

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم : الكيمياء الصناعية

Mémoire présentée en vue de l'obtention  
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

**Titre :**

**Synthèse et caractérisation des complexes issues des basses de Schiff par  
voie extractive**

Présenté par :

**KHERFI MOSTEFA**

**Devant le jury composé de :**

**Président : M<sup>me</sup> ADJEL Fatima**

**Encadreur : M<sup>me</sup> ALMI Sana**

**Examineur : M<sup>me</sup> REHALI Hanane**

**Promotion Juin 2015**



# Remerciement

Tout d'abord nous remercions dieu tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin. Nous voulons bien remercier toutes les personnes qui nous ont aidés à réaliser ce travail.

Et surtout notre encadreur **M<sup>me</sup>. ALMI Sana** qui nous a aidés à réaliser ce travail et qui ont fait beaucoup de chose pour nous.

nous remercions vivement le président de jury **M<sup>me</sup>. REHALI Hanane** et l'examineur **M<sup>me</sup>. ADJEL Fatima**, qui ont accepté de juger notre travail.

En fin, nous remercions toutes les enseignants de département de chimie industrielle.

Merci à tous



# Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

En premier lieu à ma mère et mon père qui ont consenti beaucoup de sacrifices pour me permettre de réaliser mes objectifs .Qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance et ma gratitude a mes frère :Cheikh, Djamal, Hamza, Kamel, Achour, Mahmoud, Hakim et mes sœurs: Saliha , Badra, Cheikha, Agilla ,Halima, Amra, Hakima.

Et tout ma famille grande et petite

A tous mes amis, particulièrement: Said kherfi, Benaissa Abderrezak, Adel Mahboub, Lakhder Mahboub .....

A tous mes camarades de la promotion (2014 /2015) de génie chimique.

# SOMMAIRE

# SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE 01

## CHAPITRE I

### GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

I- Généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux	02
II- Principe de base de l'extraction liquide-liquide	02
III- Processus de l'extraction	03
IV- Les grandeurs de l'extraction	03
IV -1- Coefficient de distribution	03
IV -2- Efficacité d'une extraction E	05
IV -3- Facteur de séparation $\alpha$	05
V- Les types des systèmes d'extractions	05
V -1- Extraction par solvation	06
V -2- Extraction par échange de cations	07
V -3- Extraction par échange d'anions	07
V -4- Extraction par chélation	08
VI- Effets de la nature des solvants et leur rôle	08
VII- Applications industrielles	09
VIII- Problèmes avec les extractions liquide-liquide	10

## CHAPITRE II

### LES COMPLEXES ISSUS DES BASES DE SCHIFF

I- Les métaux lourds	11
I-1- Introduction	11

I-2-Le cuivre	11
I-3-Le Nickel	12
I-4-Le Cobalt	13
II-Les bases de Schiff	13
II-1- Introduction	13
II-2- Généralités sur les bases de Schiff	14
II-2-1 Définition	14
II-3-Protocole générale des synthèses d'une base de Schiff	14
II-4- Mécanisme réactionnel de synthèse de bases de Schiff	15
III- Classification des bases de Schiff	15
III -1- Base de Schiff monodentate	17
III -2- Base de Schiff bidentate	18
III -3- Base de Schiff tridentate	18
III -4- Base de Schiff tétradentate	19
III -5- Base de Schiff pentadentate	20
III -6- Base de Schiff hexadentate	21
IV- Utilisation des bases de Schiff	21
V- Complexes de bases de Schiff	21
VI- Techniques générales de caractérisation des complexes	23
VI -1- La spectroscopie infrarouge (I.R)	24
VI -2- Spectroscopie Ultra violette (UV-visible)	24

## CHAPITRE III

### PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE	25
I- Introduction	25
II-Techniques et appareillages utilisés	25
II-1- Spectroscopie électronique UV-VIS	25
II -2- pH mètre	26
II-3- Spectroscopie Infrarouge:	26
II - 4 - Diffraction des Rayons X	26
II-5-Point de fusion	27

