



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Department de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génies procédés

Spécialité : Génie chimique

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

Samahi Hadjer

Le : dimanche 7 juillet 2019

synthèse et caractérisation des complexes bases de Schiff d'étain et du nickel

Jury :

Dr	K.Adaika	MCB	Université de Biskra	Président
Dr	S. Almi	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Dr	H. Rahali	MCB	Université de Biskra	Examineur



Remerciement

Nous tenons à remercier avant tout dieu tout puissant qui nous a donné la volonté, la force et la patience pour élaborer notre travail.

Nous introduirons notre remerciements particulièrement à notre encadreur **Dr. ALMI SANA** pour son aide précieuse, ses conseils constructifs et ses orientations d'efforts pour la réalisation de notre mémoire.

Je remercie vivement Madame **Dr:K.ADAIKA** et **Dr:H.RAHALI** d'avoir accepté de juger ce travail.

Nous remercions également tous les enseignants de génie des procédés.

Enfin , nous remercions aussi toutes les personnes qui nous ont apporté leur aides pour l'accomplissement de ce modeste travail.

Sommaire

Remerciement	
Liste de l'abréviation	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Revue bibliographique sur les bases de schiff	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Généralités sur les bases de Schiff	3
I.2.1 Formation des bases de Schiff.....	3
I-3. Classification des bases de Schiff.....	4
I-3.1. Aldimine.....	4
I-3.2- Cétimine	5
I-4. Utilisation des bases de Schiff.....	6
I.4.1. Dans le domaine médicale	6
I.4.2. Dans le domaine industrielle.....	7
I.4.2.1 Comme catalyse.....	7
I.4.2.2. Comme inhibiteur de corrosion.....	8
I.5. Caractérisation des bases de Schiff.....	8
I.6. Rappel sur les synthèses et les caractérisations des Ligands bases de Schiff et de leurs complexes.....	8
I.6.1. Synthèse par voie chimique.....	8
I.7. Les complexe	11
I.8. Les complexes métalliques.....	13
I.9. Types de complexes.....	14
I.10. Les complexes nickel/base de Schiff.....	15
I.11. les complexes étain/base de Schiff	16

Chapitre II : partie expérimental

II-Matériels et produits

II.1.1 Le point de fusion.....19

II.1.2 spectroscopie ultra-violette et visible UV-Vis.....20

II.1.3 La spectroscopie infrarouge IR.....20

II.1.4 La Résonance Magnétique Nucléaire de proton RMN ^1H21

II.1.5. Produits utilisés.....22

II.1.5.1. Sulfate de Nickel22

II.1.5.2. Chlorure d'étain23

II.1.5.3. Hexane diamine23

II.1.5.4. Salicylaldéhyde24

II.1.5.5. Les solvants.....24

II.1.6. Réactifs utilisés

II.1.6.1. Procédure de synthèse de ligand base de Schiff.....26

II.1.6.2. La purification par recristallisation.....27

II.1.6.3. Procédure de la synthèse des complexes de la SAHD et SACI.....28

II.2. Résultats et discussion

II.2.1 Caractérisation des ligands.....29

❖ La solubilité des ligands.....29

II.2.2. Caractérisations spectrales des ligands.....30

II.2.2.1. Caractérisation par IR.....30

II.2.3. Caractérisation des complexes.....	32
II.2.3.1.Caractérisation physiques des complexes obtenus.....	32
• La solubilité des complexes obtenus.....	32
II.2.3.Caractérisations spectrales des complexes obtenus.....	33
II.2.3.1.UV-Vis	33
II.2.3.2.Spectroscopie IR.....	35
➤ Complexe de Ni-SAHD.....	35
➤ Complexe de Sn-SACl.....	37
II.2.3.RMN.....	39
II.2.3 Caractérisation par RMN 1H, 13C et deux dimensions.....	39
• Complexe Ni-SAHD.....	39
• Complexe Sn-SACl.....	41
Conclusion générale.....	44
Références Bibliographies	
Résumé	

Liste de l'abréviation

SAHD	N,N'-Bis(<i>salicylidene</i>)-1,6- <i>hexanediamine</i>
SACI	Salicylidene o-Chloroaniline
DMSO	Diméthylsulfoxyde.
DMF	Diméthylformamide.
EtOH	Ethanol.
g	Gramme.
kJ	kilo joule.
λ	La longueur d'onde
ml	Millilitre.
mmole	Millimole.
nm	Nanomètre.
Rdt	Le rendement.
T_f	Indique la température de fusion.
UV-Vis	spectroscopie ultra-violette et visible.
IR	spectroscopie infrarouge
RMN 1H	Résonance Magnétique Nucléaire de proton

Liste des tableaux

Tableau II-01	principales caractéristiques des ligands obtenus.
Tableau II-02	Solubilité des ligands synthétisés dans les solvants (+ : soluble, - : insoluble).
Tableau II-03	principales caractéristiques des ligands obtenus.
Tableau II-04	Solubilité des complexes synthétisés dans les solvants.
Tableau II-05	les données ^1H NMR (δ , ppm) de complexe Ni-SAHD.
Tableau II-06	les données ^1H NMR (δ , ppm) de complexe Sn-SACl.

Liste des figures

Figure I-01	Structure générale d'une base de Schiff.
Figure I-02	Mécanisme d'obtention d'une base de Schiff.
Figure I-03	Aldimine primaire.
Figure I-04	Aldimine secondaire.
Figure I-05	cétimine primaire.
Figure I-06	Cétimine secondaire.
Figure I-07	Structure des complexes : (a) le 1,4-bis[3-(2-hydroxy-1-naphthaldimine)propyl]piperazine et (b) le 1,8-bis[3-(2-hydroxy-1-naphthaldimine)-pmenthane.
Figure I-08	Structure des complexes synthétisés.
Figure I-09	Structures mono et dimérique des complexes synthétisés
Figure I-10	Structure du ligand base de Schiff tétradentate synthétisé.
Figure I-11	Structure du complexe base de Schiff avec $M = Ni$
Figure I-12	exemple les solutions de chlorure de cobalt dans l'ammoniaque .
Figure I-13	Structure d'ion métallique s'appelle le polyèdre de coordination. Le polyèdre dont les sommets sont constitués par les atomes directement liés à l'ion métallique s'appelle le polyèdre de coordination.
Figure I-14	Synthèse des bases de Schiff.
Figure I-16	préparation de ces catalyseurs au nickel (II), caractérisation et leur activité catalytique.
Figure II-01	L'appareil de Banc Kofler.
Figure II-02	Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible.
Figure II-03	Spectroscopie Infrarouge.
Figure II-04	Spectroscopie de RMN.

Figure II-05	Aspect cristalline du sulfate du nickel.
Figure II-06	Structure chimique sulfate de nickel.
Figure II-07	aspect cristalline du chlorure d'étain.
Figure II-08	formule chimique Hexane diamine
Figure II-09	formule chimique du salicylaldéhyde.
Figure II-10	Structures chimiques des bases de Schiff synthétisées.
Figure II-11	montage à reflux utilisé pour la synthèse des complexes.
Figure II-12	L'apparence des ligands base de Schiff obtenus.
Figure II-13	Spectre IR des deux ligands synthétisés.
Figure II-14	les principales caractéristiques de nos complexes de Sn et Ni.
Figure II-15	spectre UV-Vis de complexes Ni-SAHD.
Figure II-16	spectre UV-Visible du complexe Sn-SACl.
Figure II-17	Spectre IR du complexe Ni-SAHD synthétisé.
Figure II-18	Spectre IR du complexe Sn-SACl synthétisé.
Figure II-19	le spectre RMN 1H du complexe Ni-SAHD.
Figure II-20	le spectre RMN 13C du complexe Ni-SAHD.
Figure II-21	Structure chimique du complexe Ni-SAHD étudié.
Figure II-22	le spectre RMN 1H du complexe Sn-SACl
Figure II-23	le spectre RMN 13C du complexe Sn-SACl.
Figure II-24	Le spectre RMN deux dimensions du complexe Sn-SACl.
Figure II-25	Structure chimique du complexe Sn-SACl étudié.

Introduction générale

Les bases de Schiff sont des composés porteurs du groupe fonctionnel imine ou azométhine ($-C = N-$). Ce sont les produits de condensation d'amines primaires avec des composés carbonyles qui ont été décrits pour la première fois par Hugo Schiff [1–2].

Ces composés ont montré un large éventail d'activités biologiques, notamment des propriétés antifongiques, antibactériennes, antipaludiques, antiprolifératives, anti-inflammatoires, antivirales et antipyrétiques [3]. En plus, ils ont des propriétés intéressantes dans plusieurs domaines : électrochimique, catalytique, corrosion et inhibition, domaine des polymères, des colorants et des capteurs potentiométriques. Ils sont aussi des intermédiaires organiques qui sont souvent utilisés dans la synthèse chimique et dans le domaine d'extraction des ions métalliques.

L'analyse de la littérature montre qu'un nombre important des bases de Schiff et leurs complexes ont été synthétisés et caractérisés par plusieurs techniques d'analyses (comme l'UV-Visible, la RMN). La réalisation du présent travail nous a permis de maîtriser les procédures de la synthèse de ces composés et de leur séparation par voie chimique. Ainsi que, l'exploitation des spectres des différents est techniques.

Notre objectif, dans ce travail, est d'étudier la structure de nouveaux ligands bases de Schiff leurs complexes d'étain et du nickel.

❖ Pour réaliser ce travail, on a suivi le plan suivant :

Donner un aperçu sur les bases de Schiff et leurs complexes, leur importance et utilisation. (Chapitre I)

Nous avons fourni un aperçu des méthodes analytiques utilisées pour résumer et discuter les résultats obtenus. (Chapitre II)

On termine ce mémoire par une conclusion qui résume les principaux points étudiés avec les résultats et les perspectives attendues de ce travail.

Chapitre I

Revue bibliographique sur les bases de schiff

I.1. Introduction

Les bases de Schiff sont des composés de formule générale $RR'C=NR''$ sachant que R peut être un groupe alkyle ou aryle. Egalement R' peut être un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou aryle. Quant à R'', il peut être soit de la série aliphatique ou de la série aromatique[4] .

I.2. Généralités sur les bases de Schiff

Les bases de Schiff, nommé d'après Hugo Schiff en 1864 [5]. Elles sont des ligands largement exploités en chimie médicale et chimie de coordination, et ce revient à la simplicité de leurs préparation, la diversité de leurs application par le biais de la stabilité relative de leurs complexes avec la majorité des métaux de transition, ces ligands présentent des intérêts potentiels très variées pour un grand nombre de domaines interdisciplinaires [6].

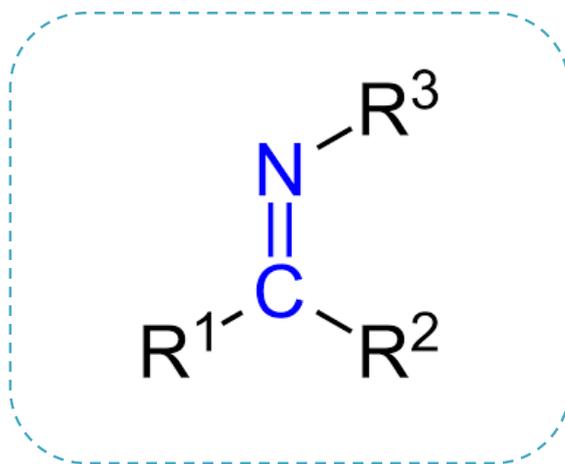


Figure I-01 : Structure générale d'une base de Schiff.

I.2.1. Formation des bases de Schiff

La base de Schiff est formée par une réaction de condensation d'un aldéhyde ou d'une cétone sur l'amine primaire quelle soit aliphatique ou aromatique comme cela est illustré par le schéma suivant :

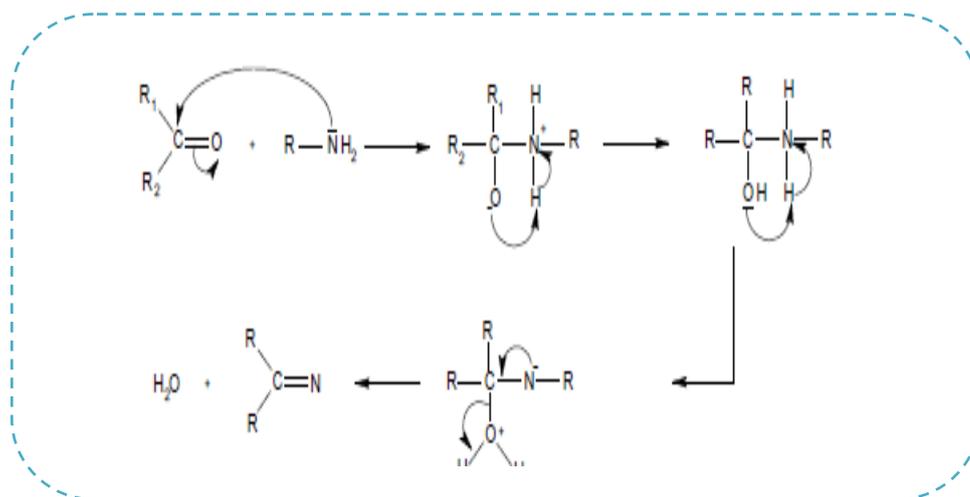


Figure I-02 : Mécanisme d'obtention d'une base de Schiff.

Les bases de Schiff qui contiennent le groupe aryle comme substituant sont considérées les plus stable[7] compte tenu d'une plus large délocalisation électronique sur la surface de la molécule. Ces dernières sont facile à synthétisée. Quant aux bases de Schiff de la série aliphatique, elles sont relativement moins stables que les aromatiques.

Notons que les bases de Schiff issues de la condensation des aldéhydes aliphatiques sont relativement moins stables et facilement polymérisable [8].

Ainsi, on peut noter plusieurs chemins réactionnels permettant d'accéder à ce type de composés [9].

I-3.Classification des bases de Schiff

Les imines sont des analogues des composés carbonylés (aldéhydes et cétones), on peut les classer comme suit :

I-3.1.Aldimine :

Est une imine dans laquelle le carbone lié à l'azote porte un groupe Alkyle et un atome d'hydrogène. Lorsque l'atome d'azote est lié à un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarbyle, on l'appelle respectivement «aldimine primaire » ou« Baldimine secondaire [10] .

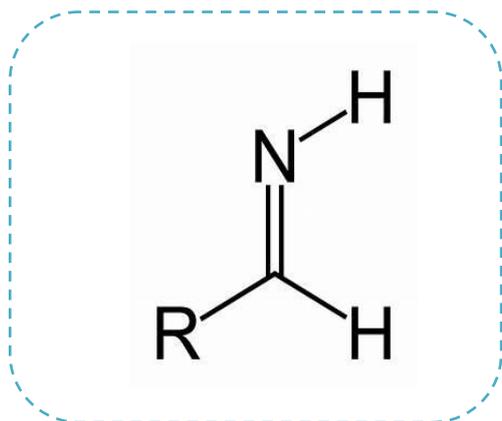


Figure I-03 : Aldimine primaire.

