54-55]. Ce système est irréversible car aucun pic cathodique n'est observé.

Nous pensons que cette oxydation intervient suite à la perte d'un électron du doublet électronique libre de l'atome d'azote iminique ou de l'atome d'oxygène phénolique (voir figure 19). La perte de la réversibilité de ce système peut être expliquée par une évolution du radical

cation après sa formation. En effet, cette entité peut se lier avec un autre radical cation et donner un composé non réductible.

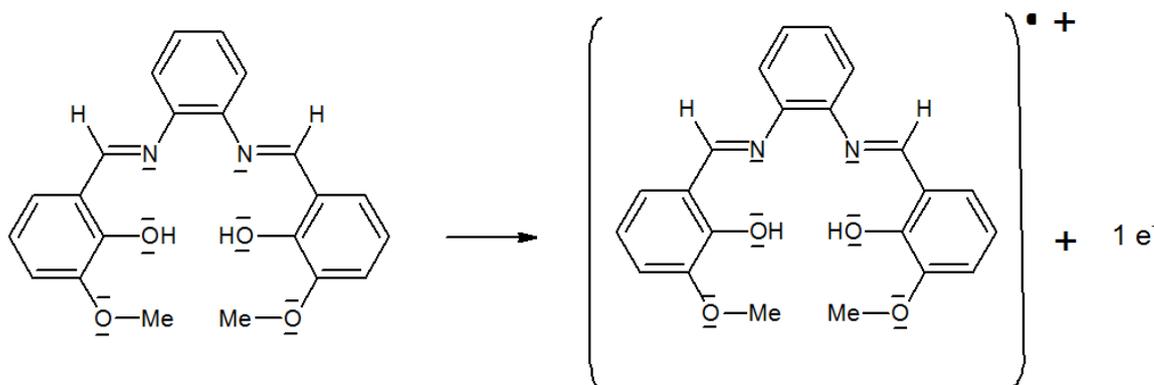


Figure 19 : Oxydation électrochimique du ligand B

III.3. Synthèse des complexes de ligand A

La synthèse des différents complexes a été effectuée selon le protocole opératoire décrit dans la littérature [56].

- **Synthèse du complexe [Ligand A-Co-Mn]**

Dans un ballon Bicol, on met 0,474g (1mmole) de ligand A, dissout dans 15ml de méthanol absolu. Après 15min d'agitation, on rajoute, goutte à goutte, un mélange de 0,2379g (1mmole) de chlorure de cobalt (II) et 0,197g (1mmole) de chlorure de manganèse (II) dissous dans 20ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé pendant 2 heures à une température de 50°C. Un précipité de couleur marron s'est formé et a été ensuite récupéré par filtration, lavé deux à trois fois à l'éther absolu, puis séché dans un dessiccateur sous vide. Le point de fusion est de 400 C°.

- **Synthèse du complexe [ligand A- Co -Ni]**

Dans un ballon Bicol, on met 0,474g (1mmole) de ligand A dissous dans 15ml de méthanol absolu. Après 15min d'agitation, on rajoute, goutte à goutte, un mélange de 0,2379g (1mmole) de chlorure cobalt (II) hydraté et 0,2377 (1mmole) de chlorure Nickel (II) hydraté dissous dans 20ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé pendant 2 heures à une température de 50°C. Un précipité de couleur marron Foncé s'est formé et a été ensuite récupéré par filtration, lavé deux à trois fois à l'éther absolu, puis séché dans un dessiccateur sous vide. Le point de fusion est de 370 C°.

- **Synthèse du complexe [Ligand A-Fe-Mn]**

Dans un ballon Bicol, on met 0,474g (1mmole) de ligand A dissous dans 15ml de méthanol absolu. Après 15min d'agitation, on rajoute, goutte à goutte, un mélange de 0,162g (1mmole) de chlorure fer (III) et 0,197 (1mmole) de chlorure manganèse (II) dissous dans 20ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé pendant 2 heures à une température de 50°C. Un précipité de couleur noir s'est formé et a été ensuite récupéré par filtration, lavé deux à trois fois à l'éther absolu, puis séché dans un dessiccateur sous vide. Le point de fusion est >400 C°.

- **Synthèse du complexe [Ligand A-Ni-Fe]**

Dans un ballon Bicol, on met 0,474g (1mmole) de ligand A dissous dans 15ml de méthanol absolu. Après 15min d'agitation, on rajoute, goutte à goutte, un mélange de 0,162g (1mmole) de chlorure fer (III) et 0,2377g (1mmole) de chlorure Nickel (II) dissous dans 20ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé pendant 2 heures à une température de 50°C. Un précipité de couleur marron s'est formé et a été ensuite récupéré par filtration, lavé deux à trois fois à l'éther absolu, puis séché dans un dessiccateur sous vide. Le point de fusion est >400 (C°).

- **Synthèse du complexe [Ligand A-Co-Fe]**

Dans un ballon Bicol, on met 0,474g (1mmole) de ligand A dissous dans 15ml de méthanol absolu. Après 15min d'agitation, on rajoute goutte à goutte du mélange de 0,2379g (1mmole) de chlorure de cobalt (II) et 0,1627g (1mmole) de chlorure de fer (III) dissous dans 20ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé pendant 2 heures à une température de 50°C. Un précipité de couleur marron s'est formé et a été ensuite récupéré par filtration, lavé deux à trois fois à l'éther absolu, puis séché dans un dessiccateur sous vide. Le point de fusion est de 383 C°.

III.3.1 Caractérisation

III.3.1.1 Caractérisation par la spectroscopie ultraviolet-visible

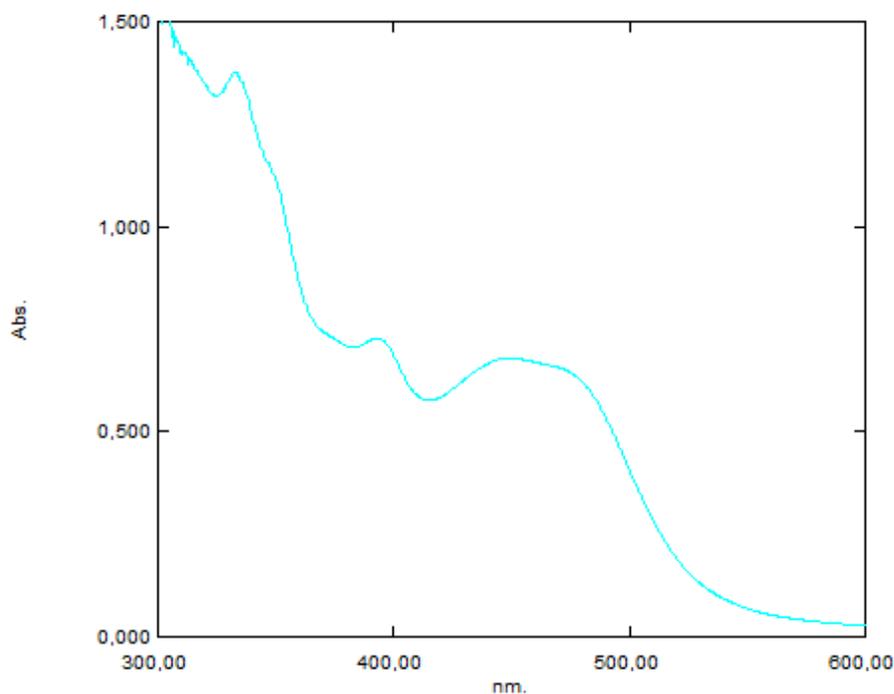


Figure 20 : Spectre UV du complexe A-Co-Mn dans méthanol ($4,9 \cdot 10^{-5} \text{M}$).

Le spectre électronique du complexe A-Co-Mn (figure 20) laisse apparaître trois bandes d'absorption dans le domaine ultra-violet et visible, vers 334 nm ($27,91 \cdot 10^3 \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) due à la transition $\pi-\pi^*$, Ce qu'on peut dire à partir de cette valeur c'est que lorsqu'on passe du ligand au complexe, il y a un déplacement des bandes vers des énergies plus grandes (effet hypsochrome). Une bande vers 393nm ($14,85 \cdot 10^3 \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) attribué au transfert de charge métal-ligand [57-58], on voit aussi une autre bande large vers 495,5nm ($13,87 \cdot 10^3 \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) due à la transition $d \rightarrow d$ [57].

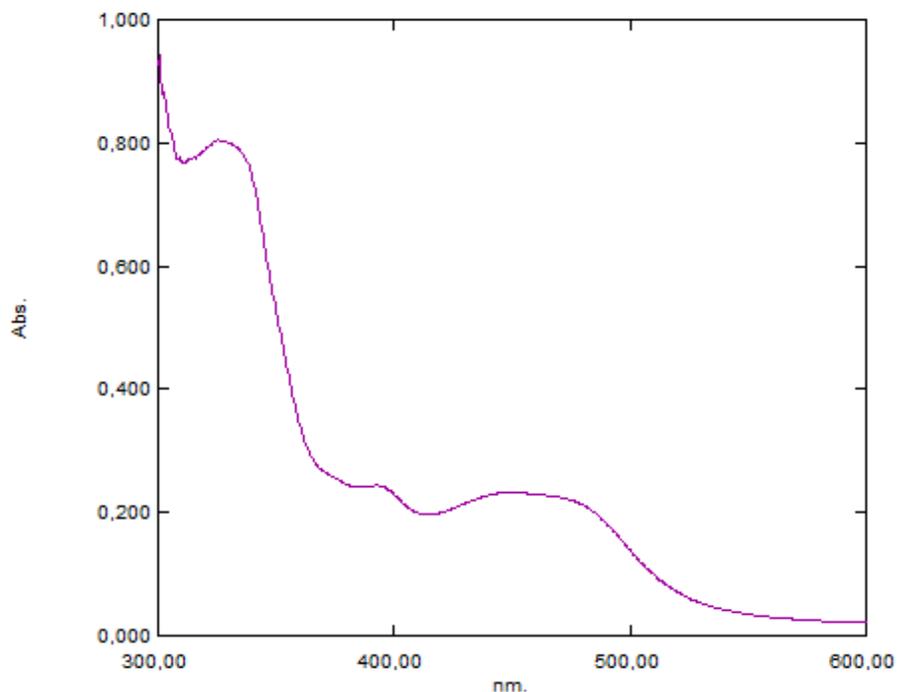


Figure 21 : Spectre UV-Visible du complexe A-Co-Ni dans méthanol (10^{-4} M)

Le spectre d'absorption du complexe A-Co-Ni (figure21) montre trois bandes dans le domaine UV-Visible, vers 328 nm avec ($\epsilon = 8040 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, vers 392nm avec ($2440 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) attribué aux transferts de charge métal-ligand [57-58] et une autre bande vers 449,5 nm ($\epsilon = 2330 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) attribué à la transition $d \rightarrow d$ [57].

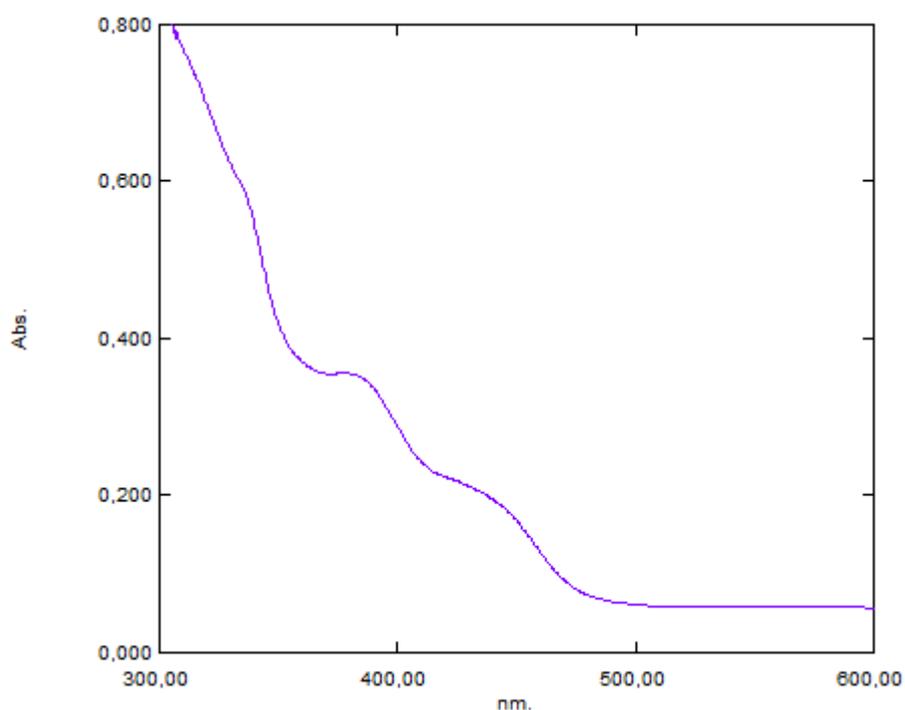


Figure 22 : Spectre UV-Visible du complexe A-Fe-Mn dans méthanol (10^{-4} M)

Le spectre UV-Visible du complexe A-Fe-Mn (figure 22) laisse apparaître un épaulement vers 337nm avec ($\epsilon = 1890 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, et deux bandes une vers 378,5nm avec ($3560 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) due au transfert de charge métal-ligand, et une autre bande vers 443 nm ($\epsilon = 5770 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) attribué à la transition $d \rightarrow d$.