III- Agitateur magnétique	28
IV- Produits utilisés	28
V- La chromatographie sur Couche Minne (CCM)	28
VI- Résultats et discussion	29
VI-1- Les bases de Schiff	29
VI-1-1- Synthés de la base de Schiff HSA	29
VI-2- Recristallisation	30
VI-3- Caractérisation	30
VII- Chromatographie sur couche mince	31
VII-1- La spectroscopie infrarouge	31
VII-2- La spectroscopie visible	32
VII-3- Spectre DRX de HSA	33
VIII- Complexe de base de schiff	34
VIII-1- Préparation des complexes	34
VIII-1-1- Complexe du HSA-Ni	34
VIII-1-1-1-La spectroscopie infrarouge	35
VIII-1-1-2-La spectroscopie visible	35
VIII-1-1-3- Spectre DRX de (Ni-HSA)	36
VIII-1-2-Complexe de HSA-Co	37
VIII-1-2-1- La spectroscopie infrarouge	38
VIII-1-2-2-La spectroscopie UV-visible	38
VIII-1-2-3- Spectre DRX de (Co-HSA)	39
VIII-1-3- Complexe du HSA-Cu	40
VIII-1-3-1-La spectroscopie infrarouge	41
VIII-1-3-2-La spectroscopie visible	41
VIII-1-3-3- Spectre DRX de (Cu-HSA)	42
Conclusion Générale	43
Références	
Bibliographiques	

# Liste des figures

## CHAPITRE II

<b>Figure II-01:</b> Structure générale des bases de Schiff R , R' et R'' sont des groupements Alkyles ou aryles.	14
<b>Figure II-02:</b> Mécanisme de formation de base de Schiff dans un milieu acide	15
<b>Figure II-03:</b> Aldimine primaire	16
<b>Figure II-04:</b> Aldimine secondaire	16
<b>Figure II-05:</b> Cétimine primaire.	16
<b>Figure II-06:</b> Cétimine secondaire.	17
<b>Figure II-07:</b> Exemple d'une base de Schiff monodentate.	17
<b>Figure II-08:</b> Complexe de Pd à base de Schiff monodentate.	18
<b>Figure II-09:</b> Exemples de bases de Schiff bidentates.	18
<b>Figure II-10:</b> Exemple de base de Schiff bidentate NO donneurs.	18
<b>Figure II-11:</b> Base de Schiff tridentate (ONO donneurs).	19
<b>Figure II-12:</b> Base de Schiff tridentate (NON donneurs)	19
<b>Figure II-13:</b> Exemple d'une base de Schiff tétradentate (NNOO donneurs).	20
<b>Figure II-14:</b> Base de Schiff tétradentate (NNNO donneurs) .	20
<b>Figure II-15:</b> Base de Schiff pentadentate (N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> donneurs) .	20
<b>Figure II-16:</b> Exemple d'une base de Schiff hexadentate.	21

## CHAPITRE III

<b>Figure III-01:</b> L'ultraviolet-Visible (UV/Vis) SHIMADZU type UV mini 1240.	25
<b>Figure III-02:</b> PH-mètre model Nahita NO-903.	26
<b>Figure III-03:</b> Infra rouge SHIMADZU type FTIR-8400S.	26
<b>Figure III-04:</b> D8 ADVANCE.	27
<b>Figure III-05:</b> System KOFLER TYPE WME.	27
<b>Figure III-06:</b> Un agitateur magnétique type Nahita NO 690/1.	28
<b>Figure III-07:</b> Plaque de CCM (chromatographie sur couche mince).	29
<b>Figure III-08:</b> Le montage de la synthèse de la (HSA).	30
<b>Figure III-09:</b> Plaque de CCM(HSA).	31