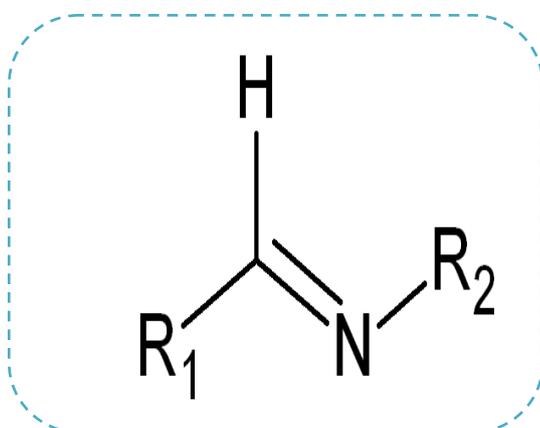


Figure I- 04: Aldimine secondaire.

I-3.2-Cétimine

Une imine dans laquelle le carbone lié à l'azote est attaché à deux groupes alkyles est appelée « cétimine ». De même, en fonction de la nature du substituant de N, on l'appellera « :cétimine primaire » ou «cétimine secondaire »

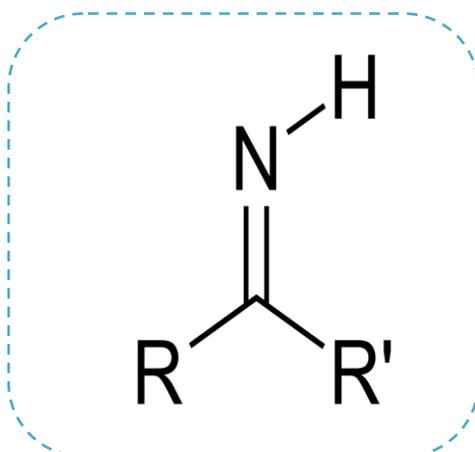


Figure I-05 : cétimine primaire.

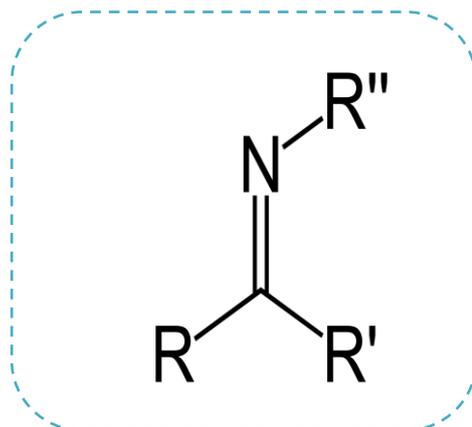


Figure I-06 : Cétimine secondaire.

I-4.Utilisation des bases de Schiff

L'importance en synthèse organique, comme l'acylation des bases de Schiff par l'anhydride acétique, les chlorures d'acides qui conduisent à l'acylation de la double liaison carbone-azote, ces réactions trouvent de l'intérêt dans la synthèse des produits naturels[11].

- On peut utilisées les bases de Schiff comme anti bactérien, anti tuberculose, anticancéreux et aussi des applications industrielles.

I.4.1.Dans le domaine médicale

Vu l'importance des nombreuses propriétés des bases de Schiff et leurs complexes en médecine, Il a été observé que l'activité biologique des bases de Schiff augmente ou diminue avec la chélation des ions métalliques [12-13-14].

Des dérivées des complexes bases de Schiff issues de cobalt (II), de nickel (II) et de cuivre (II) ont montré une activité antibactérienne puissante contre le *Staphylococcus* et une activité antifongiques contre l'*Aspergillus Niger* et l'*Aspergillus flavus* [15].

Des complexes de Ru(II) des ligands d'oxime d'hydrazone, ont présenté une activité considérable contre les espèces bactériennes qui sont capables de se lier à l'ADN du sperme [16].

Les complexes de Cr (III), Fe (III) et Co (III) tétradentates (ONNO) des ligands 1,4- bis [3-(2-hydroxy-1-naphthaldimine)propyl] pipérazine et le 1,8-bis [3-(2-

hydroxy-1-naphthal dimine)-p-menthane, ont montré aussi une activité antimicrobienne modérée [17] par rapport aux antibiotiques standard [18].

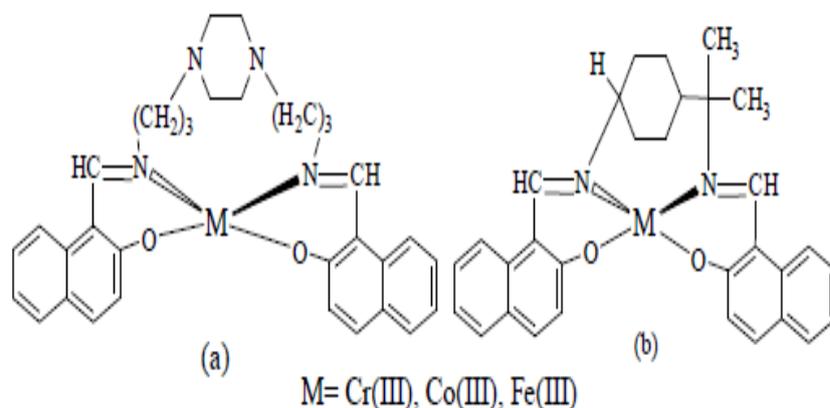


Figure I-07 :Structure des complexes : (a) le 1,4-bis[3-(2-hydroxy-1-naphthaldimine)propyl]piperazine et (b) le 1,8-bis[3-(2-hydroxy-1-naphthaldimine)-pmenthane].

Sans compter l'activité antibactérienne des base de Schiff tridentates, bidentates ainsi que les complexes mono et binucléaires de métaux de transition dérivée du phenylamino-acetohyrazide et dibenzoylméthane sont des bactéricides et des fongicides plus puissants que leurs ligands [19].

Les recherches sur les interactions de l'ADN avec des complexes de métaux de transition fournissent des pistes pour la conception rationnelle de médicaments, ainsi que des moyens pour l'élaboration des sondes chimiques sensibles à l'ADN [20].

I.4.2. Dans le domaine industrielle :

I.4.2.1 Comme catalyse :

A. K. Sutar et al ont étudié les complexes de polymérisation de complexes base de Schiff jouent un rôle majoritaire dans divers réactions de catalyse homogène et hétérogène, l'activité de ces complexes varie avec le type de ligands, les sites de coordination et des ions métalliques.

Nouveaux complexes de manganèse (II) et de manganèse (III) de N, NO substitués -bis (salicylidène) -1,2-diimino-2-méthyléthane ont été préparés et caractérisés. Analyse élémentaire, spectroscopies IR et EPR, spectrométrie de masse, les mesures magnétiques et l'étude de leurs propriétés rédox ont confirmé leurformules

respectives comme $Mn^{III}(H_2O)_2$ et $Mn^{III}(H_2O)_n(ClO_4)$. Substances substituant des électrons sur le phényle Les cycles du ligand stabilisent l'état d'oxydation (II) du manganèse, mais les substituants donneurs d'électrons présents. Les bases de Schiff sont celles qui conduisent aux complexes Mn (III), qui se comportent comme des mimétiques efficaces de la peroxydase en présence du piège hydrosoluble ABTS.

Le taux d'activité de la peroxydase des présents complexes est significativement plus élevé que celui des autres séries de composés à base de Mn-Schiff, probablement en raison de leur polyvalence à adopter en solution une structure qui permet la coordination de la molécule substrat peroxyde d'hydrogène avec le manganèse.[21]

I.4.2.2. Comme inhibiteur de corrosion :

Les bases de Schiff ont été examinées en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour acier doux dans des solutions de HCl à 1,0–6,0 N. Les énergies d'activation en présence et en absence d'inhibiteurs ont été évaluées. Les données de polarisation galvanostatique indiquent que tous ces composés sont principalement des inhibiteurs cathodiques. Tous les inhibiteurs réduisent le courant cathodique et l'aniline N-(p-méthoxybenzylidène) réduit considérablement le courant protecteur. L'effet de différence est positif tant en absence qu'en présence d'inhibiteurs.[22].

I.5. Caractérisation des bases de Schiff

Les fréquences de vibration du groupe (C=N) des ligands des bases de Schiff sont comprises entre 1603 — 1680 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 fonctionnelle.

La RMN du proton H1 est aussi un moyen puissant pour l'élucidation des caractéristiques structurales des bases de Schiff en solution, particulièrement pour l'étude des tautomérismes céto-énolique et thione-thiolique. [23].

I.6. Rappel sur les synthèses et les caractérisations des Ligands bases de Schiff et de leurs complexes

I.6.1. Synthèse par voie chimique

Les années récentes ont témoigné d'une grande quantité d'intérêt pour la synthèse et la caractérisation des complexes qui contiennent des bases de Schiff comme ligands due à leurs applications comme catalyseurs pour beaucoup de réactions. Parmi les travaux consacrés à la synthèse de ces complexes on peut citer.

K.Hussain Reddy et coll [24] qui ont synthétisé une série de complexes macrocycliques du Ni (II) et Cu (II), en utilisant l'acetylacétone avec les différentes diamines aromatiques et aliphatiques suivantes: 1,2-diaminoéthane; 1,2-diaminopropane; 1,2- diaminobenzene; 1,3-diaminobenzene; 1,2-diaminotoluene. Ces complexes sont caractérisés par l'analyse élémentaire, la conductivité, la RMN, l'IR, etc....

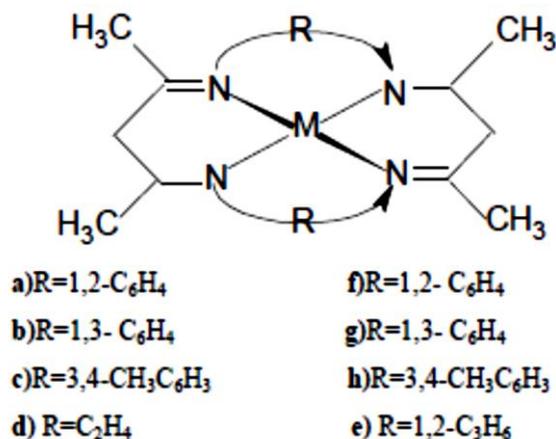


Figure I-08 : structure des complexes synthétisés

Yudhvir. S, Charma et coll [25] ont aussi synthétisé et caractérisé par des méthodes spectroscopiques et électrochimiques, un ligand base de Schiff tétradentate le bis (2, 5- dihydroxy acétophénone) éthylènediamine et ses complexes de Cu (II) monomérique et dimérique. L'analyse par la spectroscopie ultraviolette et visible montre une bande d'absorption du complexe entre 500 et 600 nm, due à la transition des électrons d'orbitales d-d. De plus, ils ont confirmé l'attachement de Cu (II) avec les sites d'oxygène (O) et d'azote (N) du ligand par la spectroscopie infrarouge (I.R). A partir de ces résultats ils ont proposé une géométrie tétraèdre de Cu (II) pour les deux structures mono et dimérique suivantes :

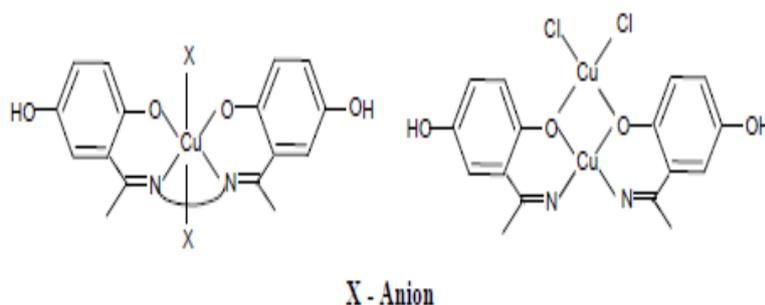


Figure I-09: Structures mono et dimérique des complexes synthétisés.

Les propriétés électrochimiques des complexes base de Schiff de Cu (II) contenant un groupement pyrrolique ont été mises en évidence par la voltampérométrie cyclique par J. Losada et coll [26]. Leurs résultats montrent la formation d'un film sur la surface d'électrode de travail (électrode modifiée). L'étude de son comportement électrochimique indique que la variation de l'intensité du courant de pic est linéaire avec la racine carrée de la vitesse de balayage, confirmant ainsi que le processus électronique de réduction est contrôlé par la diffusion des espèces électroactives.

Lors de l'étude en UV-visible de la variation de la longueur d'onde en fonction du potentiel appliqué, ils ont attribué l'apparition des bandes vers (365 - 400) nm aux transitions π - π^* du ligand, et les bandes dans le domaine du visible à 610, 658 et 662nm aux transitions d-d [27, 28], avec un déplacement des longueurs d'onde résultant de la réduction du métal central Cu(II) / Cu(I). La synthèse d'un ligand base de Schiff macrocyclique et son complexe de Ni(II) a été réalisée par Andrewl et coll [29] par une réaction de condensation du : 2, 6- dicarbonylpyridine avec une quantité de diamino éther et les sels de Ni(II) hydratés, pour former un diimine et tetraimine. Les résultats d'analyse de cette synthèse par les techniques analytiques (IR, RMN 'H, UV-vis) montrent que le cation métallique Ni(II) s'attache avec deux sites d'oxygène (2O) et trois sites d'azote (3N) formant une structure mononucléaire. Les complexes de Co(II), Ni(II) et Cu(II) d'un ligand base de Schiff tétradentate [bis (2- hydroxyanil) acetylacétone], " 2-[[1- methyl-3-[(2- hydroxyphenyl)imino]butylidene} aminophenol ", ont été préparés et caractérisés par l'analyse élémentaire , l'IR et la conductimètre grâce à M. Salavati- Niasari et coll [30].

Les résultats montrent que le ligand base de Schiff forme un anion bivalent avec les donneurs tétradentate N2O2. L'influence de la température, du solvant et du temps a été étudiée sur la réaction d'oxydation. Ils ont constaté que la température a un effet sur la sélectivité du 2- cyclohexène-1-(t-butylperoxy).

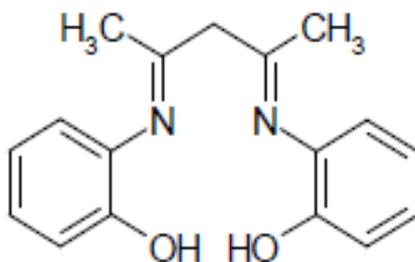
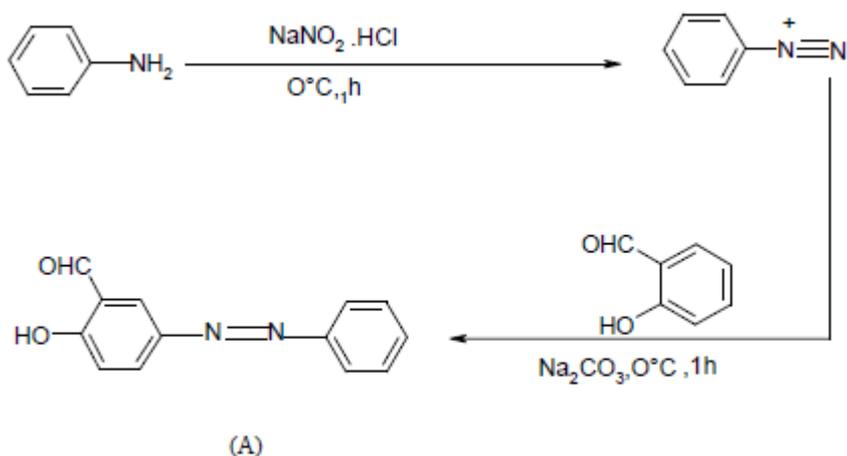


Figure I-10: Structure du ligand base de Schiff tétradentate synthétisé.