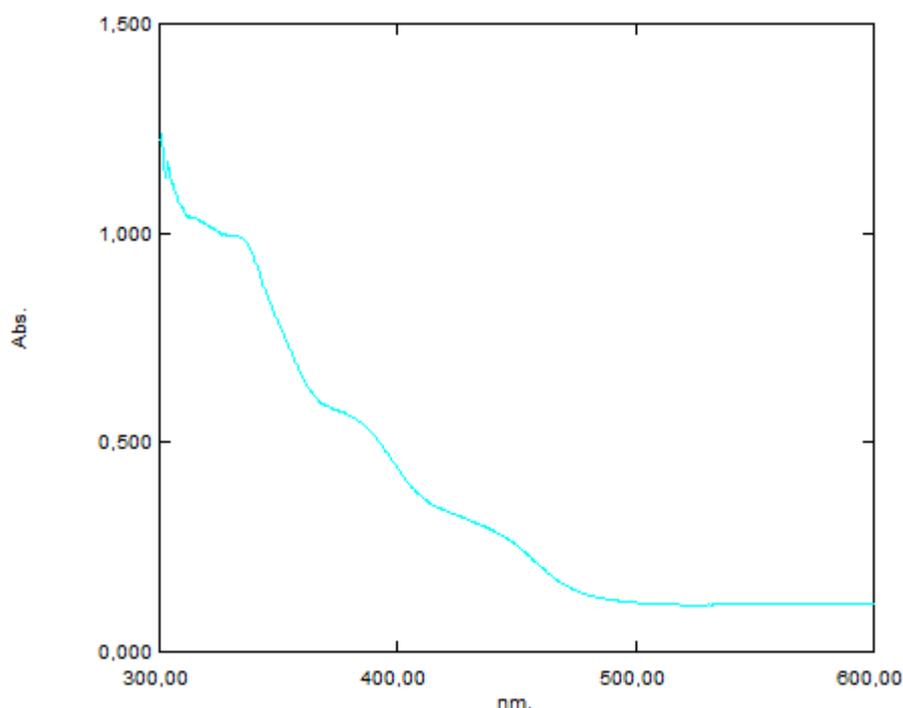


Figure 23 : Spectre UV-Visible du complexe A-Ni-Fe dans méthanol (10^{-4} M)

Le spectre UV-Visible du complexe A-Ni-Fe est enregistré dans le domaine (300-600) nm. Ainsi, le spectre obtenu est représenté à la figure (23) et il exhibe trois bandes d'absorption vers 341 nm ($332 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, vers 379,5nm ($379,5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) attribuée au transfert de charge métal-ligand et une autre bande à 441,5nm ($3550 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) due à la transition $d \rightarrow d$.

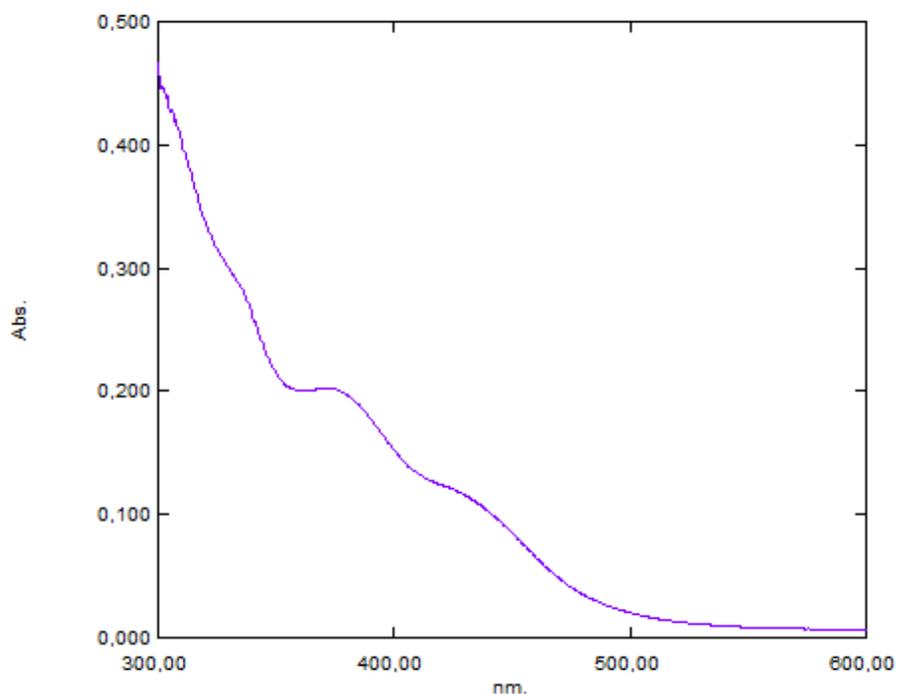


Figure 24 : Spectre UV-Visible du complexe A-Co-Fe dans méthanol ($10^{-4}M$).

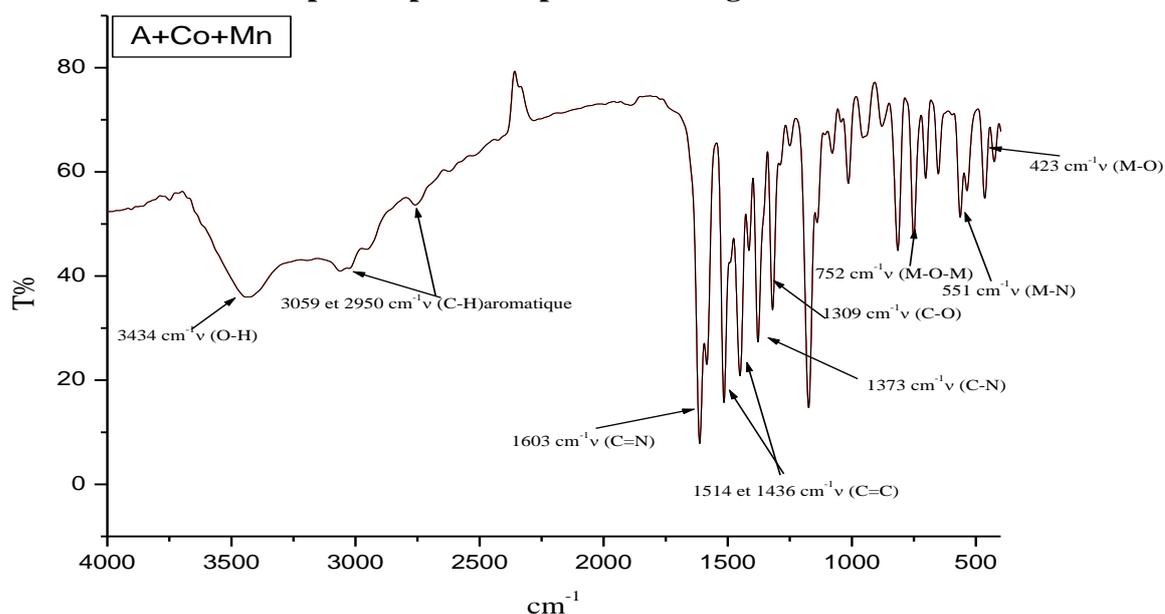
Le spectre UV-Visible du complexe A-Co-Fe montre trois bandes dans le domaine UV-Visible, vers 335,5nm avec ($\epsilon = 2830l.mol^{-1}.cm^{-1}$) attribué à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, vers 370nm avec ($2020l.mol^{-1}.cm^{-1}$) due au transfert de charge métal-ligand et une autre bande vers 436 nm ($\epsilon = 1080l .mol^{-1}.cm^{-1}$) attribuée à la transition $d \rightarrow d$.

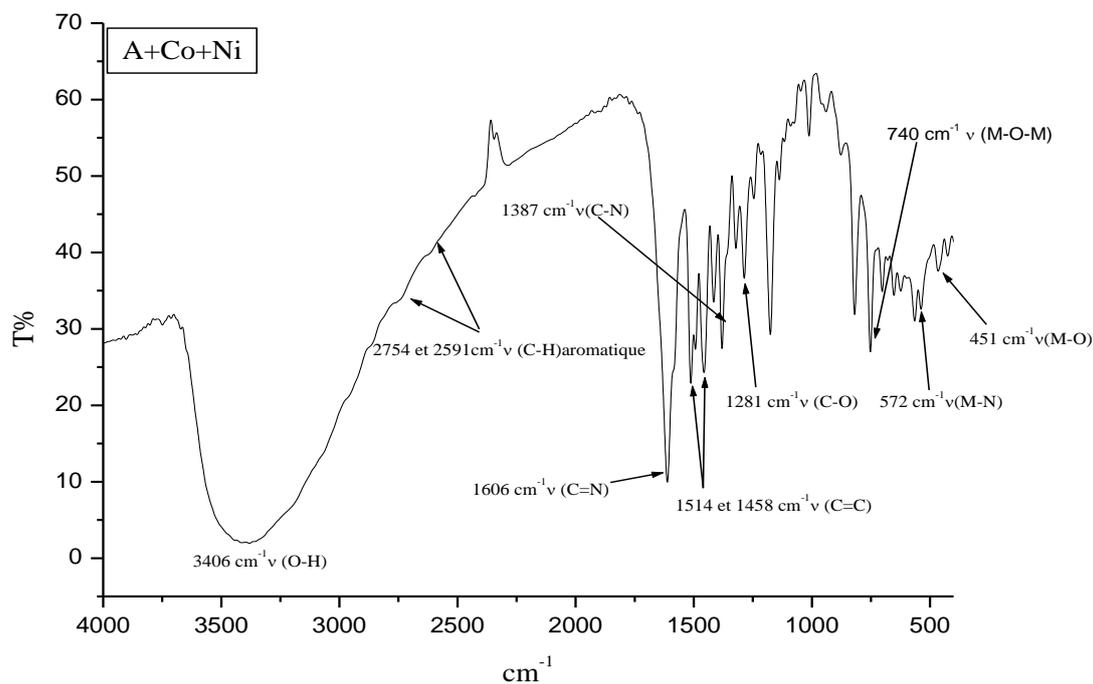
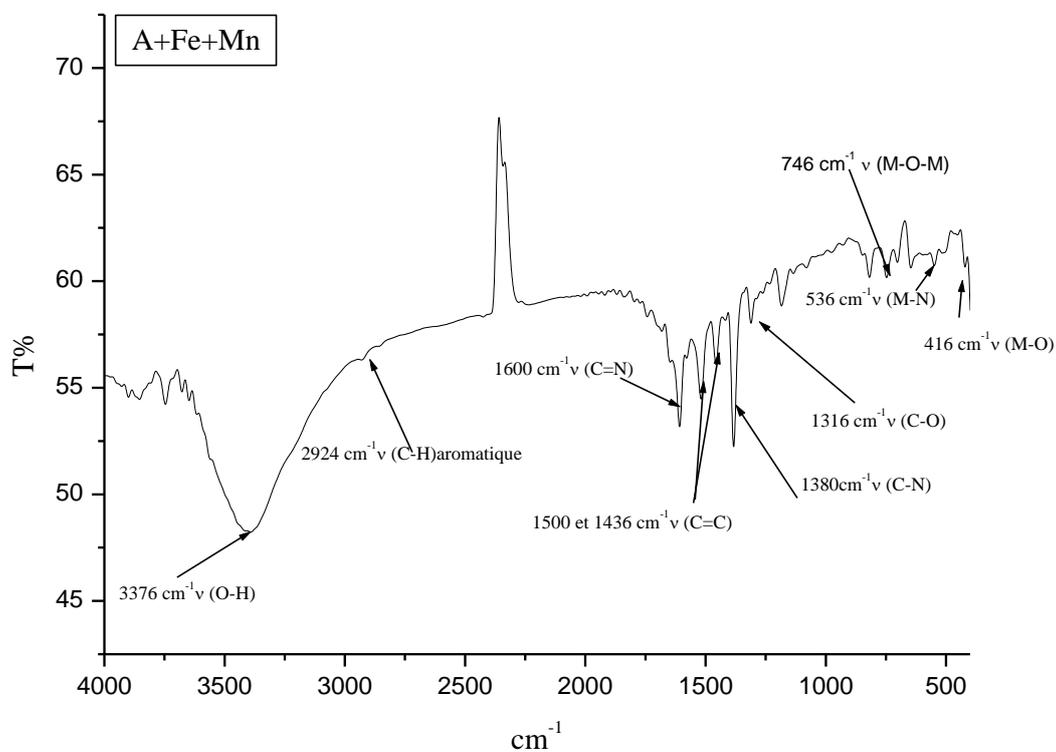
La totalité des bandes d'absorption sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 03 : Bandes d'absorption UV-Visible du ligand A et ces complexes.