<b>Figure III-10:</b> La spectroscopie infrarouge de la (HSA).	32
<b>Figure III-11:</b> La spectroscopie UV-visible de la (HSA).	33
<b>Figure III-12:</b> Spectre DRX de la HSA.	33
<b>Figure III-13:</b> Plaque de CCM (Ni).	34
<b>Figure III-14:</b> La spectroscopie infrarouge de la (Ni-HSA)	35
<b>Figure III-15:</b> La spectroscopie UV-visible de la (Ni-HSA).	36
<b>Figure III-16:</b> Spectre DRX de complexe de Ni.	36
<b>Figure III-17:</b> Spectre IR du complexe (Ni-HSA) dans le domaine 400-825 $\text{cm}^{-1}$ .	37
<b>Figure III-18:</b> Plaque de CCM (Co).	37
<b>Figure III-19:</b> La spectroscopie infrarouge de la (Co-HSA).	38
<b>Figure III-20:</b> La spectroscopie UV-visible de la (Co-HSA).	39
<b>Figure III-21:</b> Spectre DRX de complexe de Co.	39
<b>Figure III-22:</b> Spectre IR du complexe (Co-HSA) dans le domaine 400-1070 $\text{cm}^{-1}$ .	40
<b>Figure III-23:</b> Plaque de CCM (Cu).	40
<b>Figure III-24:</b> La spectroscopie infrarouge de la (Cu-HSA).	41
<b>Figure III-25:</b> La spectroscopie UV-visible de la (Cu-HSA).	42
<b>Figure III-26:</b> Spectre DRX de complexe de Cu.	42
<b>Figure III-27:</b> Spectre IR du complexe (Cu-HSA) dans le domaine 400-1000 $\text{cm}^{-1}$ .	42

# Liste des tableaux

## CHAPITRE III

<b>Tableau III-1:</b> Les caractéristiques du produit (HSA)	30
<b>Tableau III-2:</b> Les bandes d'absorption caractéristiques pour la complexe (HSA).	32
<b>Tableau III-3:</b> Les caractéristiques du produit(HSA-Ni).	34
<b>Tableau III-4:</b> Les bandes d'absorption caractéristiques pour la complexe (HSA-Ni).	35
<b>Tableau III-5:</b> Les caractéristiques du produit (HSA-Co).	37
<b>Tableau III-6:</b> Les bandes d'absorption caractéristiques pour la complexe (HSA-Co).	38
<b>Tableau III-7:</b> Les caractéristiques du produit (HSA-Cu).	40
<b>Tableau III-8:</b> Les bandes d'absorption caractéristiques pour le complexe Cu(II)- HSA.	40

# INTRODUCTION GENERALE

## **INTRODUCTION GENERALE**

L'extraction liquide-liquide constitue une opération fondamentale en génie chimique. Dans l'industrie, elle concurrence les autres procédés, tel que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc. Dans certains cas elle impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules.

L'extraction liquide-liquide permet des applications industrielles importantes, telles que la purification des solutions concentrées, la séparation, la récupération et la concentration d'éléments métalliques. Elle est d'une grande importance aussi bien pour la valorisation des éléments extraits que pour la protection de l'environnement. Dans ce contexte, nous avons entrepris dans ce travail l'étude de l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) en milieu sulfate par la salicylidèneaniline. Le but consiste à détermination pour chaque métal les principaux paramètres d'extraction.

Les complexes de base de Schiff sont largement utilisés en médecine pour le traitement de plusieurs maladies. En biologie et en industrie dans la lutte contre la corrosion. Ils peuvent aussi avoir une vaste application dans le domaine du traitement des eaux à cause de leur grande capacité de complexation des métaux de transition notamment dans la récupération des métaux lourds dans les effluents nocifs industriels ou des éléments radioactifs dans les déchets nucléaires.

Les travaux que nous avons traités dans ce mémoire entrent dans le cadre de la synthèse par voie chimique d'un nouveau ligand base des Schiff de formule  $C_{13}H_{11}ON$  et de ses complexes vis-à-vis des métaux de transition Cu(II), Ni(II), et Co(II).

Ce manuscrite est partagé en trois chapitres :

- Un chapitre bibliographique sur l'extraction des métaux.
- Un chapitre décrit les principales notions sur les bases de Schiff et leurs complexes.
- Un troisième chapitre consacré aux résultats obtenus et leur discussion.
- Et en fin, une conclusion générale rassemble les principaux résultats qu'on a aboutis

# CHAPITRE I

## GENERALITIES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

## I- Généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux :

L'extraction liquide- liquide, encore appelée extraction par solvant, consiste à mettre en contact deux solutions non miscibles, une solution aqueuse et l'autre une solution organique contenant un ou plusieurs extractants (E) et un diluant. Chaque soluté métallique (M) à extraire se partage entre les deux phases.