Jian-ning Liu et coll [31] ont synthétisé la base de Schiff tétradentate et son complexe de Ni (II) selon les étapes suivantes : - Formation du composé (A) suite au schéma ci-dessous :



La présence de deux molécules de (A) avec une molécule d'O-phényldiamine donne le ligand :

La dernière étape c'est l'addition de l'acétate de nickel $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ sur le ligand (H_2L) qui donne le complexe désiré (voir la structure):

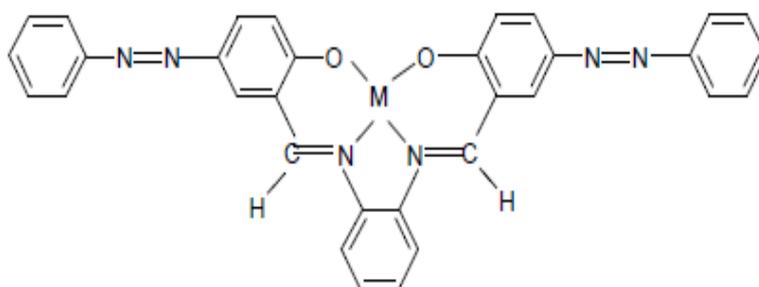
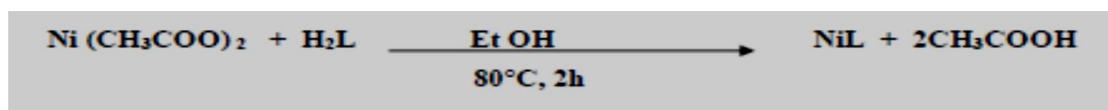


Figure I-11 : Structure du complexe base de Schiff avec $\text{M} = \text{Ni}$

I.7. Les complexe

Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913), un chimiste alsacien qui a passé une grande partie de sa vie à Zürich, est considéré comme le fondateur de la chimie de coordination. A la fin du 19 e siècle, on se posait beaucoup de questions sur les composés des métaux de transitions, que l'on savait analyser. Par exemple, les solutions de chlorure de cobalt dans l'ammoniaque, à partir desquelles on isolait des produits correspondant à une analyse élémentaire

$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Des formules telles que celle-ci furent proposées, par analogie avec la chimie organique :

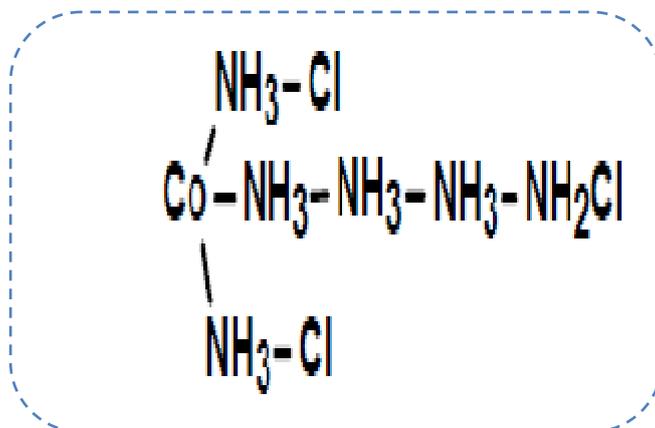


Figure I-12 : exemple les solutions de chlorure de cobalt dans l'ammoniaque .

C'est en 1893 que Werner eut l'inspiration que le nombre de groupement fixés sur l'ion métallique n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation. D'où les trois postulats qu'il proposa :

- 1) Les métaux possèdent deux types de valence, la valence primaire qui correspond à la formation de l'ion et une valence secondaire, qui correspond au nombre de groupements fixés sur l'ion métallique. La valence primaire correspond au nombre d'oxydation La valeur secondaire correspond au nombre de coordination.
- 2) La valence primaire est satisfaite par des ions. Dans l'exemple ci-dessus, trois ions chlorures Cl^- .
- 3) La valence secondaire est satisfaite par des ions (positifs ou, le plus souvent, négatifs) ou par des molécules. Dans l'exemple ci-dessus : les 6 molécules d'ammoniac. On écrira donc la formule du complexe : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Le cation $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ est l'entité complexe, raison pour laquelle on l'écrit entre parenthèses carrées.
- 4) Les valences secondaires sont dirigées vers des positions fixes de l'espace autour de l'atome central [32].

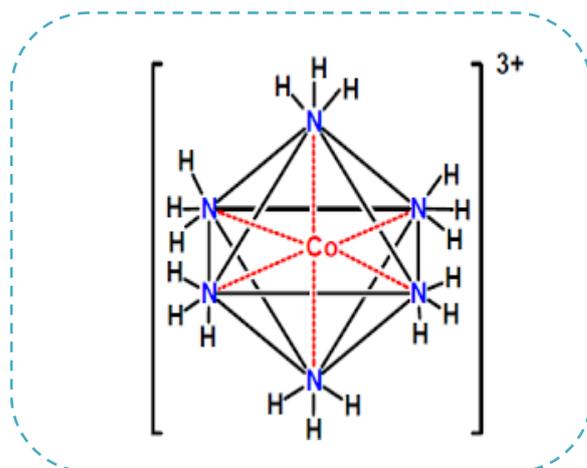


Figure I-13: Structure d'ion métallique s'appelle le polyèdre de coordination.

Le polyèdre dont les sommets sont constitués par les atomes directement liés à l'ion métallique s'appelle le polyèdre de coordination.

I.8. Les complexes métalliques :

Des complexes métalliques de Zn (II), Cd (II), Ni (II), Cu (II), Fe (III), Co (II), Mn (II), Hg (II) et Ag (I) ont été synthétisés. à partir d'un ligand à base de Schiff, préparé par condensation de la 3,4 (méthylènedioxy) aniline et du 5-bromo-salicylaldéhyde. Tous les composés ont été caractérisés par analyse élémentaire, conductance molaire, IR-IR, UV-Vis, RMN 1H, RMN 13C, spectres de masse, DRX sur poudre et analyse thermique (TG / DTA). L'analyse élémentaire suggère que la stoechiométrie est de 1: 1 (métal: ligand). Les données spectrales FT-IR, RMN 1H, RMN 13C et UV-Vis suggèrent que le ligand se coordonne à l'atome métallique par de l'azote imino et de l'oxygène phénolique de manière bidentée. Les données spectrales de masse confirment en outre la masse moléculaire des composés et leur structure. La poudre XRD indique l'état cristallin et la morphologie du ligand et de ses complexes métalliques. Les comportements thermiques des complexes prouvent la présence de réseaux ainsi que de molécules d'eau coordonnées dans les complexes. Le point de fusion favorise la stabilité thermique de tous les composés. Les effets antimicrobiens in vitro des composés synthétisés ont été testés contre cinq espèces bactériennes et trois espèces fongiques par la méthode de diffusion sur puits. Des activités antioxydantes ont également été réalisées pour tous les composés. Les complexes métalliques présentent une activité biologique supérieure à celle de la base de Schiff[33].

I.9.Types de complexes

Le développement du domaine de la chimie bioinorganique a augmenté parce que l'intérêt pour la base de Schiff a été reconnu et qu'un grand nombre des complexes de base de Schiff peuvent servir de modèles pour des espèces d'importance biologique [34]. Certains auteurs [35] ont noté qu'en chimie des métaux de transition, les ligands les plus couramment utilisés sont ceux qui contiennent des ensembles donneurs O, N. Les bases de Schiff sont caractérisées par la présence d'une double liaison C = N (imine) qui est liée à un groupe aryle par l'intermédiaire de l'atome de carbone ou d'azote afin d'éviter une décomposition ou une polymérisation rapide

Figure I-14 [36,37].

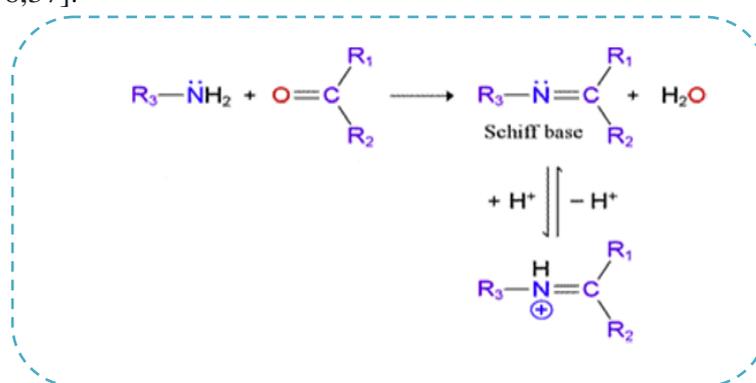


Figure I-14: Synthèse des bases de Schiff

Une aldimine ou azométhine de base de Schiff nommée d'après Hugo Schiff groupe fonctionnel qui contient une double liaison carbone-azote (C = N) synthétisée à partir d'une amine aromatique et d'un composé carbonyle par addition nucléophile, formant un hémiaminal instable ou une carbinolamine, suivie d'une déshydratation pour donner une imine comme indiqué dans La formation d'une base de Schiff par réaction de condensation est influencée par le pH de la solution, les effets stériques et électroniques du composé carbonyle et de l'amine. La réaction de formation dans des solutions fortement acides est défavorable car l'amine est protonée, ce qui nuit à la capacité nucléophile et, dans des conditions très basiques, il n'y a pas suffisamment de protons disponibles pour catalyser l'élimination du groupe hydroxyle de l'hémiaminal (carbinolamine) (étape de déshydratation) [38].

Par conséquent, une réaction de condensation d'aminé catalysée par un acide avec un aldéhyde ou une cétone dans des conditions de reflux est une pratique très courante. En règle générale, les aldéhydes sont utilisés car ils réagissent plus rapidement que les cétones dans les réactions de condensation. Ils sont donc moins encombrés

d'hystériques et électrophiles que les cétones, qui ont une densité électronique supérieure. Le ligand de Salen a été noté [39] comme possédant quatre sites de coordination et lorsqu'il est coordonné à un centre métallique octaédrique, il laisse deux sites axiaux où des ligands auxiliaires peuvent se coordonner. La formation de Salen est illustrée à la figure I-15.

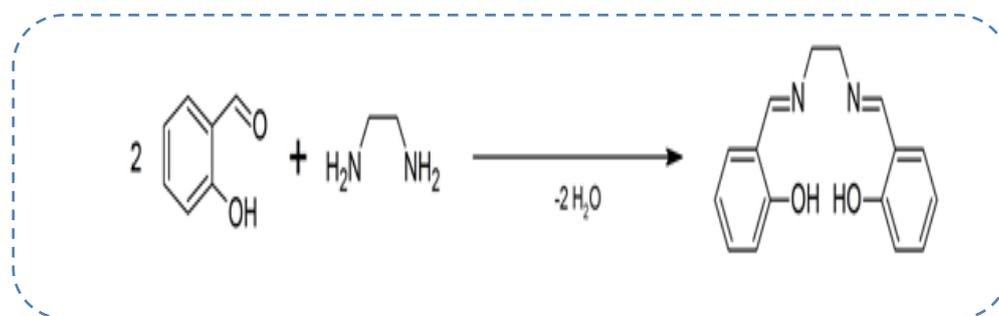


Figure I-15: Synthèse de la bis (salicylidène) éthylènediamine (Salen).

I.10. Les complexes nickel/base de Schiff

Le complexe de nickel [3-MHBdMBn-Ni et P-3-MHBdMBn-Ni] à nickel ancré dans le polymère, supporté par-Ligand-tétradentate ligand base de Schiff sont préparés par les réactions d'une solution de nickel avec un équivalent molaire de 3-MHBdMBn (N, N'-bis (2-hydroxy-3-méthylbenzaldéhyde) 4-méthylbenzène-1,2-diamine) ou un polymère non pris en charge (P-3-MHBdMBn) sur des ligands à base de Schiff dans le méthanol. L'étude structurale révèle que le complexe de nickel (II) de 3-MHBdMBn La base de Schiff est de forme géométrique plane et carrée. La complexation des ions nickel augmente la stabilité thermique de Base de 3-MHBdMBn Schiff. L'activité catalytique du complexe de nickel vis-à-vis de l'oxydation du phénol est étudiée dans le présence de peroxyde d'hydrogène. Les résultats expérimentaux indiquent que la réactivité de P-3-MHBdMBn-Ni est considérablement affecté par le support polymère sur 3-MHBdMBn-Ni et le taux d'oxydation (R_p) pour celui qui n'est pas pris en charge est de $1,28 \times 10^{-6} \text{ mole dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ et pour l'analogue pris en charge est de $1,99 \times 10^{-6} \text{ mole dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. [40]

Les synthèses de dix nouveaux complexes Ni (II) 5a – 5j avec H₂L, un ligand à base de Schiff tridentate (ONO) (2 - ((2-oxybenzylidène) amino) phénolate) ont été décrites et entièrement caractérisées par analyse élémentaire, FT– Spectroscopie IR, électronique, RMN 1H et RMN 13C et diffraction des rayons X sur monocristal. Dans

tous les complexes [Ni (L) B] (où B représente l'imidazole, la 4-benzylpyridine, la 2-méthyl-5-éthylpyridine, la 3-hydroxyméthylpyridine, le 2-méthylbenzimidazole, la 2,6-diméthylpyridine, la 4-méthylpyridine, la 2-isopropylbenzimidazole, 4-méthylpiperidine ou triphénylphosphine), la base de Schiff se déprotonate complètement et se coordonne à l'ion métallique sous la forme d'un ligand trianate dianionique via les atomes d'oxygène et d'azote du donneur. Le nombre de coordination des atomes de Ni (II) est de quatre avec une stéréochimie carrée et planaire déformée. Ceci est en bon accord avec la position de la bande de champ du ligand dans leur spectre électronique, ainsi qu'avec l'analyse de la structure des rayons X pour tous les complexes étudiés. Six complexes sélectionnés sont utilisés comme catalyseurs pour les réactions de couplage Kumada – Corriu et présentent une activité catalytique modérée à bonne dans la synthèse des dérivés biaryliques.[41].