Composés	Longueur d'onde (nm)	Coefficient d'absorption ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	Transitions
Ligand A	341	13080	$\pi \rightarrow \pi^*$
A-Co-Mn	334	$27,918 \cdot 10^3$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	393	$14,857 \cdot 10^3$	(TC) transfert de charge
	495.5	$13,877 \cdot 10^3$	d→d (large)
A-Co-Ni	328	8040	$\pi \rightarrow \pi^*$
	392	2440	(TC) transfert de charge
	449.5	2330	d→d
A-Fe-Mn	337	1890	$\pi \rightarrow \pi^*$
	378.5	3560	(TC) transfert de charge
	443	5770	d→d
A-Ni-Fe	332	6010	$\pi \rightarrow \pi^*$
	379.5	1930	(TC) transfert de charge
	441.5	3550	d→d
A-Co-Fe	335.5	2830	$\pi \rightarrow \pi^*$
	370	2020	(TC) transfert de charge
	436	1080	d→d

III.3.1.2. Caractérisation par la spectroscopie Infra Rouge

**Figure 25** : Spectre IR du complexe A-Co-Mn.

**Figure 26 :** Spectre IR du complexe A-Co-Ni.**Figure 27 :** Spectre IR du complexe A-Fe-Mn.

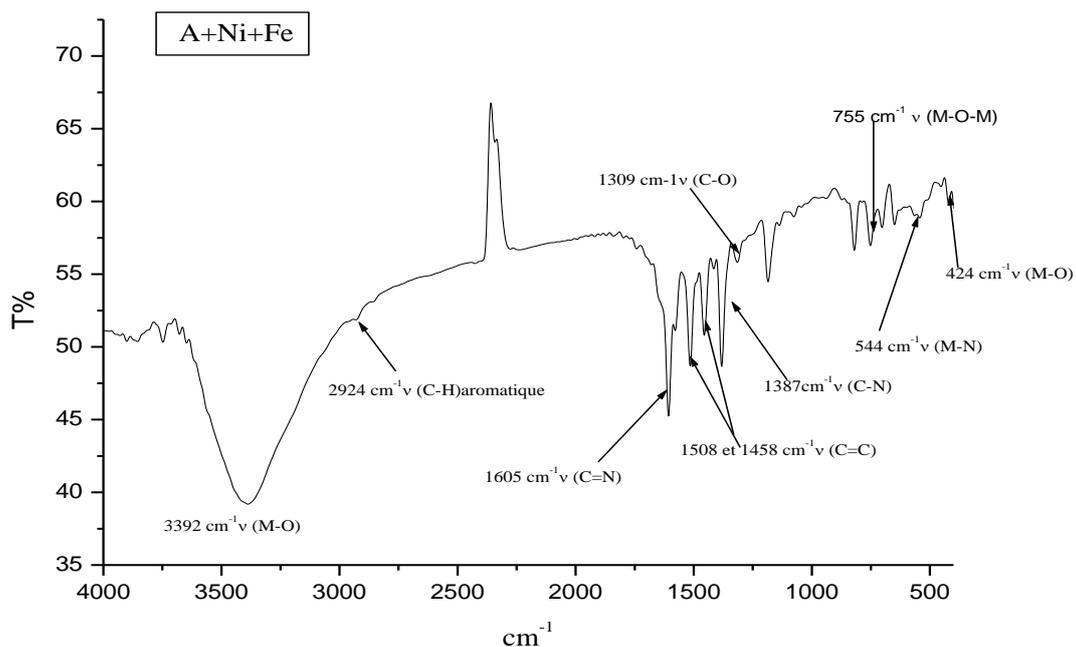


Figure 28 : Spectre IR du complexe A-Ni-Fe.

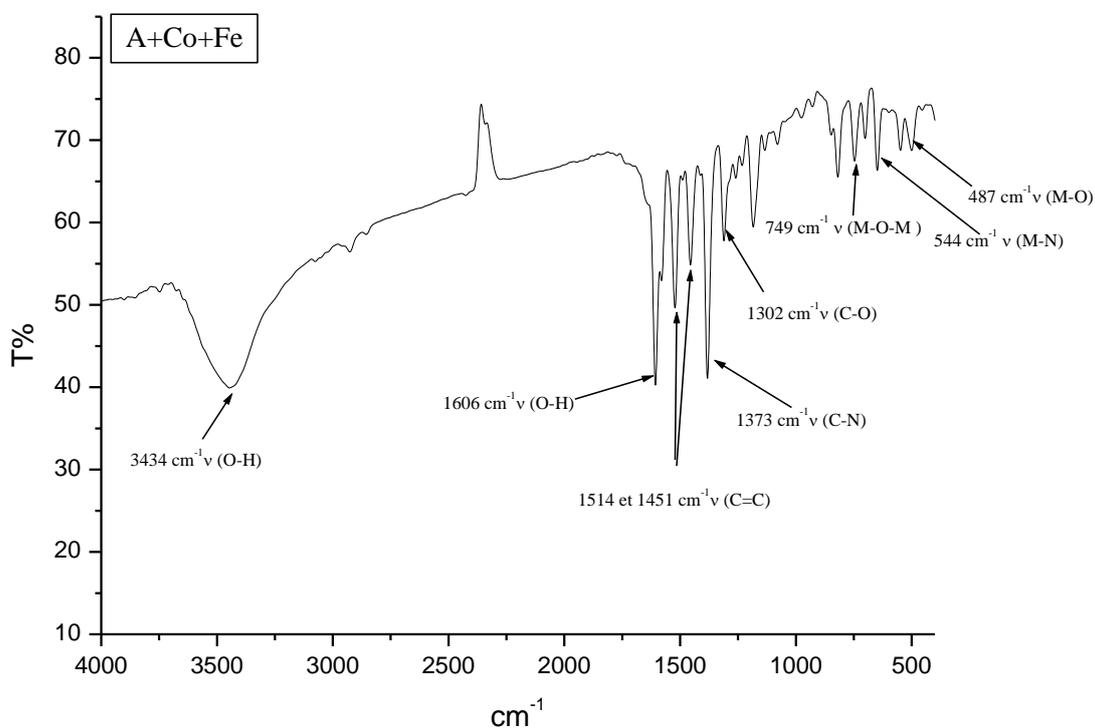


Figure 29 : Spectre IR du complexe A-Co-Fe.

Interprétation :

Les spectres IR des complexes ont été interprétés par comparaison avec celui du ligand, afin de repérer les changements qui ont eu lieu après complexation, et de pouvoir déterminer les sites de coordinations.

Des bandes larges sont observées à (3434cm^{-1} pour A-Co-Mn, 3406cm^{-1} pour A-Co-Ni, 3376cm^{-1} pour A-Fe-Mn, 3392cm^{-1} pour A-Ni-Fe et 3434cm^{-1} pour A-Co-Fe) indiquant la présence du groupement fonctionnel (OH) Le groupement O-H peut être due à la présence de molécules d'eau d'hydratation ou de coordination [59-60].

Nous remarquons aussi le déplacement de la bande relative à la liaison(C=N) vers 1600cm^{-1} pour tous les complexes, cette valeur à diminuer de quelque cm^{-1} par rapport à son ligand, ce qui montre bien le déplacement bathochrome de ces bandes démontrant la présence du métal [61], cela est confirmé par l'apparition de nouvelle bandes vers les faibles nombres d'onde (551cm^{-1} pour A-Co-Mn, 572cm^{-1} pour A-Ni-Co, 536cm^{-1} pour A-Fe-Mn, 544cm^{-1} pour A-Ni-Fe et A-Co-Fe) due à la liaison (M-N) [62].

Une bande de vibration d'élongation de (C-O) phénolique a été observée à 1274cm^{-1} dans le ligand libre. Dans le complexe, cette bande apparaît à des grands nombres d'ondes vers 1300cm^{-1} (effet hypsochrome) confirmant la participation du groupe phénolique dans la formation du complexe [63-64], ceci est confirmé par l'apparition des nouvelle bandes (423cm^{-1} pour A-Co-Mn, 451cm^{-1} pour A-Co-Ni, 416cm^{-1} pour A-Fe-Mn, 424cm^{-1} pour A-Ni-Fe, 487cm^{-1} pour A-Co-Fe) due à la liaison M-O [62].

Une bande (M-O-M) est observée à $752, 740, 746, 755$ et 749cm^{-1} pour A-Co-Mn, A-Co-Ni, A-Fe-Mn, A-Ni-Fe et A-Co-Fe respectivement [65].

Tableau 04 : Bandes d'absorption du ligand A et ses complexes

ν (cm^{-1})	ν (OH)	ν (C=N)	ν (C=C)	ν (C-N)	ν (C-O)	ν (M-N)	ν (M-O)	ν (M-O-M)
Ligand A	3442	1614	1550	1465	1274	—	—	—
A-Co-Mn	3434	1603	1514,1436	1373	1309	551	423	752
A-Co-Ni	3406	1606	1514,1458	1387	1281	572	451	740
A-Fe-Mn	3376	1600	1500,1436	1380	1316	536	416	746
A-Ni-Fe	3392	1605	1508,1458	1387	1309	544	424	755
A-Co-Fe	3434	1606	1514,1451	1373	1302	544	487	749

III.4. Synthèse des complexes de ligand B

- **Synthèse du complexe [Ligand B-Fe-Mn]**

Dans un ballon Bicol, on met 0,301g (0,8mmole) de ligand B dissous dans 30ml de méthanol absolu on laisse sous agitation pendant 30min puis on rajoute, goutte à goutte, du mélange de chlorure de fer (III) 0,130g (0,8mmole) et chlorure de manganèse (II) 0,1583g (0,8mmole) dissous dans 20ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé pendant 2 heures à une température de 50°C. Un précipité de couleur bleu nuit st formé et a été ensuite récupéré par filtration, lavé deux à trois fois à l'éther absolu, puis séché dans un dessiccateur sous vide. Le point de fusion est >400 C°.

- **Synthèse du complexe [Ligand B-Co-Ni]**

Dans un ballon Bicol, on met 0,301g (0,8mmole) de ligand B dissous dans 30ml de méthanol absolu on laisse sous agitation pendant 15min puis on rajoute, goutte à goutte, du mélange de chlorure de nickel (II) 0,190g (0,8mmole) et de chlorure de cobalt (II) 0,190g (0,8mmole) dissous dans 20ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé pendant 2 heures à une température de 50°C. Un précipité de couleur marron s'est formé et a été ensuite récupéré par filtration, lavé deux à trois fois à l'éther absolu, puis séché dans un dessiccateur sous vide. Le point de fusion est >400 C°.

- **Synthèse du complexe [Ligand B-Co-Fe]**

Dans un ballon Bicol, on met 0,301g (0,8mmole) de ligand B dissous dans 30ml de méthanol absolu on laisse sous agitation pendant 30min puis on rajoute, goutte à goutte, du mélange de chlorure de cobalt (II) 0,190g (0,8mmole) et chlorure de fer (III) 0,130g (0,8mmole) dissous dans 20ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé pendant 2 heures à une température de 50°C. Un précipité de couleur bleu foncé s'est formé et a été ensuite récupéré par filtration, lavé deux à trois fois à l'éther absolu, puis séché dans un dessiccateur sous vide. Le point de fusion est >400 C°.

- **Synthèse du complexe [Ligand B-Ni-Fe]**

Dans un ballon Bicol, on met 0,376g (1mmole) de ligand B dissous dans 30ml de méthanol absolu on laisse sous agitation pendant 15min puis on rajoute, goutte à goutte, du mélange de chlorure de nickel (II) 0,2377g (1mmole) et de chlorure de fer (III) 0,1627g (1mmole) dissous dans 20ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé pendant 2 heures à une température de 50°C. Un précipité de couleur noir s'est formé et a été ensuite récupéré par filtration, lavé deux à trois fois à l'éther absolu, puis séché dans un dessiccateur sous vide. Le point de fusion est >400 C°.

- **Synthèse du complexe [Ligand B-Co-Mn]**

Dans un ballon Bicol, on met 0,376g (1mmole) de ligand B dissous dans 40ml de méthanol absolu on laisse sous agitation pendant 15min puis on rajoute, goutte à goutte, du mélange de chlorure de cobalt (II) 0,2379g (1mmole) et de chlorure de nickel (II) 0,2377g (1mmole) dissous dans 20ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé pendant 1heure et demi à une température de 50°C. Un précipité de couleur marron s'est formé et a été ensuite récupéré par filtration, lavé deux à trois fois à l'éther absolu, puis séché dans un dessiccateur sous vide Le point de fusion est >400 C°.