Le système comprend généralement :

- Une phase aqueuse de cations métalliques, qui selon sa composition, peuvent exister sous forme d'ions libres ou de complexes chargés ou neutres.
- Une phase organique appelée solvant, constituée d'un ou plusieurs extractants dissous dans un diluant organique.

L'extractant est une molécule organique possédant le pouvoir de former avec le soluté métallique (les espèces métalliques) des complexes lipophiles organe-solubles.

Pour réaliser cette extraction liquide, deux opérations, doivent être effectuées:

- Le mélange intime des deux phases par brassage (agitation).
- La séparation des deux phases par décantation.
- Le passage du substrat de la phase aqueuse vers la phase organique est appelé extraction. L'opération inverse s'appelle désextraction[1].

## II- Principe de base de l'extraction liquide-liquide:

Le principe de base de l'extraction liquide –liquide est fondé sur la distribution de soluté métallique M entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles.

Durant ce transport, le potentiel chimique du soluté en phase organique s'accroît tandis que celui de la phase aqueuse diminue. A l'équilibre, les potentiels chimiques du soluté métallique M sont égaux dans les deux phases; on peut donc écrire [2].

$$\mu_{aqu} = \mu_{org}$$

$$\mu_{aqu} = \mu_{aqu}^{\bullet} + RT \ln a_{aqu}$$

$$\mu_{org} = \mu_{org}^{\bullet} + RT \ln a_{org}$$

$$\frac{a_{org}}{a_{aqu}} = \exp \left[ \frac{\Delta U^\circ}{RT} \right] = P$$

$a$ : Activité chimique de M.

$\Delta\mu^\circ$ : Enthalpie libre de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre.

P : Constante de partition.

T : température en °C.

R : constante des gaz parfaits.

### III- Processus de l'extraction:

L'extraction liquide-liquide est réalisée par le contact intime du solvant avec la solution dans des appareils destinés à mélanger les deux phases (ampoules, colonnes, mélangeurs). La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique ou centrifuge.

Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases.

L'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre.

Les vitesses d'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentration en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux phases est grande.

L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase [3].

### IV- Les grandeurs de l'extraction:

#### IV -1- Coefficient de distribution:

Dans chaque phase, l'activité chimique "a" est liée à la concentration C par la loi Nernst:

$$a = \gamma . C$$

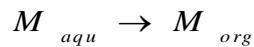
Où  $\gamma$  représente le coefficient d'activité.

$$\frac{a_{org}}{a_{aqu}} = \frac{\gamma_{org} \times C_{org}}{\gamma_{aqu} \times C_{aqu}} = \text{Exp} \left[ \frac{\Delta U^\circ}{RT} \right]$$

Dans le cas de solutions infiniment diluées,  $\gamma$  tend vers 1 et on a: L'activité chimique devient égale à la concentration pour une température constante.

$$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{a_{org}}{a_{aqu}} = \frac{C_{org}}{C_{aqu}}$$

$\frac{\Delta\mu^\circ}{RT} = \text{Cst}$ , le rapport  $\frac{C_{org}}{C_{aqu}}$  vérifie donc la loi de distribution:



$$K_d = \frac{a_{org}}{a_{aqu}} = \frac{C_{org}}{C_{aqu}}$$

$K_d$  étant la constante de distribution de l'espèce M entre les deux phases.

Si l'espèce métallique M n'est pas sous la même forme chimique dans les deux phases, un nouveau paramètre est alors défini comme étant le coefficient de distribution D [2].