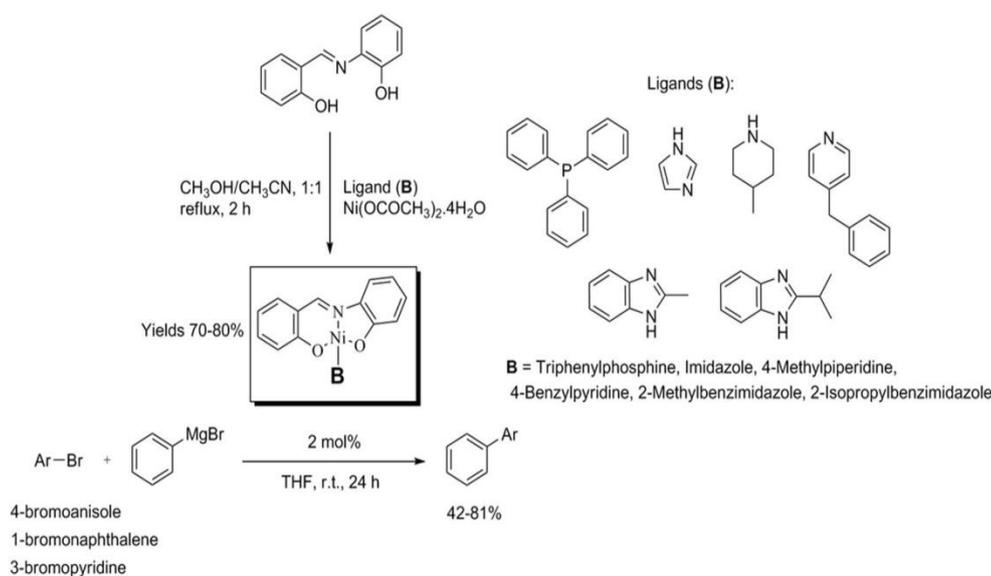


Figure I-16:préparation de ces catalyseurs au nickel (II), caractérisation et leur activité catalytique.

I.11. les complexes étain/base de Schiff

De nouveaux complexes d'étain (IV) de formule empirique, Sn (NNS) I3 (NNS = formes anioniques du 2-quinoléinecarboxaldéhyde de base de Schiff S-méthyl- et S-benzylthiocarbazate) ont été préparés et caractérisés par diverses techniques physico-chimiques . À l'état solide, les bases de Schiff existent en tant que tautomère thione mais, en solution et en présence d'iodure d'étain (IV), elles sont converties en tautomère thiol et se coordonnent à l'atome d'étain sous leurs formes thiolate déprotonées. Les structures du ligand libre, Hqaldsbz et de son complexe de

triiodotine (IV), [Sn (qaldsbz) I₃] ont été déterminées par diffraction des rayons X. Le complexe [Sn (qaldsbz) I₃] a une structure octaédrique déformée, la base de Schiff étant coordonnée à l'atome d'étain sous la forme d'un agent chélateur tridentate chargé de manière uninegative via l'atome d'azote de la quinoléine, l'atome d'azote de l'azométhine et l'atome de soufre thiolate. Les trois ligands iodo sont coordonnés au méridien de l'atome d'étain. La distorsion d'une géométrie octaédrique idéale de [Sn (qaldsbz) I₃] est attribuée à la taille de morsure restreinte du ligand à base de Schiff tridentée.[42].

Une nouvelle série de complexes d'étain (IV) de formule générale [Sn (L-1) (Opri) 2] (1), [Sn (HL-1) 2 (Opri) 2], [Sn (L- 2) (Opri) 2] (3), [Sn (HL-2) 2 (Opri) 2] (4), (L est un dianion de bases de Schiff dérivé de la condensation de 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde avec de la glycine (L-1) et la Lβ-alanine (L-2)) ont été synthétisées par réaction du tétraisopropoxyde d'étain (IV) avec les ligands, dans des rapports stœchiométriques appropriés (1: 1 et 1: 2). Ceci résulterait en le remplacement du groupe isopropoxyde du tétraisopropoxyde d'étain (IV) et de l'hydrogène du ligand avec l'élimination azéotropique de l'isopropanol. On a tenté de prouver la structure des complexes résultants sur la base de l'analyse élémentaire, la résonance magnétique nucléaire IR, ¹H. Le site de liaison du ligand a été identifié par mesure spectroscopique IR. Dans ces complexes, le centre d'étain (IV) est lié à un atome d'oxygène du groupe hydroxyle ou carboxylate. Les données spectrales suggèrent que le groupe carboxylate est coordonné au centre d'étain (IV) de manière monodentate.[43]

Chapitre II

Partie expérimental

II. Matériels et produits

II.1. Matériel utilisés

II.1.1. 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 fond c'est-à-dire passe de l'état solide à l'état liquide. Le point de congélation (ou point de solidification selon les matériaux) est la température de la transition inverse.

Elle est habituellement mesurée sous pression atmosphérique normale

(1 atmosphère) et il y a coexistence entre états solide et liquide entre ces deux points. Pour une substance pure, les points de fusion et de congélation sont théoriquement égaux et constants à pression fixe. Le point de fusion/congélation le plus connu est probablement celui de l'eau (0 °C), celui-ci ayant été pris comme zéro de l'échelle centigrade, souvent confondue avec l'échelle Celsius .

Il est possible de déterminer la nature d'une substance (identification) par la mesure de sa température de fusion. C'est pourquoi la température de fusion est une propriété caractéristique de la matière. Toutefois, cette information n'est pas suffisante pour permettre une identification formelle, plusieurs molécules pouvant avoir une température de fusion très proche. Elle permet par contre d'éliminer du champ du possible des molécules ayant une température de fusion différente de celle mesurée.

Le point de fusion a été déterminé sur un appareil de **Banc Kofler**.

T_f : indique la température de fusion



FigureII-01:L'appareil de Banc Kofler.

II.1.2. La spectroscopie ultra-violette et visible UV-Vis

Un spectrophotomètre UV-visible peut être utilisé comme détecteur pour une HPLC. La présence d'un analyte donne une réponse que l'on peut supposer proportionnelle à la concentration. Pour des résultats précis, la réponse de l'instrument à l'analyte dans la solution inconnue doit être comparée à un étalon : c'est assez similaire à l'utilisation de courbes d'étalonnage. La réponse (la hauteur de pic) pour une concentration donnée est connue sous le nom de facteur de réponse.

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Le domaine du spectre visible (longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm) L'appareil utilisé est Spectro Scan 80 DV. Le solvant utilisé est l'éthanol.



Figure II-02: Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible.

II.1.3. La spectroscopie infrarouge IR

La spectroscopie infrarouge (parfois désignée comme spectroscopie IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique.

Le domaine infrarouge entre 4000cm^{-1} et 400cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules L'appareil utilisé est (FTIR-8300) Le produit utilisé est le KBr.



Figure II-03 :Spectroscopie Infrarouge.

II.1.4. Résonance Magnétique Nucléaire de proton RMN ^1H

La spectroscopie RMN est une technique qui exploite les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Elle est basée sur le phénomène de résonance magnétique nucléaire (RMN), utilisé également en imagerie médicale sous le nom d'IRM.

La spectrométrie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Nous n'étudierons que la RMN ^1H , donc le noyau de l'atome d'hydrogène.



Figure II- 04 : Spectroscopie de RMN.

II.1.5. Produits utilisés

II.1.5.1. Sulfate de Nickel : sulfate de nickel (II), ou tout simplement le sulfate de nickel, désigne généralement le composé inorganique de formule $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ce sel de couleur bleue hautement soluble est une source commune de l'ion Ni^{2+} pour la galvanoplastie. Environ 40 000 tonnes ont été produites en 2005. Il est principalement utilisé pour la galvanoplastie du nickel.



Figure II- 05 : aspect cristalline du sulfate du nickel.

L'hexahydrat et tétragonal commun cristallise dans une solution aqueuse entre 30,7 et 53,8 ° C. En dessous de ces températures, un heptahydraté cristallise et au-dessus de ces températures, un hexahydraté orthorhombique se forme. La forme jaune anhydre, NiSO_4 , est un solide à point de fusion élevé que l'on rencontre rarement en laboratoire. Ce matériau est obtenu en chauffant les hydrates à une température supérieure à 330 ° C. Il se décompose à des températures encore plus élevées en oxyde de nickel.

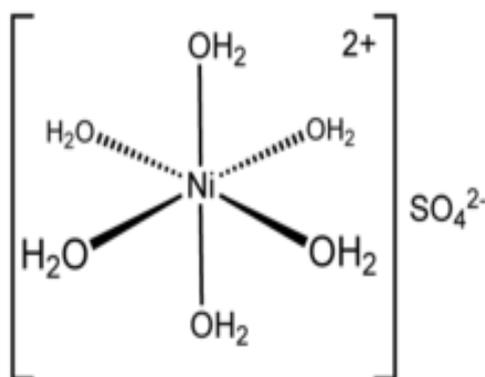


Figure II-06 : Structure chimique sulfate de nickel.

II.1.5.2. Chlorure d'étain

Le chlorure d'étain (II) est un solide ionique cristallin blanc, inodore, de formule brute SnCl_2 . Appelé aussi chlorure stanneux, sel d'étain ou dichlorure d'étain. Il ne doit pas être confondu avec le chlorure stannique (SnCl_4) ou chlorure d'étain(IV), qui est plus dangereux.



Figure II- 07 : aspect cristalline du chlorure d'étain.

II.1.5.3. Hexane diamine

est un composé organique de formule semi-développée $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$. Ce solide blanc hygroscopique a une forte odeur d'amine, semblable à celle de la pipéridine.

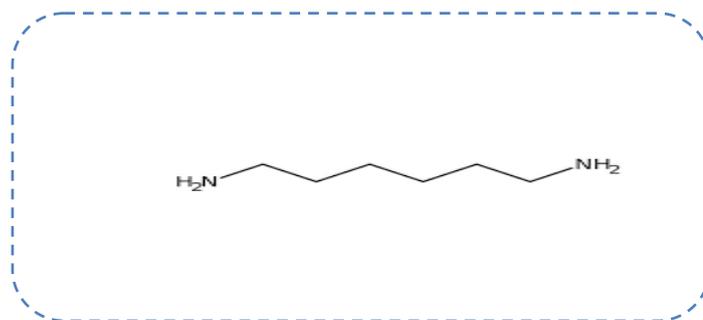


Figure II- 08: formule chimique Hexane diamine.

Cette diamine aliphatique est préparée par hydrogénation de l'adiponitrile de formule $\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$. Environ un million de tonnes sont produites annuellement.

Sa bifonctionnalité lui permet de servir de monomère pour la synthèse de polymères. Elle est surtout utilisée pour fabriquer plusieurs polyamides, en particulier le Nylon 6-6 via la polycondensation avec l'acide adipique. Comme toutes les diamines

primaires, elle est bivalente dans les polyamidifications et tétravalente quand elle intervient comme agent de réticulation avec les résines diépoxydes.

L'hexaméthylène diamine est modérément toxique. Comme tous les composés organiques, elle est incompatible avec les oxydants forts.

II.1.5.4.Salicylealdéhyde

Est un produit (2-hydroxybenzaldéhyde) est un composé organique aromatique de formule $C_6H_4CHO-2-OH$. Il est présent à l'état naturel dans certains végétaux et certains insectes. Il est aujourd'hui présent dans de nombreux parfums et est utilisé dans de nombreuses industries chimiques et pharmaceutiques. Le salicylaldéhyde utilisé dans ce travail est produit commerciales de la marque Fluka. Il a été utilisé sans purification comme un réactif de départ dans la synthèse de la base de Schiff étudié.

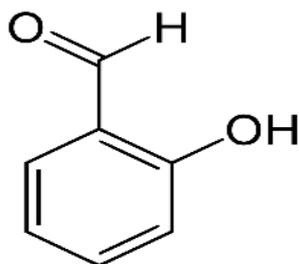


Figure II- 09 : formule chimique du salicylaldéhyde

II.1.5.5.Les solvants

Les solvants utilisés (chloroformé, éthanol, méthanol, Acétone ,Octanol, DMF et DMSO. DMSO a été utilisé dans l'étude antibactérienne à savoir le diméthyle sulfoxide, solvant stérile ne permettant pas la croissance des bactéries.

❖ Le chloroforme(trichlorométhane)

est un composé chimique organochloré de formule brute $CHCl_3$.Fréquemment utilisé comme solvant, le chloroforme tend à être remplacé actuellement par le dichlorométhane, aux propriétés similaires mais moins toxique. Le chloroforme a autrefois été utilisé comme anesthésique dans les blocs opératoires et comme conservateur pour la viande.

❖ L'éthanol (alcool éthylique ou plus simplement alcool)

C'est un liquide incolore, volatil, inflammable et miscible à l'eau en toutes proportions. C'est un psychotrope, et l'une des plus anciennes drogues récréatives, sous la forme de boisson alcoolisée. L'éthanol est utilisé par l'industrie agroalimentaire (pour la production de spiritueux notamment), la parfumerie et la pharmacie galénique (comme solvant) ainsi qu'en biocarburant (bioéthanol). Il est en outre utilisé dans les thermomètres à alcool.

❖ Le méthanol (alcool méthylique)

Est un composé chimique de formule : CH_3OH (souvent abrégé en Me OH). C'est le plus simple des alcools.

C'est un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique avec une odeur caractéristique, plus douce et sucrée que celle de l'éthanol (alcool éthylique). À température ambiante, ce liquide polaire sert d'antigel (pour liquide de refroidissement par exemple), de solvant, carburant (en aéromodélisme ou en speedway) et comme dénaturant de l'alcool éthylique. Ces deux alcools restent néanmoins dissociables par distillation. En effet la température d'ébullition de l'alcool méthylique n'est que de 65°C alors que celle de l'éthanol est de 79°C . Le méthanol sert aussi à produire le biodiesel par réaction de trans-estérification.

❖ L'acétone (nom féminin)

est en chimie le composé le plus simple de la famille des cétones. De formule brute $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, c'est un isomère du propanal. Son nom officiel UICPA est propanone mais elle est aussi connue sous les noms de diméthylcétone, 2-propanone, propan-2-one et bêta-cétopropane.

❖ L'octan-1-ol (n-octanol)

Est un alcool linéaire de formule brute $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$. Il est produit à partir de l'éthanol. Le terme octanol est aussi (un peu abusivement) employé pour désigner tous les isomères du n-octanol c'est-à-dire les autres alcools de formule $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$, notamment selon la position du groupement hydroxyle sur la chaîne de 8 carbones (ce qui laisse 4 isomères possibles, indistincts du fait que les symétries sont normalement non chirales en absence de conformation forcée par le voisinage d'un mélange), ou les composés avec une chaîne principale de carbone raccourcie à 6 carbones et 2

groupements méthyles avec plusieurs placements possibles (ainsi que plusieurs placements pour la fonction alcool sur la chaîne principale ou les méthyles), ou encore plus courts (et plus compacts) à 4 ou 5 carbones sur la chaîne la plus longue et des groupements méthyles, éthyles ou butyles.

❖ Le N,N-diméthylformamideo (DMF)

Est un solvant courant en chimie organique de formule $\text{HCO-N}(\text{CH}_3)_2$. Ce liquide incolore est miscible à l'eau et à la majorité des liquides organiques. C'est un solvant aprotique polaire à haut point de fusion/ébullition utilisé couramment pour les réactions chimiques. Le DMF est un ami de dérivé de l'acide formique et de la diméthylamine. Il facilite les réactions de $\text{S}_\text{N}2$ notamment. Il peut être synthétisé à partir de l'acide formique et de la diméthylamine. Il n'est pas stable en présence de base forte comme la soude (hydroxyde de sodium) ou d'acide fort comme l'acide sulfurique, ou encore l'acide chlorhydrique. À haute température, il se décompose en acide formique et diméthylamine. Le DMF pur est inodore tandis qu'il acquiert souvent une odeur de poisson lors de sa dégradation, en raison de la présence de diméthylamine.