III.4.1 Caractérisation

III.4.1.1 Caractérisation par La spectroscopie UV-Visible

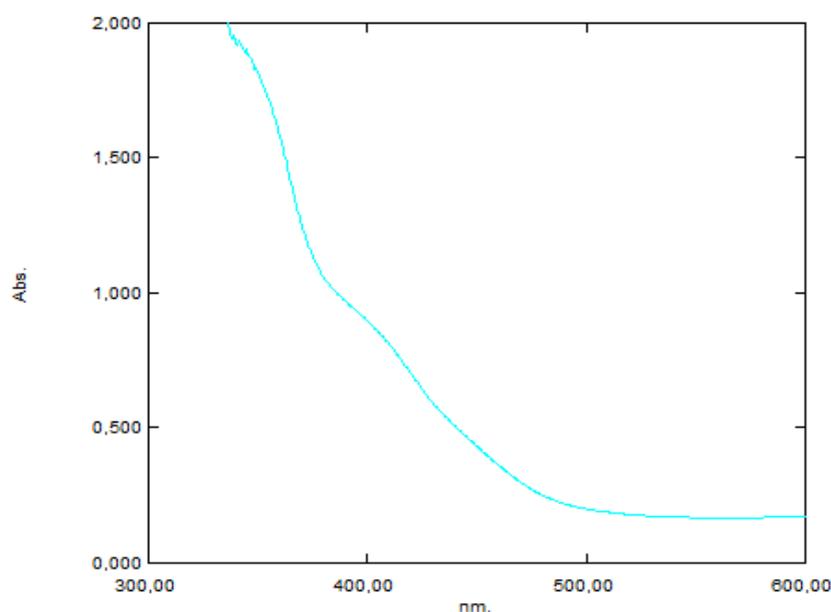


Figure 30 : Spectre UV-Visible de complexe B-Fe-Mn dans méthanol ($4,49 \cdot 10^{-5} \text{M}$)

Le spectre UV-Visible de complexe B-Fe-Mn est enregistré dans le domaine (300-600) nm. Ainsi, le spectre obtenu est représenté dans la figure (30) et il exhibe deux épaulements vers 354 nm ($\epsilon = 38,797 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, un autre épaulement à 404nm ($\epsilon = 19,242 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) due au transfert de charge métal-ligand.

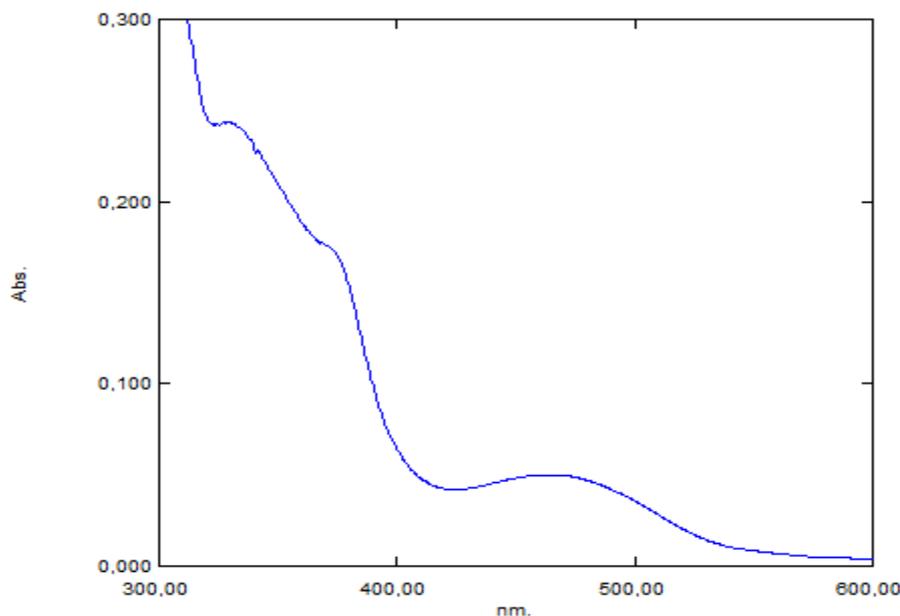


Figure 31 : Spectre UV-Visible du complexe B-Co-Ni dans méthanol ($3,33 \cdot 10^{-5} \text{M}$).

Le spectre UV-vis du complexe B-Co-Ni est enregistré dans le domaine (300-600) nm. Ainsi, le spectre obtenu est représenté ci-dessus (figure 31) et il exhibe trois bandes d'absorption vers 330,5 nm ($\epsilon = 7,297 \cdot 10^3 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, vers 362,5 nm ($\epsilon = 5,225 \cdot 10^3 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) attribué au transfert de charge métal-ligand et une autre bande à 469 nm ($\epsilon = 1,501 \cdot 10^3 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) due à la transition $d \rightarrow d$.

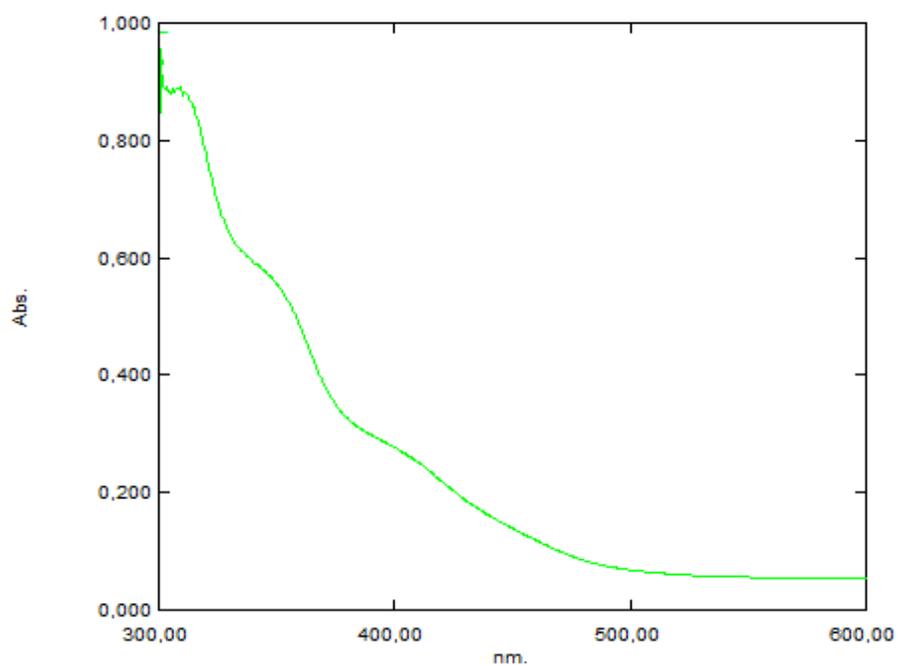


Figure 32 : Spectre UV-Visible de complexe B-Co-Fe dans méthanol ($3,33 \cdot 10^{-5} \text{M}$).

Le spectre UV-Visible du complexe B-Co-Fe montre trois bandes dans le domaine UV-Visible, vers 309,5nm avec ($\epsilon = 26,666.10^3 \text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, vers 350nm avec ($16,69 \text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) due au transfert de charge métal-ligand et une autre bande vers 410,5 nm ($\epsilon = 7,507.10^3 \text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) attribuée à la transition $d \rightarrow d$. (voir figure 32)

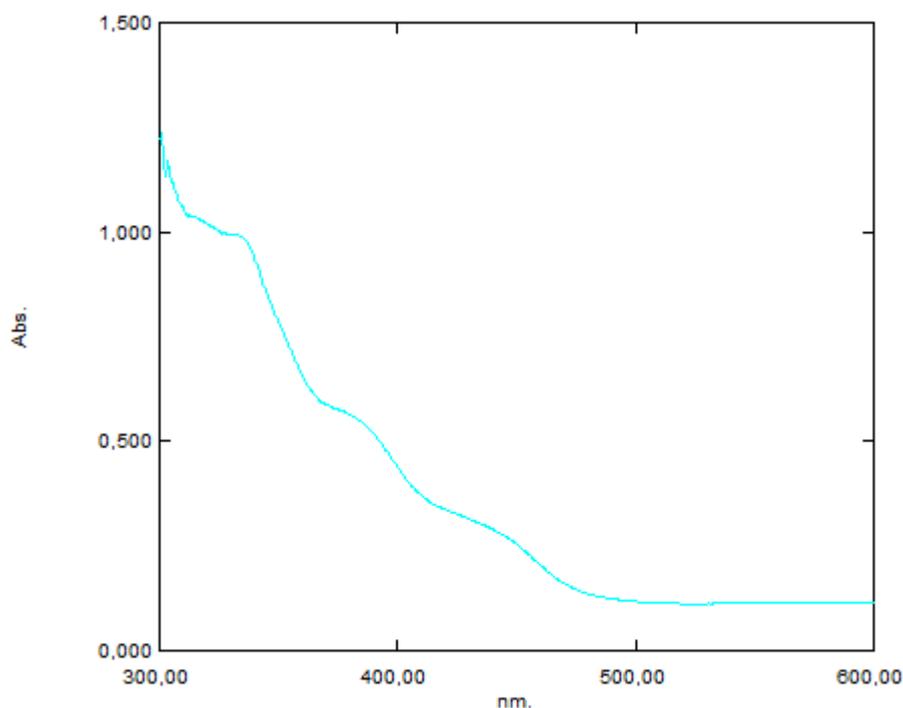


Figure 33 : Spectre UV-Visible du complexe B-Ni-Fe dans méthanol ($0,5.10^{-4}\text{M}$).

Le spectre d'absorption du complexe B-Ni-Fe (voir figure 33) montre trois bandes dans le domaine UV-visible, vers 334nm avec ($\epsilon = 19,78.10^3 \text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, vers 383nm avec ($\epsilon = 11,06.10^3 \text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) due au transfert de charge métal-ligand et une autre bande vers 436 nm ($\epsilon = 4,780.10^3 \text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) attribuée à la transition $d \rightarrow d$.

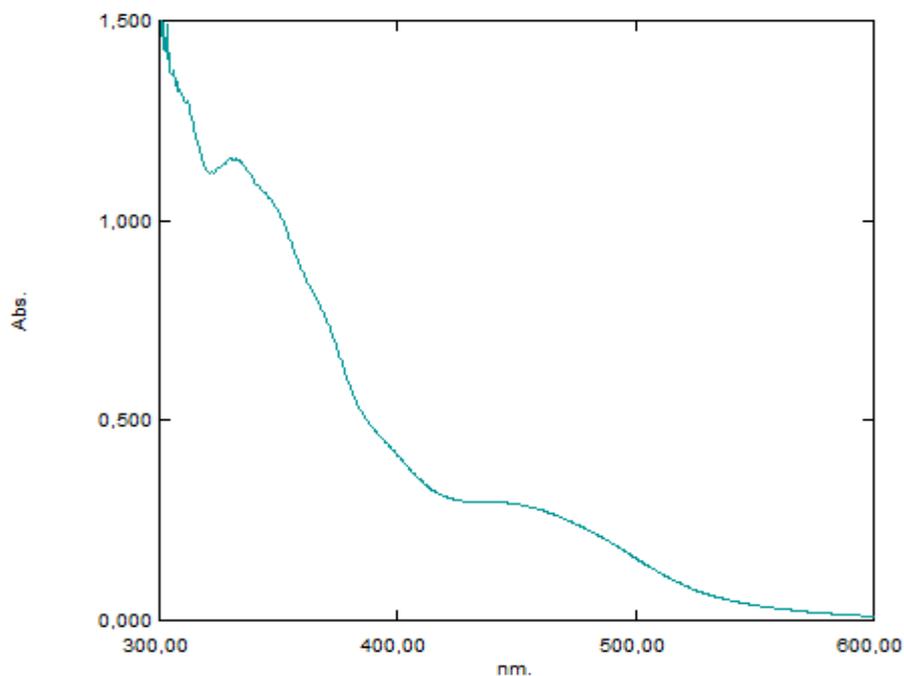


Figure 34 : Spectre UV-Visible du complexe B-CO-Mn dans méthanol ($3,33 \cdot 10^{-5} \text{M}$).

Le spectre UV-Visible du complexe B-Co-Mn laisse apparaître deux bandes d'absorption dans le domaine ultra-violet et visible, vers 328 nm ($11,55 \cdot 10^3 \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et une autre bande vers 458 nm ($2,8 \cdot 10^3 \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) due à la transition $d \rightarrow d$.

Toutes les bandes d'absorptions UV-Visible sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 05 : Bandes d'absorption UV-Visible du ligand B et ces complexes.