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aqu}}$$

#### IV -2- Efficacité d'une extraction E [4] :

La notion la plus utile pratiquement est celle de rendement d'extraction  $E$  (%) définie comme la fraction de la quantité totale d'espèce mise en jeu dans le système que l'on trouve en phase organique à l'équilibre:

$$E\% = 100 \times \frac{C_{org}V_{org}}{C_{org}V_{org} + C_{aqu}V_{aqu}} = 100 \times \frac{D}{D + (V_{aqu}/V_{org})}$$

Cette relation peut être écrite en fonction du coefficient de distribution, par la relation :

$$R(\%) = \frac{D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \times 100$$

Dans le cas où les volumes des phases organique et aqueuse sont égaux, on aura :

$$R(\%) = \frac{D}{D + 1} \times 100$$

#### IV -3- Facteur de séparation $\alpha$ :

Le facteur de séparation, appelé aussi coefficient de sélectivité  $\alpha_{MN}$  de deux éléments M et N est défini comme étant le rapport de leur coefficient de distribution respectifs  $D_M$  et  $D_N$  établis dans les mêmes conditions:

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N}$$

On obtiendra une séparation d'autant plus efficace que la valeur de  $\alpha$  est différente de l'unité. Mais cette condition n'est valable que si les valeurs  $D_M$  et  $D_N$  ne sont pas très élevées.

### V- Les types des systèmes d'extractions

Les interactions rencontrées lors de l'extraction liquide-liquide sont diverses. Cette diversité est le fruit des types de réactions gouvernant le transfert du soluté, Lo, Baird et Hanson classifient les phénomènes d'extraction en quatre catégories principales [5]:

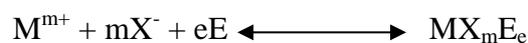
- Extraction par solvation.
- Extraction par échange de cations.

- Extraction par échange d'anions.
- Extraction par chélation.

### V -1- Extraction par solvation :

Un composé organique extractant est dit solvant s'il possède un atome (O, S, N ou P) susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison de coordination avec certains atomes métalliques [6].

L'extraction par solvation d'un cation métallique  $M^{m+}$  d'un milieu aqueuse contenant l'anion minéral  $X^-$  par l'extractant E, est décrite par l'équilibre suivant:



Dont la constante d'extraction est :

$$K_{ex} = \frac{[MX_mE_e]}{[M^{m+}] \times [X^-]^m \times [E_{org}]^e}$$

Le coefficient de distribution du métal s'écrit:

$$D_M = \frac{[MX_mE_e]_{org}}{[M^{m+}]} = K_{ex} \times [X^-]^m \times [E_{org}]^e$$

Donc:

$$\log D_M = \log K_{ex} + m \log [X^-] + e \log [E_{org}]$$

L'utilisation expérimentale de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques de l'équilibre en faisant varier un seul paramètre [6].

**V -2- Extraction par échange de cations:**

L'extractant est un composé organique HL, doté d'une acidité suffisante il peut ainsi échanger les cations métalliques avec ses propres protons selon la réaction d'équilibre suivante[6].



De constante d'équilibre d'extraction:

$$k_{ex} = \frac{[MLm]_{org} \times [H]^{m+}}{[M]^{m+} \times [HL]_{org}^m}$$

Et de coefficient de distribution:

$$D_M = \frac{[ML_m]_{org}}{[M^{m+}] \times [HL]_{org}^m}$$

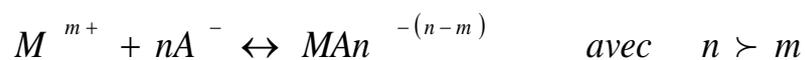
D'où:

$$\log D_M = \log K_{ex} + mpH + m \log [HL]_{org}$$

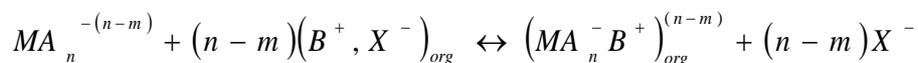
Cette extraction est sensible au pH. Un pH élevé favorise l'extraction.

**V -3- Extraction par échange d'anions:**

Certains milieux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. Ce type d'extraction est régi par l'équilibre :



Les espèces anioniques formées ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique. L'équilibre d'extraction s'écrit :



Les extractants les plus courants sont les sels d'ammonium à haut poids moléculaire [7].

#### V -4- Extraction par chélation :

Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part [4].

L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique, ce qui neutralise ses charges. Le groupement donneur solvate le cation et ses sites de coordination.

La formation du complexe crée ainsi un cycle qui sera d'autant plus stable qu'il comporte cinq à six liaisons. Les orthohydroxy bases de Schiff sont un exemple de ce type d'extractant. Nous allons voir plus loin comment étudier l'équilibre et la constante d'équilibre de cette extraction.