❖ diméthylsulfoxyde (DMSO)

est un solvant polaireorganosulfuré, aprotique, de formule $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$. Il se présente comme un liquide incolore, qui dissout à la fois des composés polaires et non-polaires, et qui est miscible dans une large gamme de solvants organiques, ainsi que dans l'eau. Il pénètre très facilement et rapidement la peau avant de diffuser dans tout l'organisme, ce qui explique qu'une personne en ayant reçu sur la peau peut ensuite rapidement ressentir un goût d'ail dans la bouche.

II.1.6. Réactifs utilisés

II.1.6.1. Procédure de synthèse de ligand base de Schiff

Les bases de Schiff : la N,N'-Bis(salicylidene)-1,6-hexane diamine (SAHD) et la Salicylidene o-Chloroaniline (SACI), utilisées dans ce travail ont été synthétisées selon la méthode opératoire classique [44], par condensation directe dans de l'éthanol à reflux, un mélange équimolaire (0,5 mole) d'aldéhyde salicylique sur l'hexane diamine ou le o-chloroaniline. L'ensemble est maintenu à reflux et sous agitation magnétique pendant environ deux heures. Le mélange est ensuite refroidi à

température ambiante, lavé plusieurs fois à l'éthanol, puis concentré par élimination du solvant à l'aide de l'évaporateur rotatif. Les produits finaux obtenus, ont été isolés sous forme des solide, est enfin purifiées par recristallisation dans l'éthanol absolu.

Une fois élaborée, ces bases de Schiff ont été caractérisées par spectroscopies infrarougeet électronique par RMN du proton.

II.1.6.2. La purification par recristallisation

La purification des produits solides obtenus a été effectuée par recristallisation. Le solvant de recristallisation idéal est celui pour lequel le produit à recristalliser est soluble à chaud et insoluble à froid .Les impuretés sont solubles aussi bien à chaud et à froid.

On fait des essais systématiques : dans un tube à essai quelques cristaux sont placés et environ 1 mL de l'un des solvants indiqués ci-dessus : si le composé se dissout, le solvant est évidemment sans valeur ; s'il ne se dissout pas, le tube est alors chauffé doucement ; lorsque le composé se solubilise partiellement, on ajoute quelques gouttes supplémentaires du solvant afin d'obtenir une dissolution totale. Si une solution homogène est obtenue, on refroidit le tube. Si le choix du solvant est correct on doit observer l'apparition des cristaux. Si aucune solubilité n'est notée ou si aucun cristal n'est obtenu, le solvant n'est pas approprié et on en essaie un autre jusqu'à l'obtention de cristaux.

Après la formation des cristaux ; filtré le produit sous vide et rincer avec un peu d'éthanol froid.

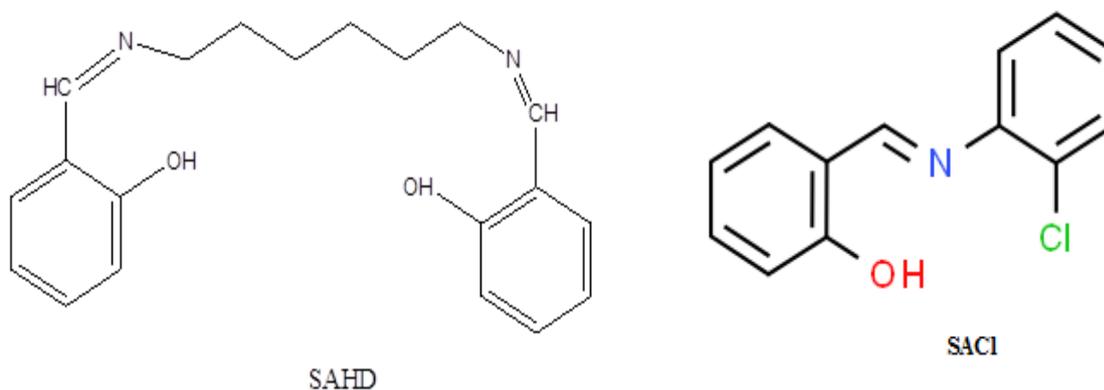


Figure II- 10: Structures chimiques des bases de Schiff synthétisées.

II.1.6.3. Procédure de la synthèse des complexes de la SAHD et SACI

Les complexes métalliques de la SAHD et la SACI ont été préparés en prenant 100 ml d'éthanol et (20,00mmol (6,5 g)) de SAHD avec NiSO_4 (20 mmol (5.26g)) ou (16,00mmol(6,5g)) de la SACI ou (16 ,00mmol (3.61g)) SnCl_2 . Le mélange est placé dans un ballon Bicol menu d'un réfrigérant et un thermomètre. L'ensemble est maintenu à reflux à 60° C et sous l'agitation magnétique pendant 8h. Après, le mélange obtenu est alors filtré et lavé plusieurs fois par le solvant utilisé et puis filtré et recristallisé dans le solvant chaud et finalement séché à m'air libre.

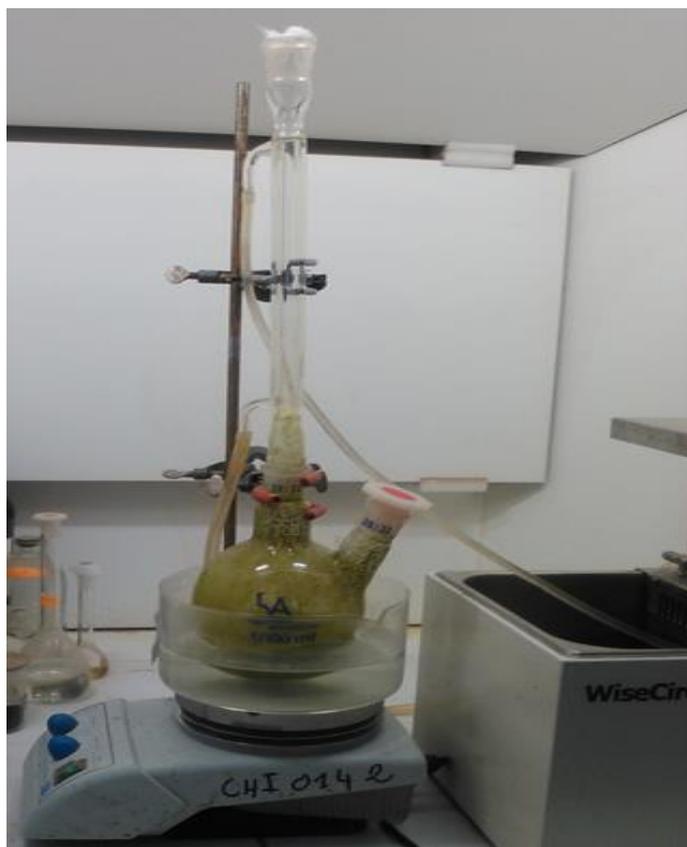


Figure II- 11:montage à reflux utilisé pour ma synthèse des complexes.

Les complexes purifiés et séché ont été caractérisés par plusieurs techniques physiques.

II.2. Résultats et discussion

II.2.1 Caractérisation des ligands

II.2.1.1. Caractérisations physiques des ligands SAHD et SACI

Les bases de Schiff synthétisées ont été obtenues avec un très bon rendement, varié entre 70 et 83 %. En générale, ces molécules n'ont pas une odeur caractéristique et elles sont toutes des solides de couleurs différentes à l'état normal.

L'ensemble des caractéristiques physiques des produits élaborés sont résumées dans le tableau 1.

Tableau II-01: principales caractéristiques des ligands obtenus.

Base de Schiff	Rendement (%)	Couleur	point de fusion (°C)
SACI	70	Cristaux jaune	185
SAHD	83	Cristaux orange	150

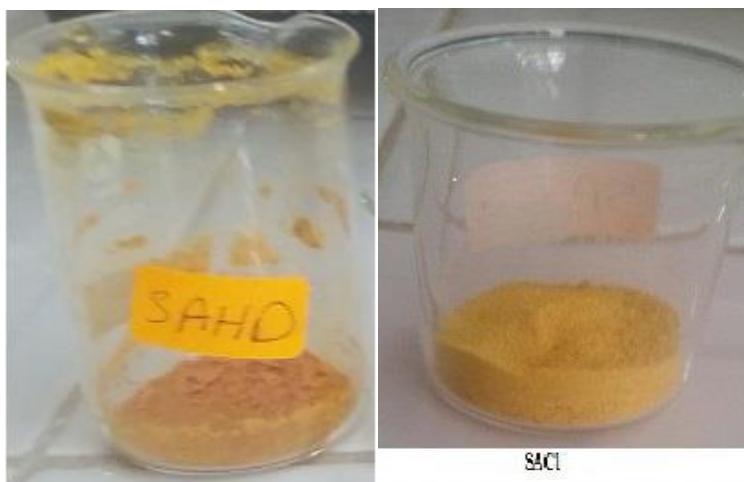


Figure II- 12 : L'apparence du ligand base de schiff obtenus.

II.2.1.2. Caractérisation chimique des ligands SAHD et SACI

❖ La solubilité des ligands

Les bases de Schiff sont reconnues par leur solubilité dans presque, tous les solvants organiques. Le tableau II-02 montre que les deux ligands synthétisés sont solubles dans les solvants choisis à température ordinaire. Ces ligands ne sont pas

solubles dans l'eau froide mais ils se dissolvent à haute température avec des faibles concentrations.

Tableau II-02: Solubilité des ligands synthétisés dans les solvants (+ : soluble, - : insoluble).

Composé	SAHD	SACI
Ether	+	+
Toluène	+	+
Chloroforme	+	+
Ethanol	+	+
Eau à haute température	+	+

II.2.2. Caractérisations spectrales des ligands

II.2.2.1. Caractérisation par IR

Les spectres (IR) des bases de Schiff obtenues, ont été enregistrés à l'aide de disques de KBr, par le spectrophotomètre à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF SHIMADZU type FTIR-8400S dans le domaine 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Ces spectres représentent les bandes caractéristiques suivantes :

- Une large bande aux alentours de 3448.2 cm^{-1} correspondante à la vibration d'élongation du groupement phénolique OH lié, ce qui prouve la présence de la liaison hydrogène O-H...N.
- Une bande située à 1459 cm^{-1} correspondante à la vibration de cisaillement $\delta_{\text{O-H}}$, alors que celle située à 803.01 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation $\gamma_{\text{O-H}}$.
- La bande située à 1453 cm^{-1} correspondante à la vibration de valence de la liaison C-O.
- Une bande située à 3035.22 cm^{-1} présente la vibration de la valence $\nu_{\text{C-H}}$ aliphatique et celle située à 1427 cm^{-1} correspondante à la vibration de cisaillement $\delta_{\text{C-H}}$ aliphatique.

- La bande caractéristique à la vibration d'élongation de la liaison C=N, est apparue entre 1612 et 1620 cm^{-1} et celle de la vibration de valence $\nu_{\text{C-N}}$ est située à 1213 cm^{-1} .
- Les bandes caractéristiques des vibrations des liaisons des cycles aromatiques mono et ortho-substitué sont situées entre 3188 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations d'élongation $\nu_{\text{C-H}}$ aromatique symétrique ou asymétrique et les deux bandes situées à 1542 cm^{-1} et 1181 cm^{-1} qui sont assignées aux vibrations de cisaillement $\delta_{\text{C=C}}$ aromatique. L'absorption enregistrée à 781 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation $\gamma_{\text{C-H}}$, alors que celle située à 739 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation $\gamma_{\text{C=C}}$ aromatique.

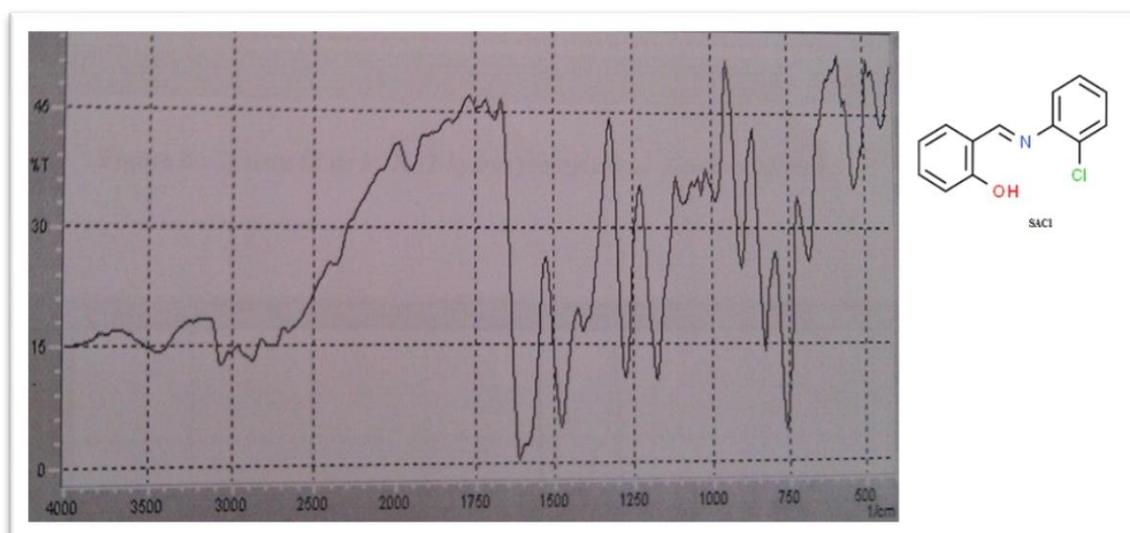
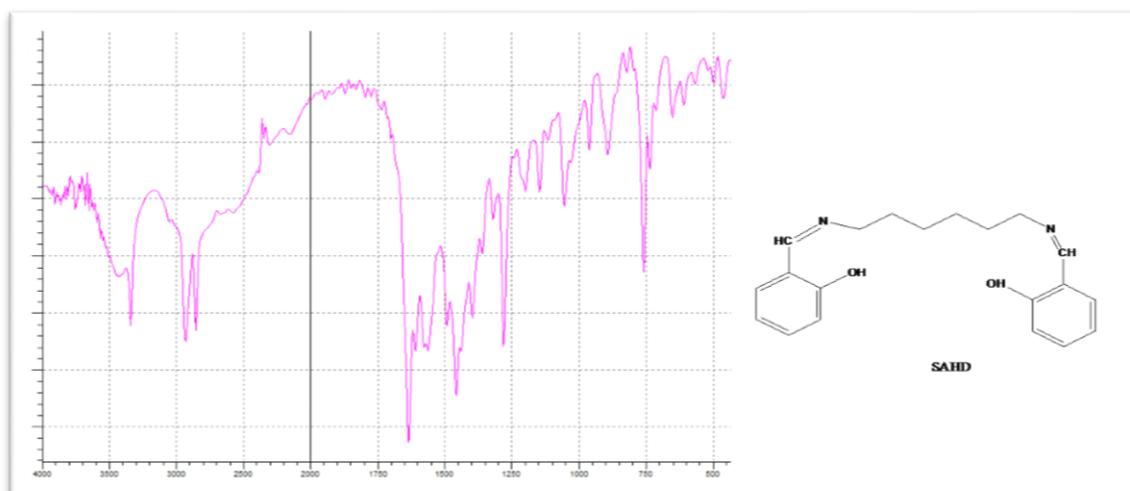


Figure II- 13: Spectre IR des deux ligands synthétisés

II.2.3. Caractérisation des complexes

II.2.3.1. Caractérisation physiques des complexes obtenus

Les complexes synthétisés sont des produits solides stables et ils sont obtenus avec un bon rendement. Le tableau II-3 résume les principales caractéristiques de nos complexes et la figure 10 montre l'aspect des complexes de Sn et Ni

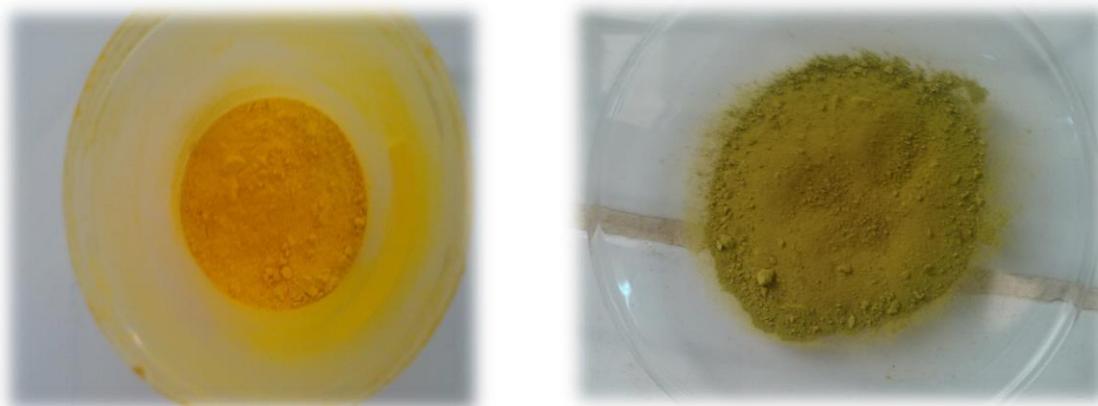


Figure II- 14 : les principales caractéristiques de nos complexes de Sn et Ni

Tableau II- 03: principales caractéristiques des ligands obtenus.