Composés	Longueur d'onde (nm)	Coefficient d'absorption ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	Transitions
Ligand B	334	$13,080 \cdot 10^3$	$\pi \rightarrow \pi^*$
B-Fe-Mn	354	$38,797 \cdot 10^3$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	404	$19,242 \cdot 10^3$	(TC) transfert de charge
B-Co-Ni	330,5	$7,297 \cdot 10^3$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	362,5	$5,225 \cdot 10^3$	(TC) transfert de charge
	469	$1,501 \cdot 10^3$	d \rightarrow d
B-Co-Fe	309,5	$26,666 \cdot 10^3$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	350	16.69	(TC) transfert de charge
	410,5	$7,507 \cdot 10^3$	d \rightarrow d
B-Ni-Fe	334	$19,78 \cdot 10^3$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	383	$11,06 \cdot 10^3$	(TC) transfert de charge
	437	$4,780 \cdot 10^3$	d \rightarrow d
A-Co-Mn	328	$11,550 \cdot 10^3$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	458	$2,8 \cdot 10^3$	d \rightarrow d

III.4.1.2. Caractérisation par la spectroscopie Infrarouge

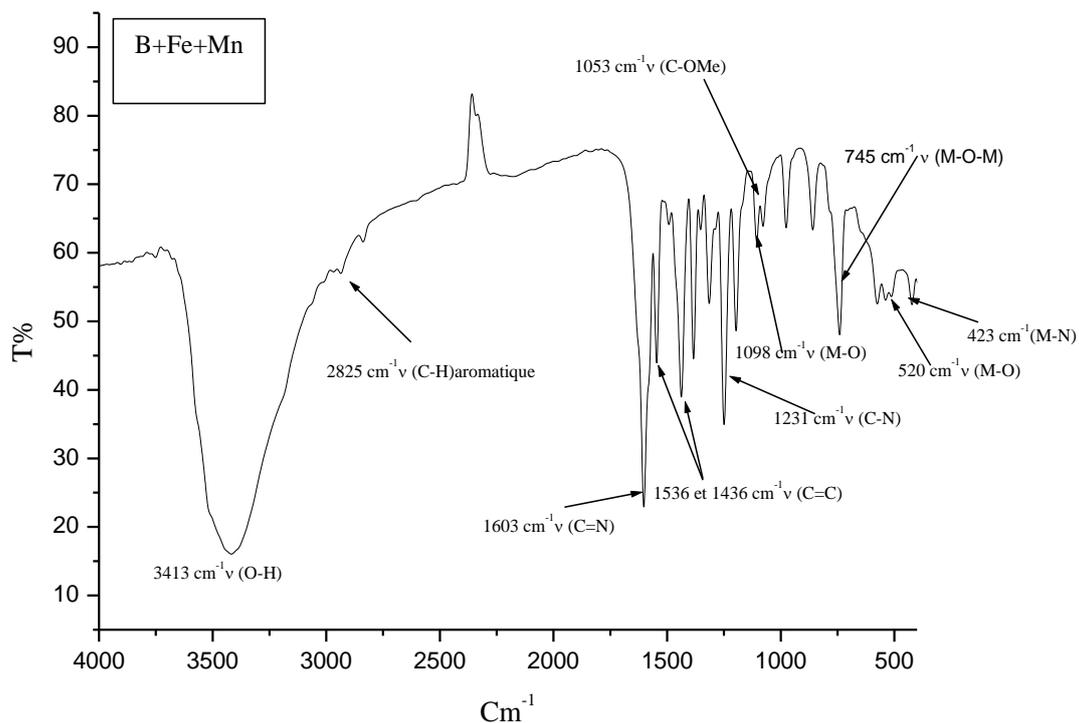


Figure 35 : Spectre IR du complexe B-Fe-Mn

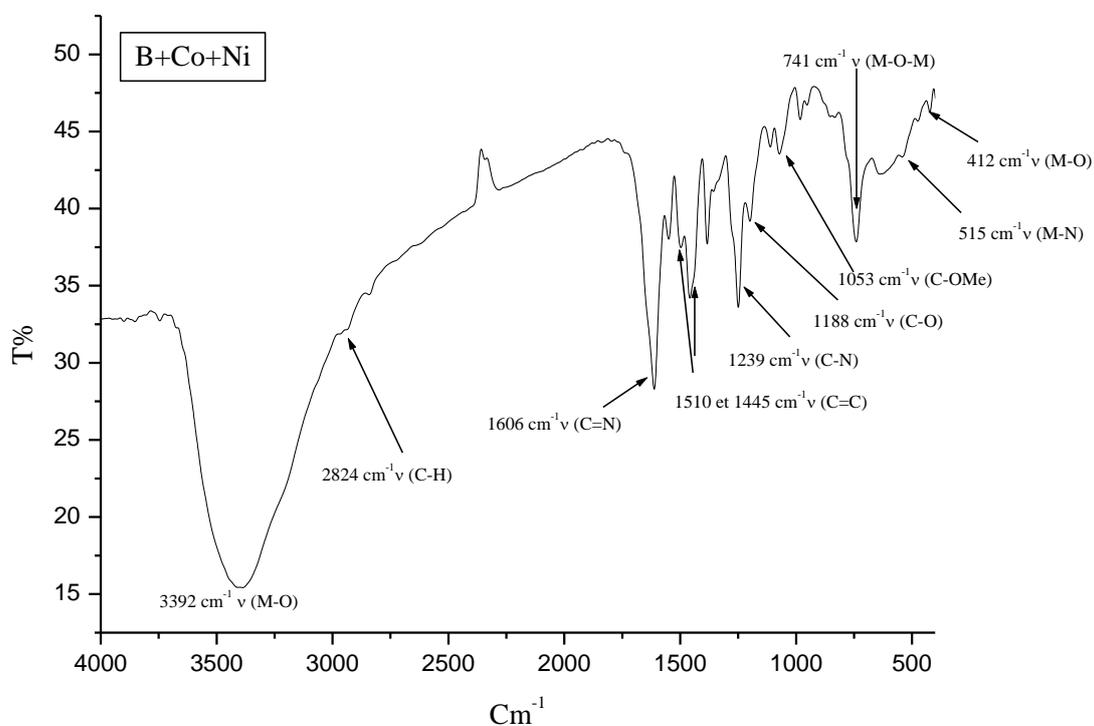
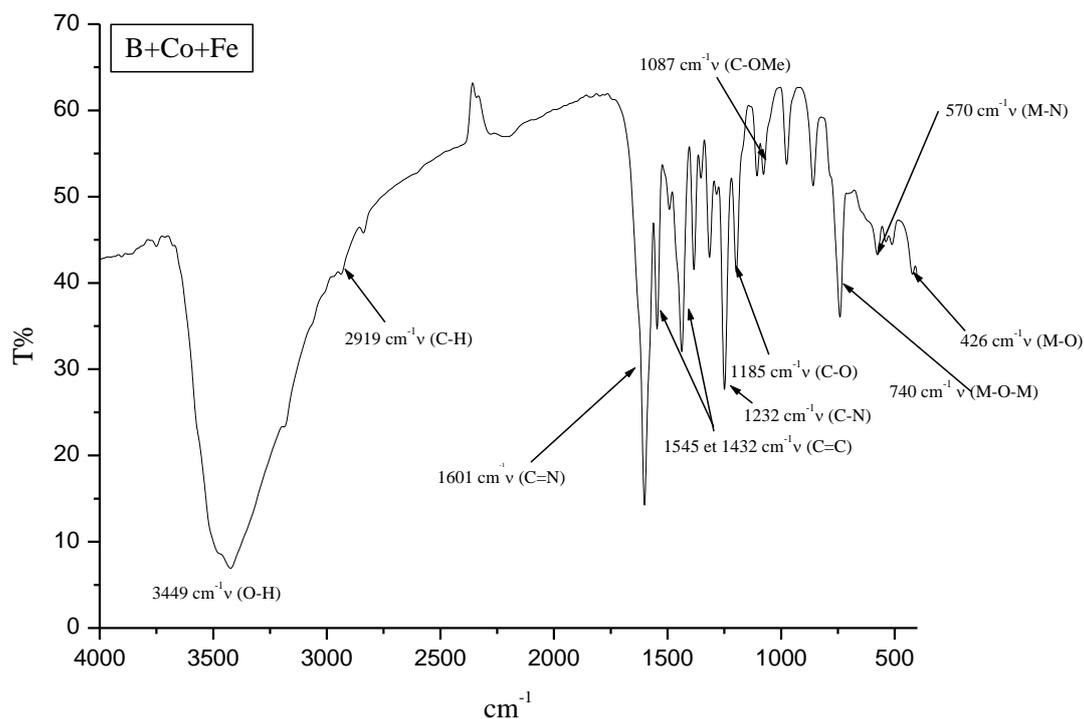
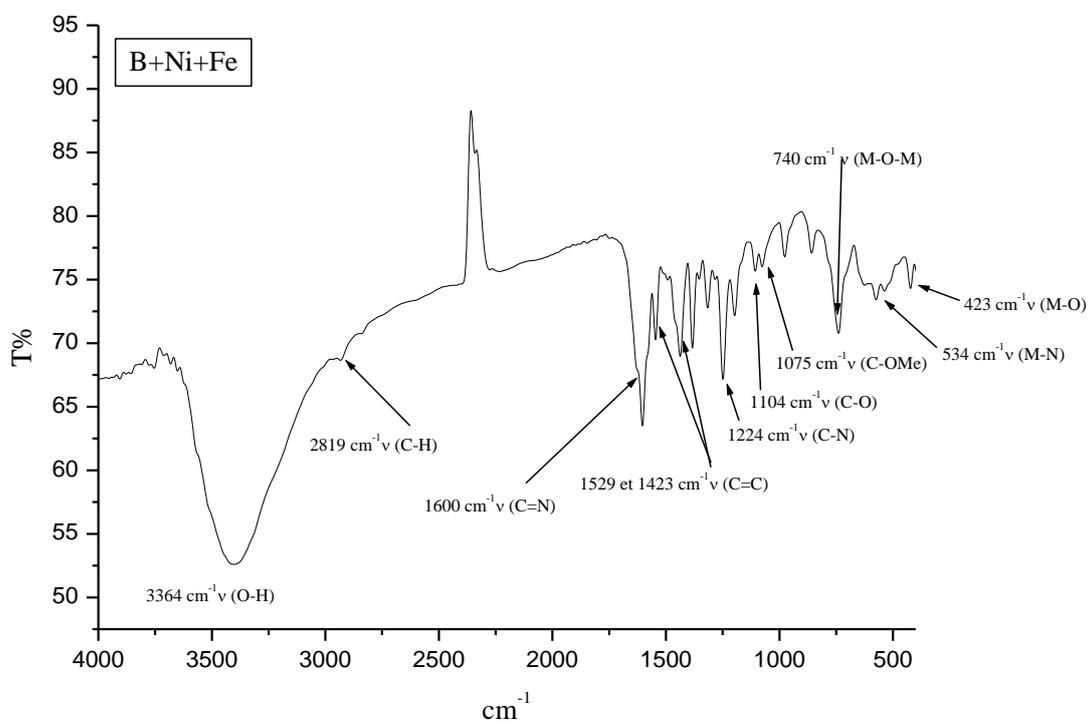


Figure 36 : Spectre IR du complexe B-Co-Ni

**Figure 37** : Spectre IR du complexe B-Co-Fe**Figure 38** : Spectre IR du complexe B-Ni-Fe

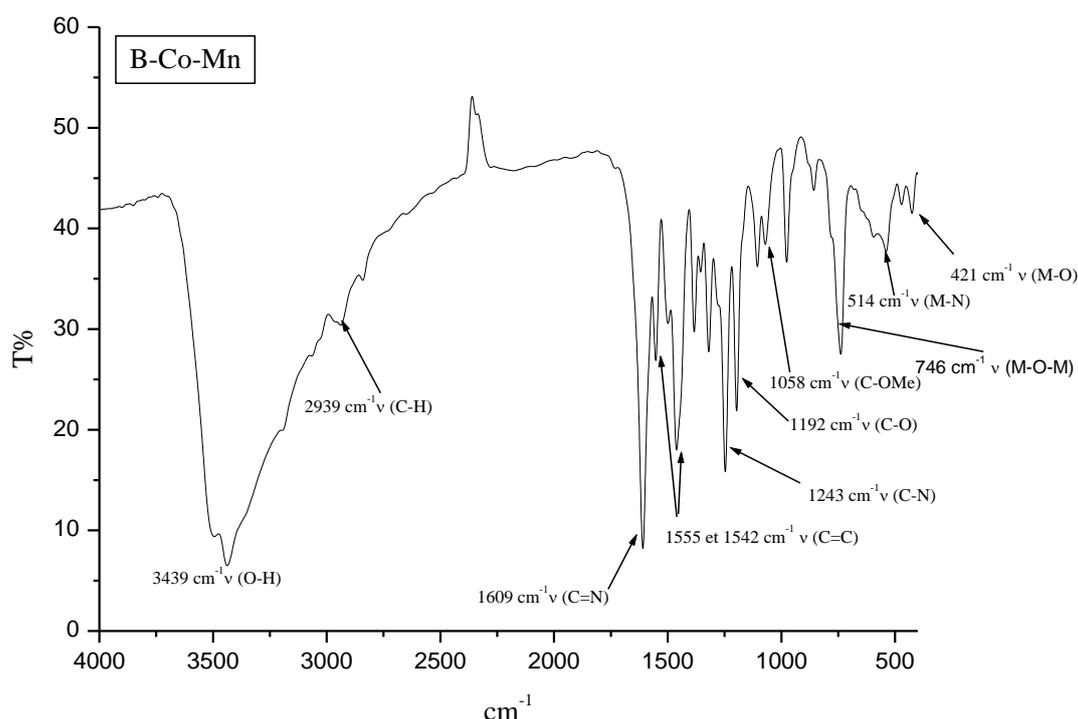


Figure 39 : Spectre IR du complexe B-Co-Mn

Interprétation :

Des bandes larges sont observées à (3413cm^{-1} pour B-Fe-Mn, 3392cm^{-1} pour B-Co-Ni, 3449cm^{-1} pour B-Co-Fe, 3364cm^{-1} pour B-Ni-Fe et 3439cm^{-1} pour B-Co-Mn) indiquant la présence du groupement fonctionnel (OH). Le groupement O-H peut être dû soit à la présence de molécules d'eau d'hydratation ou de coordination [59-60].