	Abréviation	Aspect	couleur	Rendement (%)	Point de fusion (%)
complexe	Sn-SACl	poudre	jeune	50	140
	Ni-SAHD	poudre	Vert foncé	55	170

II.2.3.2. Caractérisation chimique des complexes obtenus

- **La solubilité des complexes obtenus**

Pour but de caractériser les complexes obtenus par des méthodes physiques nous devons étudier la solubilité de ces produits dans différents solvants selon leur disponibilité. Le tableau 04 présente les résultats des tests de solubilité obtenus. Nous avons observé que le complexe Ni-SAHD est très soluble dans DMF et DMSO et soluble méthanol et insoluble dans les autres solvants. Le complexe Sn-SACl est peu

soluble dans le dichlorométhanol et l'acétone et méthanol et chloroforme soluble dans l'eau, est très soluble dans DMF, et DMSO et octanol.

Tableau II- 04:Solubilité des complexes synthétisés dans les solvants

(S : soluble, TS : très soluble., InS : insoluble)

Les solvants	Les complexes		La solubilité
	Sn-SACl	Ni-SAHD	
éthanol	TS	InS	
Dichlorométhanol	S	InS	
chloroforme	S	InS	
Acétone	S	InS	
méthanol	S	S	
octanol	TS	InS	
L'eau	S	InS	
DMF	TS	TS	
DMSO	TS	TS	

II.2.3.Caractérisations spectrales des complexes obtenus

II.2.3.1.UV-Vis

- **Complexe Ni-SAHD**

La figure II-15 présente le spectre UV-Vis du complexe Ni-SAHD enregistré dans le DMSO et le DMF. Ce spectre montre une transition intense à 350.9 nm probablement dues à des transferts de charge entre ligand et métal. Une bande située à 484.16 nm et un épaulement situé à 568.43 nm et une bande située à 986.18 nm correspondent aux transitions $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$, $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$ et $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(F)$, respectivement. Ces résultats sont accords avec ceux rapporté sur une géométrie octaédrique autour de l'ion de nickel (II). [45]

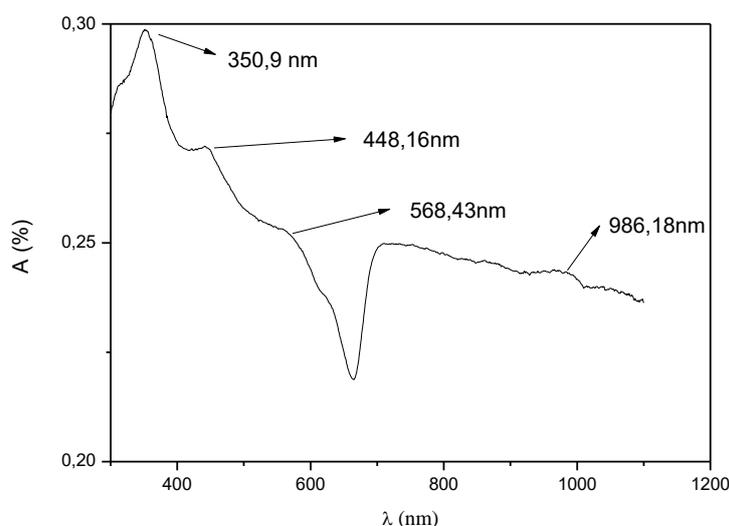


Figure II- 15 : spectre UV-Vis de complexes Ni-SAHD.

- **complexe Sn-SACl**

L'étude du spectre UV-Visible du complexe Sn-SACl enregistré dans le DMF, montre trois transitions. L'une située à 253 nm attribuée à la transition $n \rightarrow \pi^*$ qui indique le transfert de charge entre ligand et métal. Le deuxième situé à 471.8 nm indique que la complexation a eu lieu par la transition de transfert de charge ligand-métal (LMCT) et la troisième à 512 nm ce que signifie formation du complexe d'étain et le ligand.

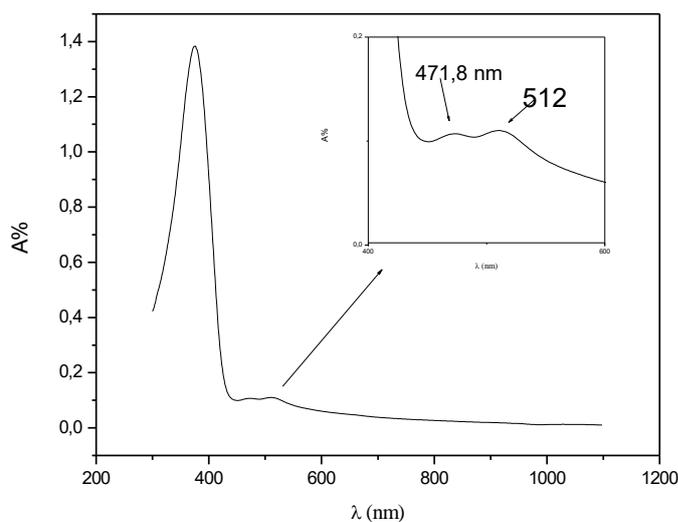


Figure II-16: spectre UV-Vis de complexes Sn-SACl.

II.2.3.2.spectroscopie IR

Dans les spectres IR des complexes synthétisés, nous observons plus les bandes caractéristiques des ligands, l'apparition des nouvelles bandes caractérisent les la vibration des liaisons métal-oxygène et métal-azote.

➤ Complexe de Ni-SAHD

La bande de vibration d'élongation de la liaison (C-O) de forte intensité apparait à 1452 cm^{-1} . On aperçoit aussi des bandes de vibration de la liaison (C-H) aux alentours de 1340 cm^{-1} , et celles de la liaison (C-O) 1220 cm^{-1} . La bande de vibration d'élongation des liaisons (C-N), entre 1220 et 1020 cm^{-1} . La bande de vibration d'élongation de la liaison (C-C) est à 850 cm^{-1} . La bande d'absorption de déformation de la liaison (C-H) aromatique d'intensité variable se présente entre $700-800\text{ cm}^{-1}$. un pic intense à 1622 cm^{-1} est attribué à l'élongation du groupement azométhine (C=N) [45].

Le spectre présente aussi des bandes d'absorption de la liaison (Ni-N) à 529 cm^{-1} . Et enfin les bandes d'absorption de la liaison 421 cm^{-1} (Ni-O) [46].

• Ni-SAHD

liaison	Fréquence (cm^{-1})
C-O	1452
C-H	1340
C-O	1220
C-N	1220 et 1020
C-C	850
C-H	700-800
C=N	1622
Ni-N	529
Ni-O	421

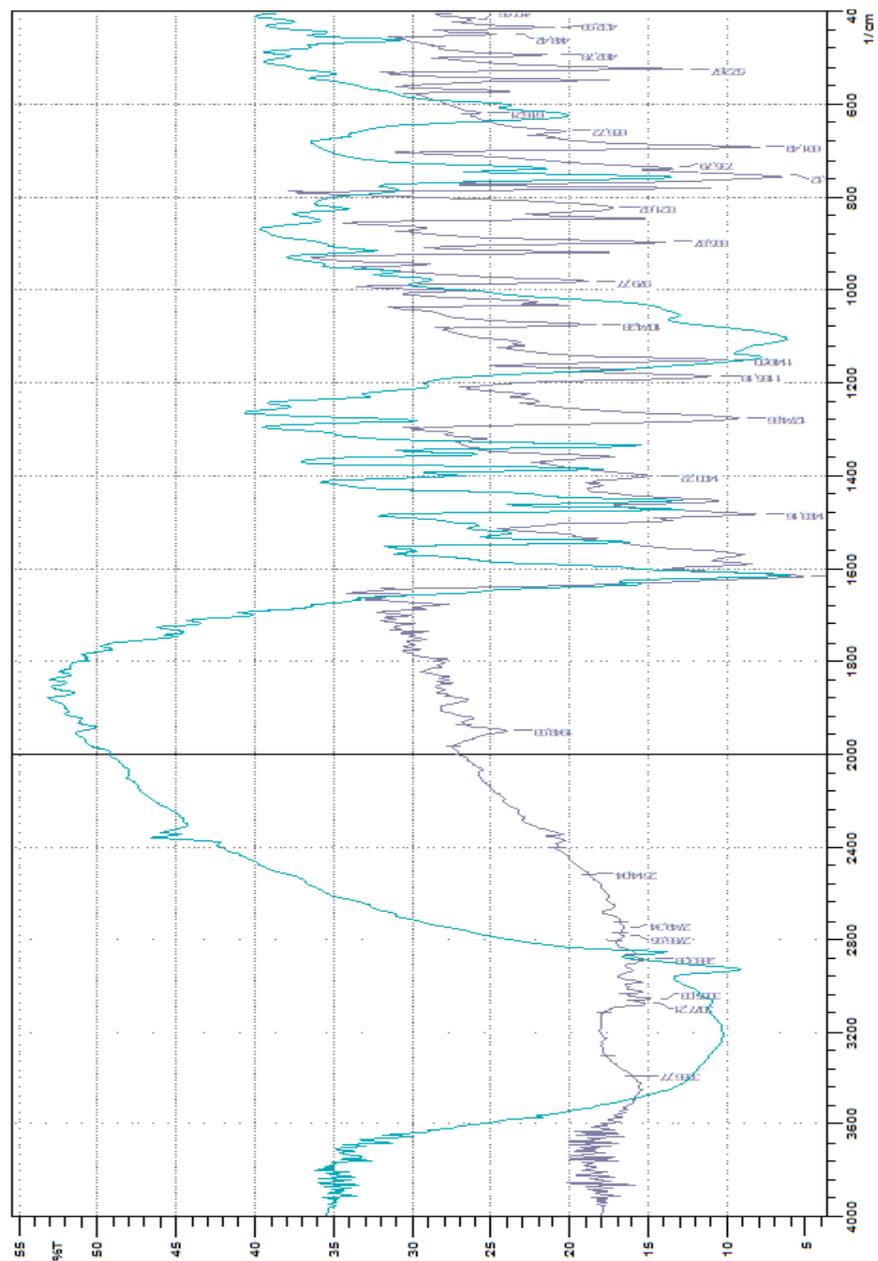


Figure II-17: Spectre IR du complexe Ni-SAHD synthésé.

❖ Complexe de Sn-SACl

Les informations qu'on peut tirer de l'analyse IR du complexe Sn-SACl sont : un léger déplacement bathochrome de la bande d'absorption de la fonction imine (C=N) comparativement à celle trouvée dans son ligand 1615.27 cm^{-1} . Ce déplacement montre que l'atome d'azote s'est lié à l'ion métallique d'étain ce qui est confirmé par l'apparition de nouvelles bandes situées à 522.67 cm^{-1} (Sn-O), 432.99 cm^{-1} (Sn-N). Toutes ces valeurs sont consistées avec celles détectées dans plusieurs travaux portés sur les complexes d'étain. [47, 48, 49]

▪ Sn-SACl

liaison	Fréquence (cm^{-1})
C=N	1615.27
Sn-O	522.67
Sn-N	432.99

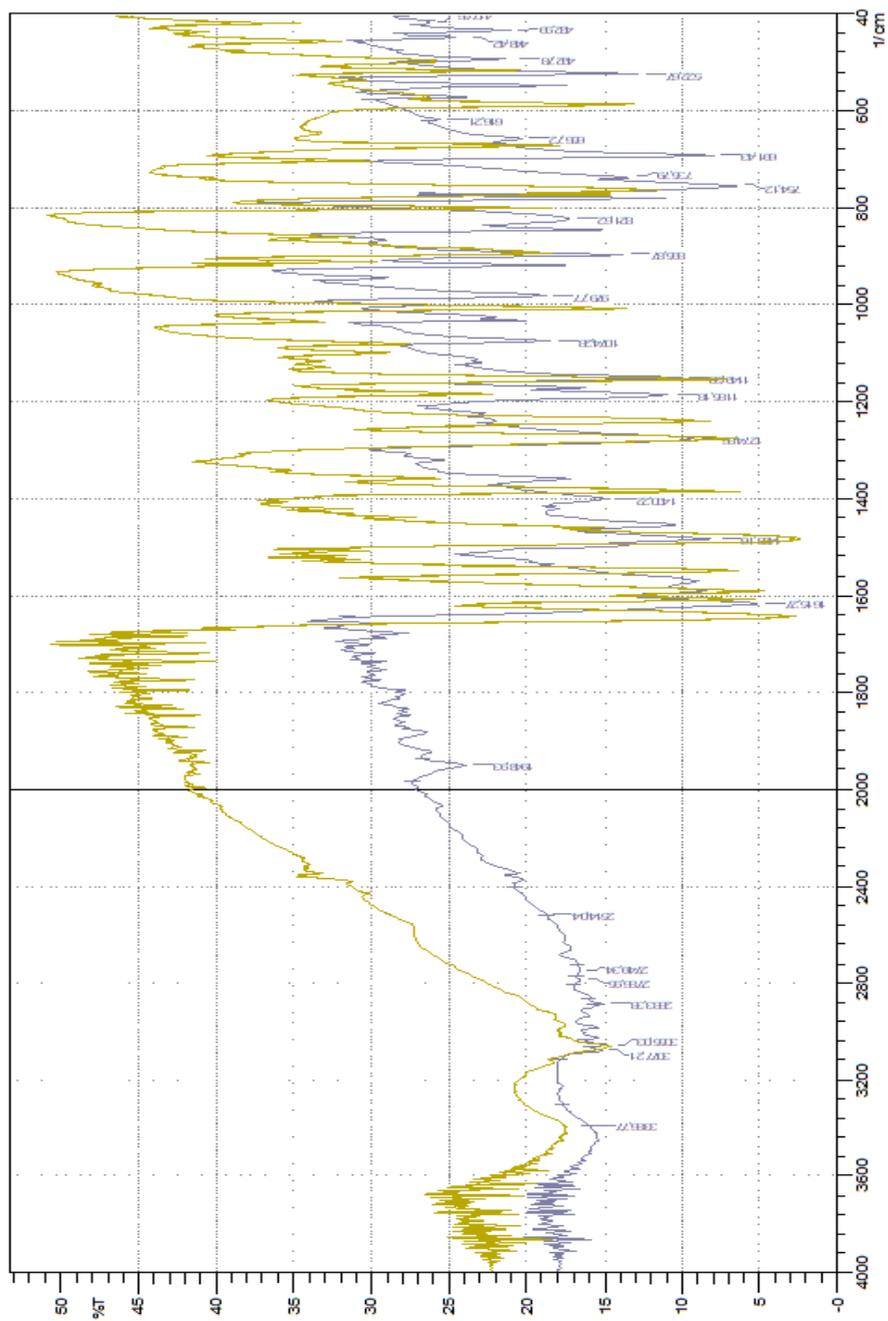


Figure II-18: Spectre IR du complexe Sn-SACl synthésé.

II.2.3 Caractérisation par RMN ^1H , ^{13}C et deux dimensions

- **Complexe Ni-SAHD**

La figure II-19 montre le spectre RMN ^1H du complexe Ni-SAHD enregistré dans le DMSO. Le Tableau II-5 donne les déplacements chimiques des protons du cycle benzénique, des substituants et des fonctions pour le complexe sous leurs formes totalement protonées et déprotonées.

Le spectre de complexe Ni-SAHD présente un multiplet situé dans l'intervalle de 1-1.8 ppm et un triplé situé à 3.4 ppm correspond aux protons du groupement CH_2 aliphatiques. Un multiplet situé aux alentours de 6.5-7.7 ppm correspond aux protons du cycle benzénique substitué en ortho. La raie singlet située en 8.4 ppm correspond au proton du groupement $\text{CH}=\text{N}$.

Le nombre de protons calculé par l'intégration indique que qu'une molécule de ligand est liée avec l'ion métallique de nickel. La disparition de la raie caractéristique du groupement OH phénolique du spectre de complexe indique la formation de la liaison Ni – O-.

Tableau II- 05 : les données ^1H NMR (δ , ppm) de complexe Ni-SAHD

Base de Schiff	δ (ppm)	Integration	Multiplicité
Ni-SAHD	1-1.8	4	m
	3.4	2	t
	6.5-7.7	4	m
	8.4	1	s

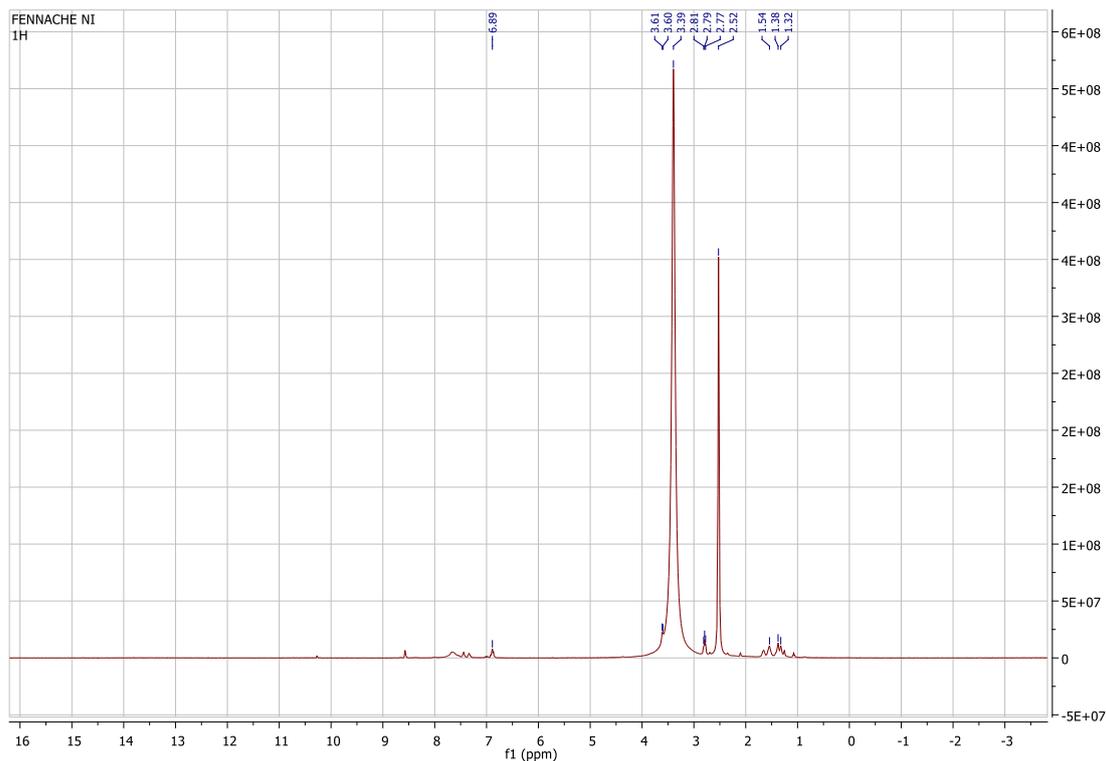


Figure II- 19: le spectre RMN 1H du complexe Ni-SAHD.

Le spectre RMN deux dimensions du complexe Ni-SAHD présenté par la figure II-20 vient en accord avec les résultats obtenus du spectre RMN du proton.

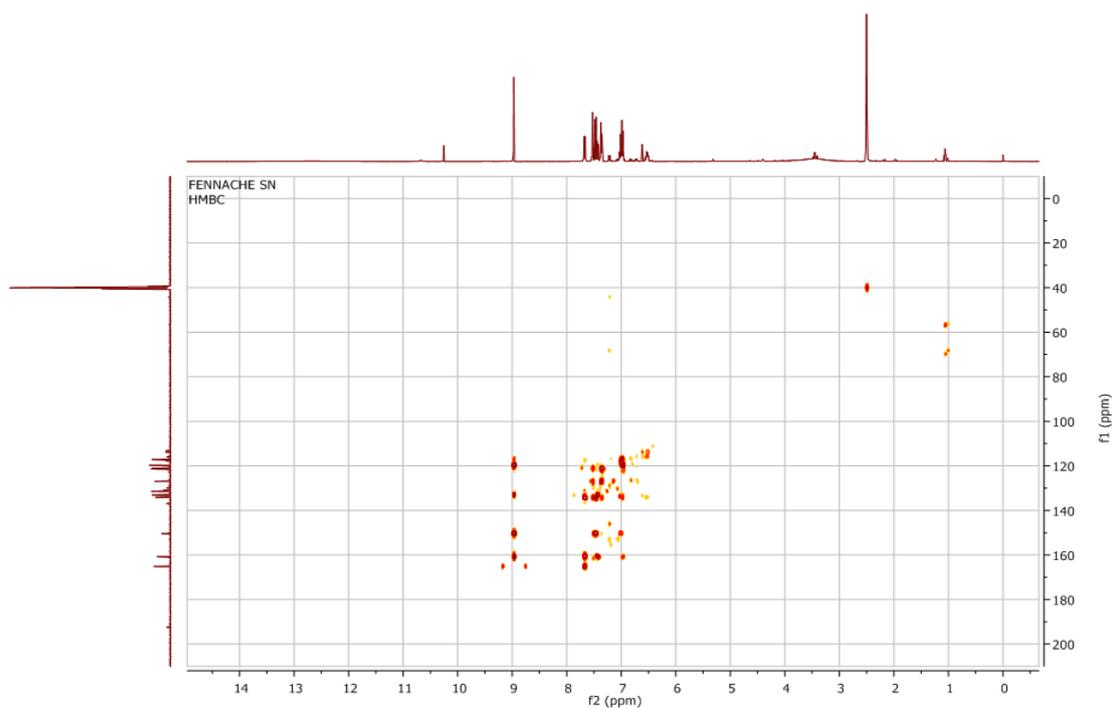
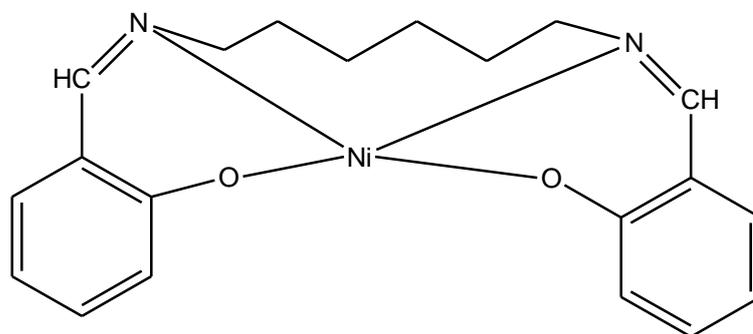


Figure II-20 : le spectre RMN 13C du complexe Ni-SAHD.

D'après tous les résultats obtenus de différentes méthodes de caractérisation, la structure de complexe obtenu peut être présentée par la figure II-21.



FigureII-21 : Structure chimique du complexe Ni-SAHD étudié.

- **Complexe Sn-SACl**

La figureII-22 montre le spectre RMN ^1H du complexe Sn-SACl enregistré dans le DMSO. Le spectre de ce complexe montre un multiplet situé aux alentours de 6.5-7.1 ppm correspond aux protons du cycle benzénique substitué en ortho phénolique. Un multiplet situé aux alentours de 7.3-7.7 ppm correspond aux protons du cycle benzénique substitué en ortho-chloro. La raie singlet située en 8.4 ppm correspond au proton du groupement $\text{CH}=\text{N}$.

Le nombre protons calculé par l'intégration indique que qu'une molécule de ligand est liée avec l'ion métallique d'étain. La disparition de raie caractéristique du groupement OH phénolique du spectre de complexe indique la formation de la liaison $\text{Sn}(\text{II}) - \text{O}$.

Tableau II- 06: les données ^1H NMR (δ , ppm) de complexe Sn-SACl.

Base de Schiff	δ (ppm)	Integration	Multiplicité
Sn-SACl	6.5-7.1	4	m
	7.3-7.7	4	m
	9	1	s

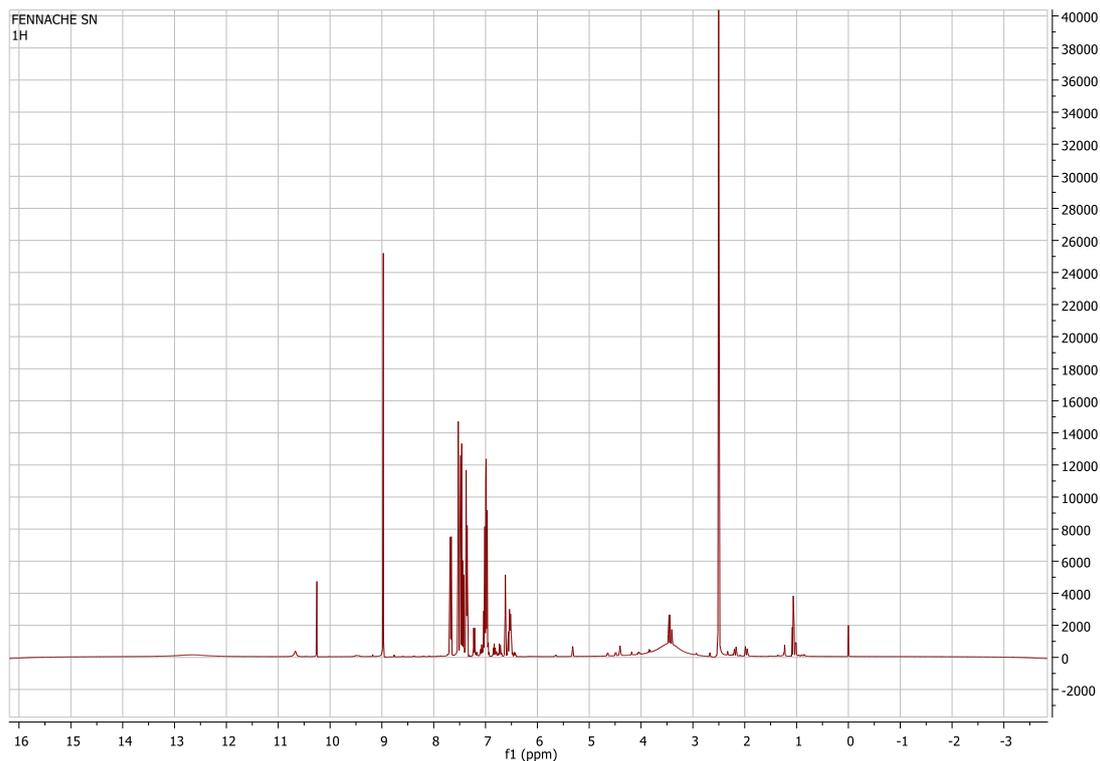


Figure II-22 : le spectre RMN ^1H du complexe Sn-SACl.

La figure II-23 montre le spectre RMN ^{13}C du complexe Sn-SACl enregistré dans le DMSO. Les données de ce spectre supportent aussi la structure proposée du complexe Sn-SACl. Le déplacement de la position du carbone adjacent à l'azote de l'imine et le carbone phénolique indique la liaison entre l'azote du groupement imine et l'oxygène phénolique avec le cation d'étain. Le nombre de carbone dans ce spectre correspond bien au nombre de carbone de la structure proposée.