La bande d'azométhine C=N apparaît à 1600cm^{-1} pour tous les complexes, cette valeur diminue de 14cm^{-1} par rapport à son ligand, ce qui montre bien le déplacement bathochrome de ces bandes démontrant la présence du métal [61], cela est confirmé par l'apparition de nouvelles bandes vers les faibles nombres d'onde ($520, 515, 570, 534$ et 514cm^{-1}) due à la liaison (M-N) [62].

La bande de vibration d'élongation de C-O phénolique a été observée à 1195cm^{-1} dans le ligand libre. Dans le complexe, cette bande apparaît à des faibles nombres d'ondes vers 1100cm^{-1} (effet bathochrome) confirmant la participation du groupe phénolique dans la formation du complexe. Ceci est confirmé par l'apparition des nouvelles bandes (423cm^{-1} pour A-Co-Mn, 451cm^{-1} pour A-Co-Ni, 416cm^{-1} pour A-Fe-Mn, 424cm^{-1} pour A-Ni-Fe, 487cm^{-1} pour A-Co-Fe) due à la liaison M-O [62].

On remarque une bande vers (745, 741, 740, 740 et 746 cm^{-1}) assigné respectivement pour B-Fe-Mn, B-Co-Ni, B-Co-Fe, B-Ni-Fe et B-Co-Mn qui est attribué à (M-O-M) [65].

Toutes les bandes de vibration d'IR sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 06 : Bandes d'absorption du ligand B et ses complexes.

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ (OH)	$\bar{\nu}$ (C=N)	$\bar{\nu}$ (C=C)	$\bar{\nu}$ (C-N)	$\bar{\nu}$ (C-O)	$\bar{\nu}$ (COMe)	$\bar{\nu}$ (M-N)	$\bar{\nu}$ (M-O)	$\bar{\nu}$ (M-O-M)
Ligand B	3437	1614	1455	1245	1195	1068	—	—	—
B-Fe-Mn	3413	1603	1536, 1436	1231	1098	1053	520	423	745
B-Co-Ni	3392	1606	1510, 1445	1239	1188	1053	515	412	741
B-Co-Fe	3449	1601	1545, 1432	1232	1185	1087	570	426	740
B-Ni-Fe	3364	1600	1529 1423	1224	1104	1075	534	423	740
B-Co-Mn	3439	1609	1555 1542	1243	1192	1058	514	421	746

III.4.1.3. Caractérisation par la voltamétrie cyclique

L'étude par voltampérométrie cyclique a été réalisée dans une gamme de potentiels allant de 0,6 à -0,8 V/ECS, sauf le complexe de B-Co-Ni qui été fait avec un balayage de 0,4 à -0,8 V/ECS.

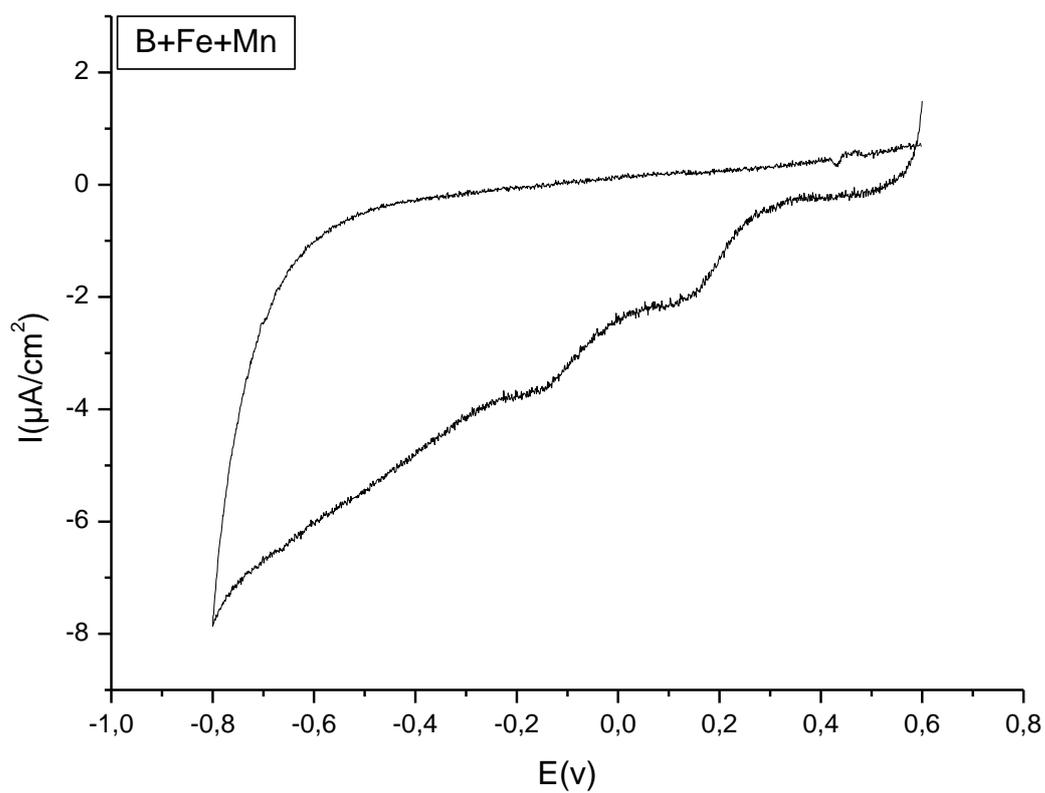


Figure 40 : Voltammogramme du complexe B-Fe-Mn enregistré en milieu (acétonitrile 5.10^{-3} M) $V = 50$ mV/s, électrode de travail : Carbone vitreux, entre 0,6 et -0,8 V/ECS.

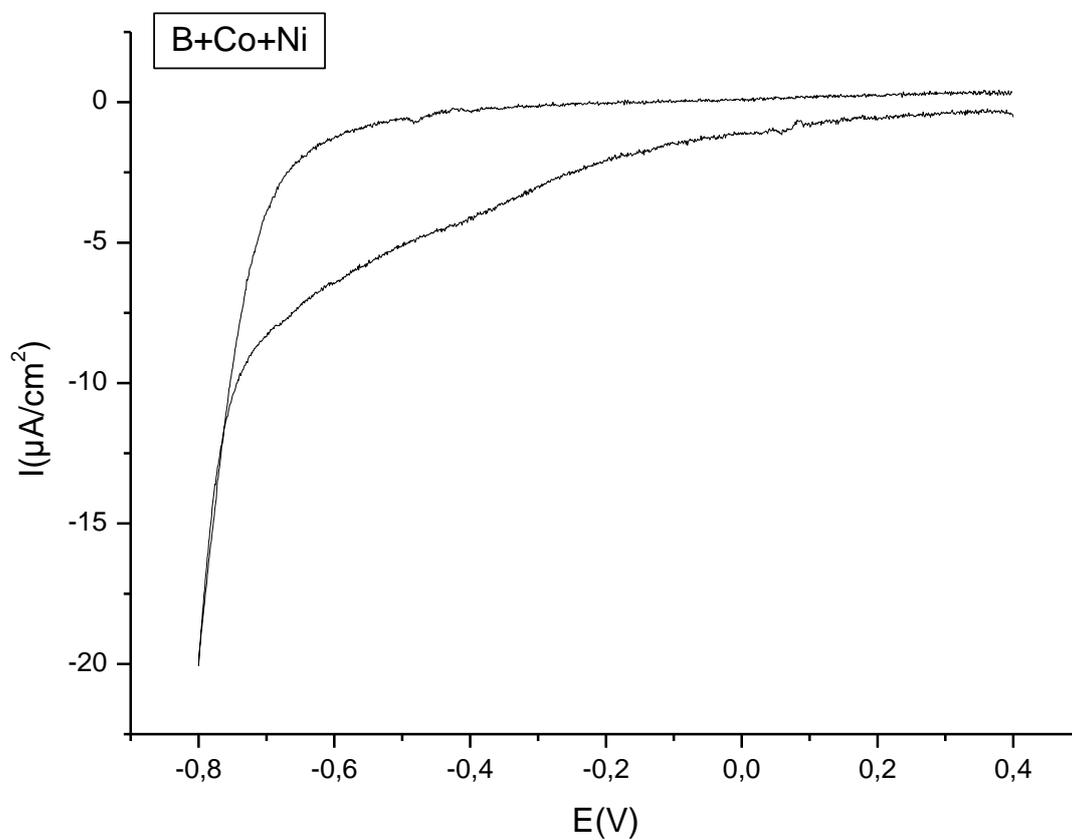


Figure 41 : Voltammogramme du complexe B-Co-Ni enregistré en milieu (acétonitrile $5 \cdot 10^{-3}$ M) $v = 50$ mV/s, électrode de travail : Carbone vitreux, entre 0,4 et -0,8 V/ECS

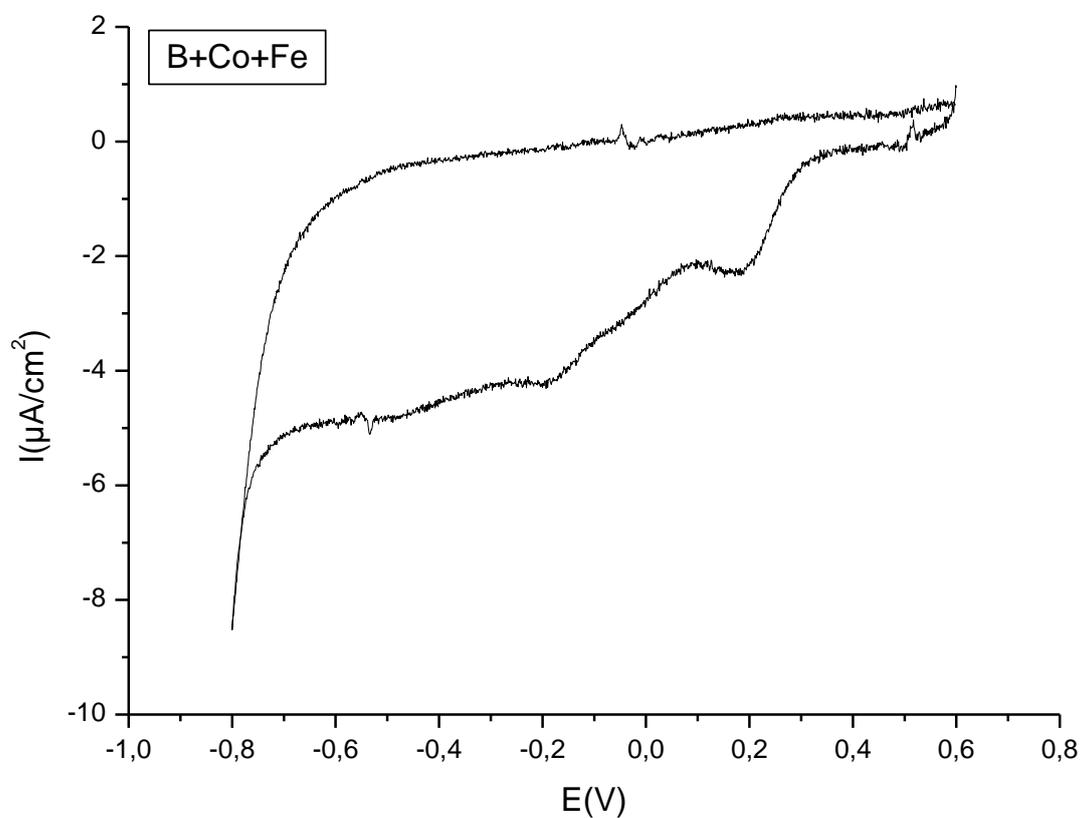


Figure 42 : Voltammogramme du complexe B-Co-Fe enregistré en milieu (acétonitrile 5.10^{-3} M) $V= 50$ mV/s, électrode de travail : Carbone vitreux, entre 0,6 et -0,8 V/ECS.

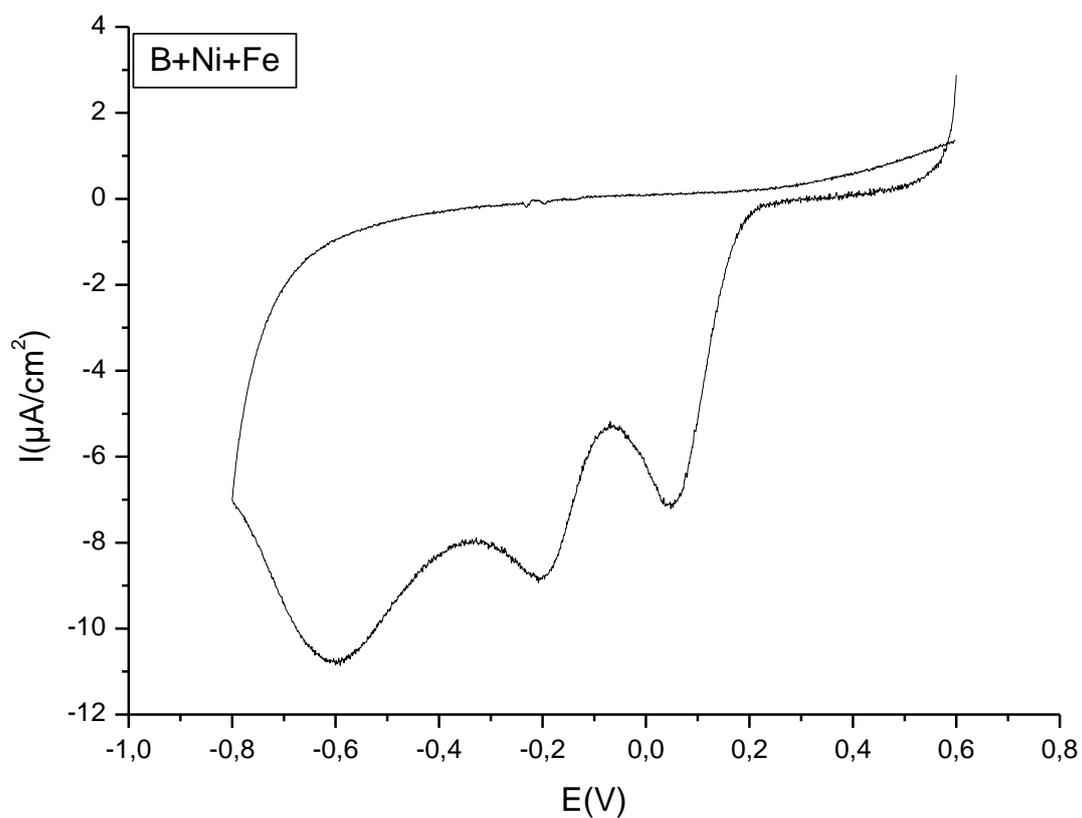


Figure 43 : Voltamogramme du complexe B-Ni-Fe enregistré en milieu (acétonitrile $5 \cdot 10^{-3}$ M) $V = 50$ mV/s, électrode de travail : Carbone vitreux, entre 0,6 et -0,8 V/ECS

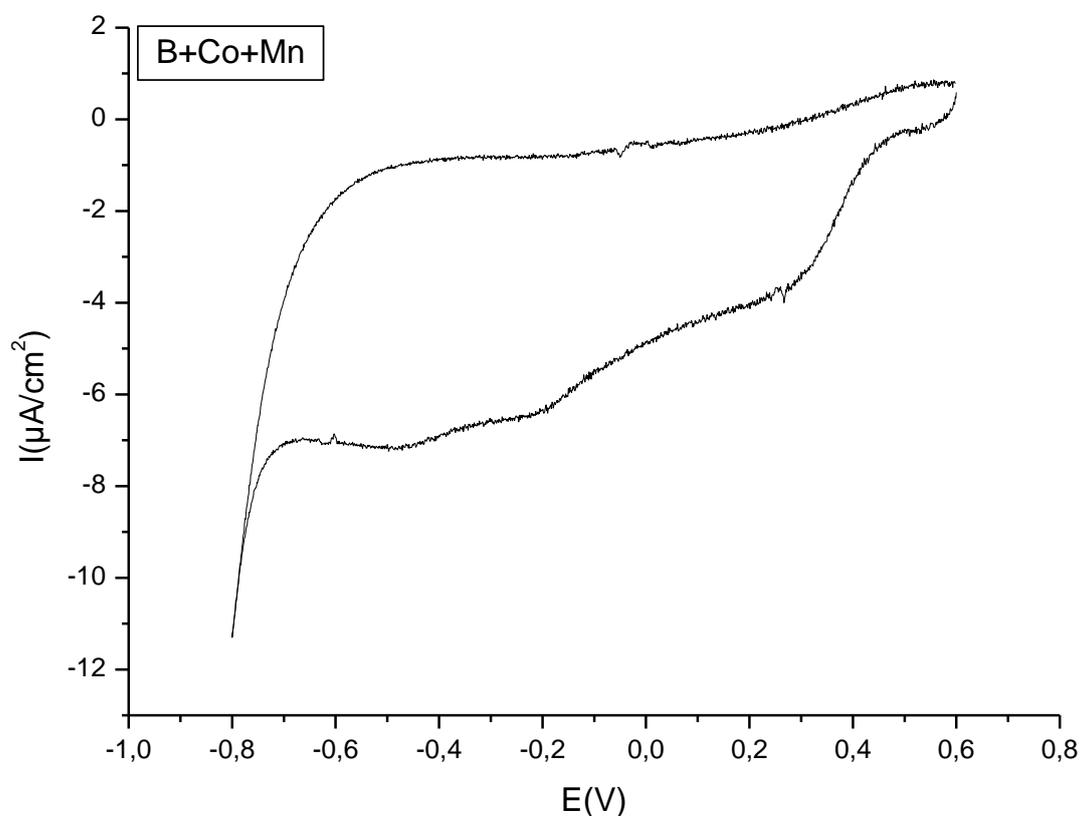


Figure 44 : Voltammogramme du complexe B-Co-Mn enregistré en milieu (acétonitrile 5.10^{-3} M) $V = 50$ mV/s, électrode de travail : Carbone vitreux, entre 0,6 et -0,8 V/ECS

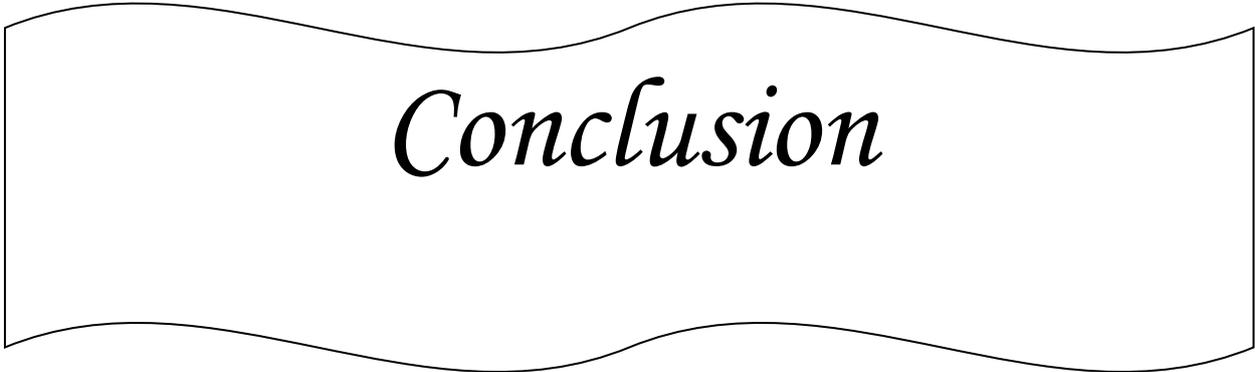
Interprétation :

On comparant les Voltammogramme des complexes avec celui de ligand B seul on remarque la disparition du pic anodique (Oxydation) qui se trouve dans le ligand et l'apparition des nouveaux pics cathodiques (réduction) irréversible dans les complexes, à part le complexe B-Ni-Co qui ne représente aucun pic.

Tableau 07 : tableau représentant les pics caractéristiques du ligand B et ces complexes

Composés	Potentiels (V/ECS)			Courants ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		
	V_1	V_2	V_3	I_1	I_2	I_3
Ligand B	0,144	—	—	0,69	—	—
B-Fe-Mn	0,16	-0,12	—	1	0,66	—

B-Co-Fe	0,19	-0,16	-0,46	1,86	1,33	0,4
B-Ni-Fe	0,053	-0,19	-0,6	5,39	2,43	1,91
B-Co-Mn	0,31	-0,18	-0,46	2,16	1,03	0,33



Conclusion

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé deux bases de Schiff tétradentate de type N_2O_2 par condensation de l'ortho-phénylène diamine et du salicylaldéhyde et l'ortho-phénylène et de l'ortho-vanilline.

Nous avons ensuite synthétisé une série de complexes hétéro-bimétalliques de ces base de Schiff avec le Mn(II), Fe(III), Ni(II) et Co(II). Pour analyser ces composés on a fait appel aux méthodes d'analyses telles que l'IR, UV-Visible ainsi que la voltamétrie cyclique.

L'infrarouge montre la formation des bases de Schiff par l'apparition du pic de vibration de valence de la fonction imine (C=N). Cette bande à subit un léger déplacement lorsque on introduit l'ion métallique, on remarque aussi que l'introduction d'un second métal n'a pratiquement aucun effet appréciable sur cette bande.

L'étude des spectres UV-Visible des différents complexes a montré qu'il absorbe tous dans le visible. Elle a permis aussi d'observer les différentes transitions d-d.

Le comportement électrochimique des complexes a été déterminé par voltamétrie cyclique. Cette dernière a permis d'étudier un processus d'oxydo-réduction irréversible pour ces composés.