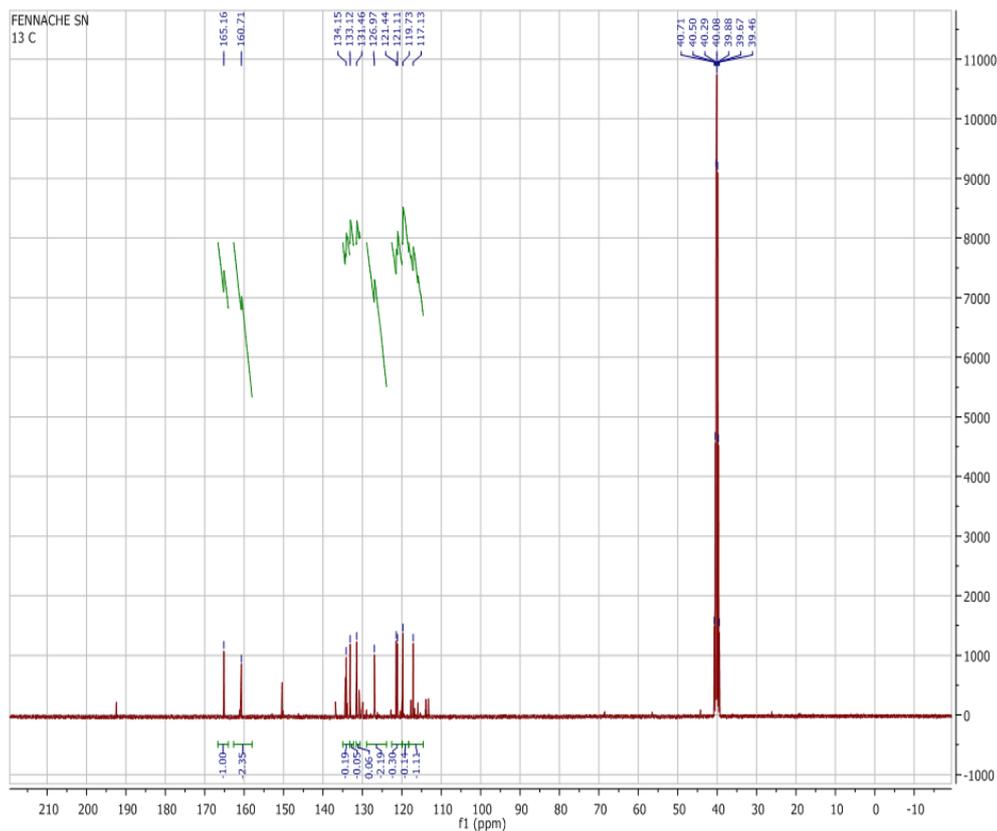


Figure II-23 : le spectre RMN ^{13}C du complexe Sn-SACl.

Le spectre RMN deux dimensions du complexe Sn-SACl présenté par la figure II-24 vient en accord avec les résultats obtenus du spectre RMN du proton.

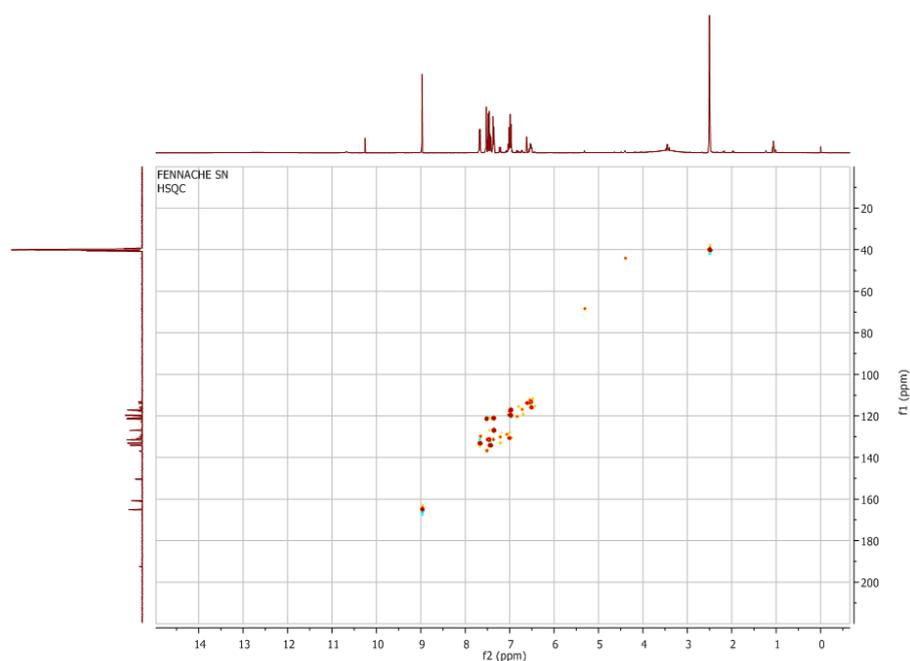


Figure II-24 : Le spectre RMN deux dimensions du complexe Sn-SACl.

D'après tous les résultats obtenus de différentes méthodes de caractérisation, la structure de complexe obtenu peut être présentée par la figure II-25.

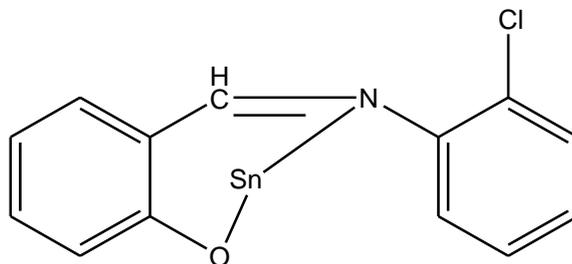


Figure II-25 : Structure chimique du complexe Sn-SACl étudié.

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons élaboré deux composés bases de Schiff avec leurs complexes d'étain et du nickel. Ces composés ont été caractérisés par plusieurs techniques d'analyses (comme l'UV-Visible, l'IR et la RMN).

La réalisation du présent travail nous a permis de maîtriser les techniques de synthèse et de séparation par voie chimique, en général, et l'exploitation des spectres des différentes techniques.

L'analyse des données par infrarouge montre la formation des différentes bases de Schiff par l'apparition du pic de vibration de valence de la fonction imine ainsi qu'il confirme la formation des liaisons Metal-ligand. Le spectre de la résonance magnétique nucléaire (RMN) de proton, carbone 13 et RMN deux dimensions ont confirmé la structure des complexes formés et ont indiqué la participation d'une seule molécule de ligand dans chaque cas étudié. La structure des complexes synthétisés sont de rapport Sn :SACl et Ni : SAHD.

Les perspectives attendues de ce travail, est l'étude de l'activité biologique et catalytique de ces complexes.

Références bibliographiques

[1]	Z. Cimerman, S. Miljanić, and N. Galić, Schiff bases derived from aminopyridines as spectrofluorimetric analytical reagents, <i>Croatica Chemica Acta</i> ,. (2000).
[2]	D. N. Dhar and C. L. Taploo, "Schiff bases and their applications," <i>Journal of Scientific and Industrial Research</i> , (1982).
[3]	D.N. Dhar, C.L. Taploo Schiff bases and their applications <i>J Sci Ind Res</i> ;(1982).
[4]	L. M, Greig.; Philp, D. <i>Chem. Soc. Rev.</i> , 30: 287–302,(2001).
[5]	IUPAC, <i>Compendium of Chemical Terminology</i> (1997).
[6]	Lakhdar .K;Acylation d'une amine primaire en vue de l'obtention d'un précurseur de base de schiff, <i>Mémoire de fin d'études</i> ,Université de Ouargla(2011),
[7]	D.N. Robertson, <i>U. S. P</i> , 2 : 920-101, (1960).
[8]	K. N. Campbell, h. sommers et B. K. campell, <i>j. am. chem. soc.</i> 66, 82, 1944.
[9]	P.G Cozzi,. <i>Chem. Soc. Rev.</i> 33, 410-421, (2004).
[10]	IUPA, <i>Compendium of Chemical Terminology</i> (1997).
[11]	K.R , Desai, Patel R. Desai P.S.AndChikhali K.H, <i>J Indian ChemSoc</i> , (2003),
[12]	P.G. Kulkarni, G.B. Avaji, Bagihalli, S.A Patil, P.S. Badami, <i>Journal of Coordination Chemistry</i> (2009).
[13]	G. Puthilibai, S. Vasudevan, S.K. Rani, G. Rajagopal, <i>SpectrochimicaActa-Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy</i> , (2009).
[14]	F.Fenanir;synthese et caracterisation de nouvelles molecules a effet therapeutique contenant des ligands (base de schiff) , <i>Mémoire de Magister</i> , université de Sétif, Algérie(2009).
[15]	G.B. Bagihalli, P.G. Avaji, S.A. Patil, P. Badami. <i>European Journal of Medicinal Chemistry</i> (2008).
[16]	N. Chitrapriya, V. Mahalingam, L.C. Channels, M. Zeller, F.R. Fronczek, K. Natarajan. <i>InorganicaChimicaActa</i> (2008).
[17]	E. Keskioglu, A.B. Gunduzalp, S. Cete, F. Hamurcu, B. Erk, <i>SpectrochimicaActa Part A</i> (2008).
[18]	H. Katircioglu, Y. Beyatlı, B. Aslim, Z. Yuksekdog, T. Atici, <i>Internet Journal of Microbiology</i> (2006).
[19]	A.S. El-Tabl, F.A. El-Saied, W. Plass, A.N. Al-Hakimi, <i>SpectrochimicaActa Part A</i> , 71,90 (2008).

[20]	A.K.Sutar, Y.Das, S. Pattnaik ¹ , N. Nath ¹ , P. Rath ² , T. Maharana, Synthesis and structural studies of nickel complex supported by-ONNO-tetra dentate Schiff-base ligand: efficient catalysts for oxidation of phenol, International Journal of Materials Science and Applications (2013).
[21]	M.Maneiro, A.Manuel, R.Bermejo, A.I.Fernandez, E.G.Fomeas, A.Agonzalez-Noyaa, A.Tyryshinb, A new type of manganese-Schiff base complex, catalysts for the disproportionation of hydrogen peroxide as peroxidase mimics, Received (in Montpellier, France) (2003).
[22]	K.Lakhdar, 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).
[23]	K.Hussain, M.R Reddy et K. Mohana Raju; Polyhedron (1997).
[24]	Yudhvir, S.Sharma, H.Panday et P, Mendialo; Polyhedron (1994).
[25]	J.Losada, I. Del Peso, et L. Beyer; Inorg. Chem. Acta (2001).
[26]	P.Day et N.J. Snyders; J.Chem. (1977).
[27]	A.R.Amunndsen, J.Whelan et B.Bosnich; J.Am. Chem. Soc., 99, 6370 (1977).
[28]	A.L. Vances, N. W. Alocock, B. H, Busch et J.A. Heppe; Inorg .Chem (1997).
[29]	A.Ciobanu, F.Zalaru, C.Zalaru, F.Dumitrascu et C.Draghici; Acta.Chim.Soc., (2003).
[30]	J.N. Liu, B.W. Wu, B.Z.Hang et Y. C.Liu Turk; J.Chem., Longdong University, Qingzang P.R China (2006).
[31]	Prof.j.c.-bunzli ; Laboratoire de chimie supramoléculaire des lanthanides, BCH 1402 CH-1015 Lausanne.
[32]	M.L.Sundararajan T.Jeyakumar J.Anandakumaran, B.Karpanai Selvan, Synthesis of metal complexes involving Schiff base ligand with methylenedioxy moiety: Spectral, thermal, XRD and antimicrobial studies (2014).
[33]	HL .Singh, Varshney AK (2006) Synthetic, Structural, and Biochemical Studies of Organotin(IV) with Schiff Bases Having Nitrogen and Sulphur Donor Ligands. Bioinorg Chem.(2006).
[34]	G .wilkinson, gillardrd, mcclevertyja the synthesis, reactions, properties and applications of co-ordination compounds. (2nd edn), comprehensive co-ordination chemistry, pergamon press (1987).
[35]	P,Pfeiffer, E. Breith, E.Lubbe, Tsuma, Tricyclische orthokodensierte Nebenvaenzringe. Justus Liebigs Annalen der Chem 503: 84-130.

[36]	A.urapour,M. Zare, Synthesis of 2-hydroxy-3-methoxyphenyl methylidene. Mol bank (1): 352 ;(2004).
[37]	NR.Bader , applications of schiffs bases chelates in quantitative analysis:a review. rasayan j chem 3(4): 660-670(2010).
[38]	PG.Cozzi Metal -salen Schiff Base Complexes in Catalysis. Practical Aspects. Chem Soc Rev33: 410-421 ;(2004).
[39]	A.K.Sutar,Y.Das,S. Pattnaik1,N. Nath1,P. Rath2,T. Maharana, Synthesis and structural studies of nickel complex supported by-ONNO-tetra dentate Schiff-base ligand: efficient catalysts for oxidation of phenol, International Journal of Materials Science and Applications 2(4): 136-145(2013);.
[40]	V.Kuchtanin,LuciaKleščíková,MichalŠoral,RóbertFischer,ZdeňkaRůžičková,ErikRakovský,JánMoncol',PeterSegľa,Nickel(II) Schiff base complexes: Synthesis, characterization and catalyticactivity in Kumada–Corriu cross-couplingreactions ; (2016).
[41]	A.K.Sutar,Y.Das,S. Pattnaik1,N. Nath1,P. Rath2,T. Maharana, «Synthesis and structural studies of nickel complex supported by-ONNO-tetra dentate Schiff-base ligand: efficient catalysts for oxidation of phenol», International Journal of Materials Science and Applications (2013).
[42]	R. Aman and G. Matela , Tin(IV) Complexes of Schiff Base Derived from Amino Acid: Synthesis and Characteristic Spectral Studies, Received 30 April 2011; Accepted 10 November (2011).
[43]	R.Aman andG. matela ,Tin(iv) complexes of schiff base derived from amino acid: synthesis and characteristic spectral studies, received 30 april 2011; accepted 10 november (2011).
[44]	N.E.H.Elftni ,synthèse et caractéristique des produits issus des l'aninesalicylidénés , mémoire de master de Génie des procédé.univ.biskra. (2017).
[45]	A. A. Ahmed, S. A. BenGuzzi., A. A. EL-Hadi, Synthesis and Characterization of Divalent Transition Metals Complexes of Schif Bases Derived From O-Phenylenediamine and Benzoylacetone andRelated Species, Journal of Science and Its Applications, (2007).
[46]	R. Dualé, les selections une collection des techniques de l'ingénieur, Spectrométries, 2 e édition. Paris, (2013).
[47]	D. E. L.Lekha, K. Kanmaniraja, G.Rajagopal,Synthesis, Spectral characterization and Antimicrobial Assessment of Schiff Base Ligand derived From Amino Acid and its

	Transition Metal Complexes., Int. J. Chem. Pharm. Sci., ,(2013).
[48]	T.S. Basu Baul, S. Dutta, C. Masharing, E. Rivarola, U. Englert, Organotin(IV) complexes of N- [(2Z)-3-hydroxy-1-methyl-2-butenylidene]glycine” Heteroatom Chemistry (2003),.
[49]	D.H. Whiffen, J. Chem. (1956).

Résumé

Deux types de base de schiff (N,N'-Bis(salicylidene)-1,6-hexane diamine, Salicylidene o-Chloroaniline) et d'éthanol ont été préparés Comme solvant. On à pu obtenus des bons rendement , les produits obtenus analysés par l'appareil (spectrophotométrie UV visible spectroscopie infrarouge IR, La Résonance Magnétique Nucléaire de proton RMN 1H).

Mots clé : base de Schiff, Salicylidéne hexane diamaine. Salicylidene o-Chloroaniline

Abstract

Two basic types of Schiff (N,N'-Bis(salicylidene)-1,6-hexane diamine, Salicylidene o-Chloroaniline) and ethanol were prepared as the solvent. Good results were obtained, the products obtained analyzed by the apparatus (visible UV spectrophotometry, IR infrared spectroscopy, NMR 1H proton nuclear magnetic resonance).

Key words: Schiff base, Salicylide hexane diamaine. Salicylidene o-Chloroaniline