Références bibliographiques

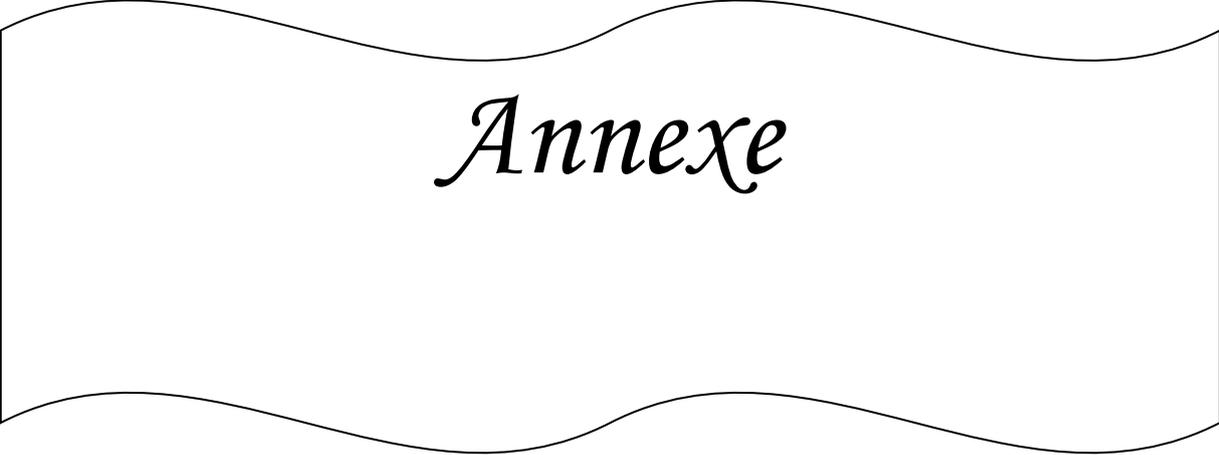
Références bibliographiques

- [1] : F. Mathey, et A. Sevin, Introduction à la chimie moléculaire des éléments de transition, ellipses, paris, 12, **1991**.
- [2] : K. Butsch, T. Gunther, A. Klein, K. Stirnat, A. Berkessel ; J. org Neudorfl. Inorg. Chim. Acta, 394, p. 237–246, **2013**.
- [3] : M. C, Kadri, et M. L, Lakhdari, Acylation d'une amine primaire en vue de l'obtention d'un précurseur de base de Schiff, mémoire de master, université d'Ouargla, **2011**.
- [4] : H. E, Jacob, J. R, Morris, et D. W, Ribbons ; Redox Potentiel, academic press, London, 2, p. 91, **1979**.
- [5] : F. Sidney et A. Kettle, une approche basée sur la chimie de coordination, De Broeck, **1999**.
- [6] : W. Qin, S. Long, M. Panunzio, et S. Biondi ; Molecules, 18, p. 12264-12289, **2013**.
- [7] : F. Fares, Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules à effet thérapeutique contenant des ligands (base de Schiff), mémoire de magister, université de Sétif, **2009**.
- [8] : DV. A, Xavier et N. Sri Vidhya ; J. appl. Chem, 7, p. 1-2, **2014**.
- [9] : F. Z. Chiboub Fellah, Synthèse et détermination structurale de complexes de métaux de transition et d'entités 3d-4f, Thèse de doctorat, université de Toulouse et Tlemcen, **2008**.
- [10] : T. L. Sidall, N. Miyaura, J. C. Huffman et J. K. Kochi ; J. Chem. Soc. Chem. Com, 20, p. 1185, **1983**.
- [11] : H. Abdelhak, Synthèses et caractérisations des Ligands, complexes de Zinc et complexes de Zinc-Alcalino-terreux, mémoire de magister, université de Tlemcen, **2013**.
- [12] : S. Dutta et A. Chakratvorty ; Polyhedron, 13, p. 1811, **1994**.
- [13] : B. Ketfi, Synthèse et caractérisation de complexe base de Schiff tétradentate et Ni II-Salen et NiII-Salophen dihydroxyles, mémoire de magister, université de Sétif, **2010**.
- [14] : V. Barba, J. Vazquez, F. Lopez, R. Santillan et N. Farfan ; J. Org. Chem ; 690, p. 2351-2357, **2005**.

- [15] : W. Bouchaala, Synthèse, caractérisation et activité biologique d'une base de Schiff, mémoire de master, université Ouargla, **2013**.
- [16] : G. Capan, N. Ulusoy et M. Kiraz ; Monatsh. Chem, 130, p. 1399-1407, **1999**.
- [17] : Rao et al. Synthesis of new 2,3 – diaryl -1,3-thiazolidin-4-ones as anti- HIV agens ; IL Farmaco, 59, p. 33-39, **2004**.
- [18] : R. Sreekala et K. K. Yusuff ; chem. Abstr, 130, p. 115551, **1999**.
- [19] : Y. Ma, Y. Fan et D. Y. Wang ; chem. Abstr, 143, p. 3996, **2005**.
- [20] : J. M. Thomas ; Angew. Chem., Int. Ed. Engl, 33, p. 913, **1994**.
- [21] : B. D. Wang et al ; J. Org. Chem. **2009**.
- [22] : N. Benbelkacem, synthèse et caractérisation de complexes mixtes de cobalt (III) avec l'éthylène diamine, une série d'acide aminés et des bases azotées, mémoire de magister, université de Tizi-Ouzou, **2012**.
- [23] : F. Touri, Synthèse de nouveaux matériaux moléculaires par phosphonylation des dérivés aminés et étude de leurs propriétés électrochimiques et complexantes, mémoire de magister, université de Sétif, **2012**.
- [24] : B. Messaoudi, Contribution à l'étude du comportement anodique du manganèse application à générateur électrochimique, thèse de doctorat 3^{ème} cycle Strasbourg, **1978**.
- [25] : A. L. Ram, B. Samhita, L. Aka, K. S. Mahesh, B. Debjani, C. Sanjesh, D. Arjun et K. Arvind ; Inorg. Chim. Act, 359, p. 3105–3110, **2006**.
- [26] : H. Sasai, T. Suzuki, N. Itoh, K. Tanaka, T. Date, K. Okamura et M. Shibasaki ; J. Am. Chem. Soc, 115, p. 10372, **1993**.
- [27] : H. Sasai, T. Suzuki, S. Arai, T. Arai et M. Shibasaki ; J. Am. Chem. Soc, 114, p. 4418, **1992**.
- [28] : M. Shibasaki, H. Sasai et T. Arai ; Angew. Chem., Int. Ed. Engl, 36, p. 1237, **1997**.
- [29] : H. Mihara, Y. Sohtome, S. Matsunaga et M. Shibasaki ; Chem. Asian J, 3, p. 359, **2008**.
- [30] : A. Nishinaga, T. Yamada, H. Fujisawa et K. Ishizaki ; J. Mol. Catal, 48, p. 24964, **1988**.
- [31] : J. T. Groves J. Porphyrins Phthalocyanines, 4, p. 350, **2000**.
- [32] : T. Katsuki ; J. Mol. Catal. A: Chem, 113, p. 87, **1996**.
- [33] : K. Shalin, N. D. Durga et P. N. Saxena; journal of scientific and industrial research, 68, p. 181-187, **2009**.
- [34] : L. Hadjipavlu, J. Dimitra et A. Geronikaki; Drug Des Discovery, 15, p. 199-206, **1998**.

- [35]: P. Panneerselvan, R.R. Nair, G. Vijayalakshmi et al; J. Med. Chem, 40, p. 225-229, **2005**.
- [36]: G. Boisier, Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuses de L'environnement: applications aux couches d'anodisations colmatees, thèse doctorat, **2008**.
- [37] : M. Shamsipur, M. Yousefi, M. Hosseini, M.R Ganjali, H. Sharghi et H. Naeimi ; Anal. Chem, 73, p. 2869-2874, **2001**.
- [38] : M. R. Ganjali, T. Poursaberi, M. Hosseini, M. Salavati-Niasari, M. Yousefi M. et M. Shamsipur ; Analytical Sciences, 18, p. 289-292, **2002**.
- [39] : T. Jeong, H. K. Lee, D. C. Jeong, et S. Jeon ; Talanta, 65, p. 543-548, **2005**.
- [40] : M. R. Ganjali, M. R. Pourjavid, M. Rezapour, T. Poursaberi, A. Daftari et M, Salavati-Niasari ; Electroanalysis, 16, p. 922-927, **2004**.
- [41] : Hess, eier et zeed. Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique. Masson, **1997**.
- [42] : Chavanne, A. Juillien, chimie organique expérimentale. edit, **1986**.
- [43] :A. J. Bard, et L. R. Frankner, electrochimie : méthodes et applications, Ed Masson, paris **1983**.
- [44] : C. Gabrielli, Electrochimie interfaciale, **2005**.
- [45] : R. Greef, R. Peat et D. Pletcher, 'instrumental methods in electrochemistry' southampton electrochemistry group, ellis horwood limited, new york **1985**.
- [46] : T. M. Fasina, O. O. Ogundele et I. Ayeni ; journal of chemical and pharmaceutical research, 6(6), p. 816-819, **2014**.
- [47] :H. H Hammud, A. Ghannoum et M.S Masoud ; Spectrochimica Acta A, 63, p. 225-265, **2006**.
- [48] : S. A. Abou El-Enein, F.A. El-Saied, T.I. Kashe et A.H. El-Wardany ; Spectrochimica acta part A, 67, p. 737-743, **2005**.
- [49] : J. A. Mc Cleverty et T. J. Meyer, Comprehensive coordination chemistry II, A B P Lever.
- [50] : Silverstein, Webster et Kiemle, Identification des composés organiques, de Broeck, 107, p.126, **2007**.
- [51] : L. H. Abdel-Rahman, R. M. EL-Khatib, L. A. E. Nassr, A. M. Abu-Dief, M. Ismael et A. A. Seleem ; Spectrochimica Acta Part A, 117, p. 366-378, **2014**.
- [52] : Silverstein, Basler et Morill, Identification des composés organiques, de Broeck, 101, **1998**.

- [53] : L. J. Boucher et C. G. COE ; Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania, 15213, **1974**.
- [54] : J. Losada, I. del. Peso et L. Beyer ; J. electro. Anal. chem 447, p. 147-154, **1998**.
- [55] : G chiericato junior, A. P saldanha silva et L.S guinesi ; polyhedron 23, p. 1953-1960, **2004**.
- [56] : Z. L. You, Y. Lu, N. Zhang, B. W. Ding, H. Sun, P. Hou et Che Wang ; Polyhedron, 30, p. 2186-2194, **2011**.
- [57] : O. Diouf, D. G. Sall, M. L. Gaye et A. Sall ; C. R. Chimie 10, p. 473-481, **2007**.
- [56] : N. K. Singh, M. K. Barthy, R. Dulare et R. J. Butcher ; Polyhedron, 28, p. 2443-2449, **2008**.
- [59] : K. Mitra, D. Mishra, S. Biswas, C. R. Lucas, et B. Adhikary ; Polyhedron, 25, p. 1681–1688, **2006**.
- [60] : 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**.
- [61] : I. Sakiyan, Transition Met. Chem, 32, p. 131-135, **2007**.
- [62] : M. Abd. Elzaher, Synth, react, inorg, met-org. chem, 30(9), p. 1806, **2000**.
- [63] : H. Temel et M. Sekerci, synthesis reactivity inorganic, met-org. Chem, 31, p. 849-857, **2001**.
- [64] : N. Turan et M. sekerci, Master thesis. University of Firat Elazig, Turkey, **2003**.
- [65] : M. J. Upadhyay, B. M. Trivedi, et P. K. Bhattacharya ; J. Mol. Catal, 73, p. 287-295, **1992**.



Annexe

Données physico-chimique des produits et réactifs utilisés

1. Ortho-phénylène diamine

Formule générale.....	$C_6H_8N_2$
La masse molaire	$108,4 \text{ g.mol}^{-1}$
Le point de fusion.....	$[100-103 \text{ }^\circ\text{C}]$
La densité	$1,270 \text{ g.cm}^{-3}$
La pureté	98 %

2. 5-bromosalicylaldehyde

Formule générale.....	$C_7H_5BrO_2$
La masse molaire	$201,02 \text{ g.mol}^{-1}$
Le point de fusion.....	$[103-106^\circ\text{C}]$
La pureté	98 %

3. O-Vanilline

Formule générale.....	$C_8H_8O_3$
La masse molaire	$152,15 \text{ g.mol}^{-1}$
Le point de fusion.....	$[40-42^\circ\text{C}]$
La pureté	99 %

4. Ethanol

Formule générale.....	C_2H_5OH
La masse molaire	$46,07 \text{ g.mol}^{-1}$
La température d'ébullition	78°C
La densité	$0,785 \text{ g.cm}^{-3}$
La pureté	99 %

5. Méthanol

Formule générale.....	CH_3OH
La masse molaire	$32,04 \text{ g.mol}^{-1}$
La température d'ébullition	$64,7^\circ\text{C}$
La densité	$0,791 \text{ g.cm}^{-3}$
La pureté	99 %

Tableau : la solubilité des composés synthétisés

Composés	Solubilité		
	Eau	Éthanol	Acétonitrile
Ligand A	InS	S	S
A-Co-Fe	InS	S	S
A-Co-Mn	PS	PS	PS
A-Co-Ni	InS	S	S
A-Fe-Mn	InS	S	PS
A-Fe-Ni	PS	S	S
Ligand B	InS	TS	S
B-Co-Ni	PS	S	S
B-Ni-Fe	PS	S	S
B-Co-Fe	PS	S	S
B-Co-Mn	S	TS	S
B-Mn-Fe	PS	S	S

S : soluble, PS : peu soluble, TS : très soluble, InS : insoluble

Résumé :

Les ligands tétradentates bases de Schiff, tels que, 5-Bromosalicylaldehyde+ O-phénylène diamine et le O-Vanilline+ O- phénylène diamine sont décrits. Ces ligands sont utilisés pour la préparation des complexes hétérobimétallique de métaux de transition (Ni, Fe, Co et Mn). Trois techniques d'analyse structurales ont été mise en oeuvre : l'infrarouge, l'ultraviolet et la voltamétrie cyclique. Les analyses spectroscopiques IR et UV-Visible des ligands et de leurs complexes ont permis de caractériser les composés.

Mots clés : ligand tétradentate, base de Schiff, complexes hétérobimétallique.

Abstract :

Schiff-base tetradentate ligands such as, 5-Bromosalicylaldehyde+ O-phenylene diamine and O-Vanilline+ O- phenylene diamine are reported. These ligands are used for preparing heterobimettalic complexe from cobalt, nickel, iron and manganese salts. The structural analysis was performed by using infrared spectroscopy, ultraviolet and cyclic.

Keywords : tetradentate ligands, Schiff base, heterobimetallic complexe.