L'extraction sera particulièrement facilitée :

- Si la charge et la coordinence du métal sont simultanément neutralisées et saturée.
- Si la charge et la coordinence du métal à extraire sont le double de sa charge, de ce dernier forme avec l'extractant un complexe très stable, anhydre et organe-solubles donc très extractible.

#### VI- Effets de la nature des solvants et leur rôle:

Généralement, on emploie les solvants appelés aussi diluants, pour solubiliser et diluer les extractants. Grâce à cette dilution, il devient possible d'ajuster la concentration de ces extractants à la valeur la plus favorable au bon rendement et à la sélectivité des extractions. Cependant, ces solvants choisis doivent être dotés d'une haute inertie chimique, peu inflammables et de propriétés physiques favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation des émulsions.

Parmi les caractéristiques physico-chimiques généralement souhaitables d'un solvant, permettant de former une phase organique continue non miscible à la phase aqueuse, on peut citer:

- La densité éloignée de celle de la phase aqueuse.
- La faible viscosité.
- La tension interfaciale suffisamment élevée avec l'eau pour faciliter la décantation.
- La faible volatilité.

Bien évidemment, la structure de solvant organique utilisé joue un rôle et a un effet important sur le bon pouvoir solvant vis-à-vis de l'extractant et des complexes extraits d'une part et sur le coefficient de distribution d'autre part. C'est ainsi que  $K_d$  augmente pour les solvants organiques:

- Qui ont plus de groupements méthylénique (-CH<sub>2</sub>) ;
- Qui ont moins d'hétéroatomes (O, N) ;
- Qui sont plus saturés ;
- Qui sont plus linéaires.

Les solvants les plus couramment employés sont généralement les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et les solvants chlorés. Souvent, des critères d'ordre économique et technique entrent en jeu dans le choix [6].

## VII- Applications industrielles:

L'extraction liquide-liquide est une méthode de séparation permettant l'isolement des substances présentes dans une solution par transfert sélectif dans une autre solution non miscible à la première

Elle permet de :

- D'isoler des espèces dans deux phases liquides différentes ;
- De purifier une espèce en l'extrayant sélectivement par un solvant donné à partir d'une solution impure dans un autre solvant ;
- De concentrer une espèce dans un petit volume donné à partir de grands volumes de solution diluée dans un autre solvant;

L'extraction liquide-liquide est aussi trouvée de nombreuses applications analytiques, on retrouve en analyse de double problème de la concentration et de la séparation d'espèces

chimique, on peut avoir à analyser des espèces présentes dans une solution à des teneurs très faibles qu'aucune méthode d'analyse ne permet d'atteindre.

Si l'on dispose d'un grand volume d'échantillon, on peut résoudre le problème en transférant l'espèce à analyser dans un volume de solution beaucoup plus faible [8].

### **VIII- Problèmes avec les extractions liquide-liquide [9] :**

- Comportement non- idéal ;
- Dissolution d'une phase dans l'autre ;
- Saturation d'un soluté dans une phase ;
- Réaction d'un soluté avec une phase ;
- Modification des conditions physico-chimiques.

Donc:

- On doit utiliser de faibles concentrations.
- On doit maintenir des conditions idéales de pH, etc.

## CHAPITRE II

### LES COMPLEXES ISSUS DES BASES DE SCHIFF

## **I-Les métaux lourds :**

### **I-1-Introduction :**

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine qui ont un fort impact toxicologique. Les métaux toxiques sont nombreux, mais on peut citer surtout l'arsenic, le cadmium, le plomb et le mercure. Ils ont des impacts sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme.

### **I-2-Le cuivre :**

Le cuivre est un métal stable et conducteur pouvant être présent sous diverses formes minérales dans l'environnement, telles que la cuprite, la malachite, les sels de chlorure ou de sulfate.

Depuis longtemps, le cuivre métallique est utilisé dans la fabrication de matériaux d'armement, de monnaies, de fils électriques, et de tuyauterie. De par leurs propriétés fongicides, algicides, herbicides et insecticides, les sels de cuivre (surtout le sulfate de cuivre et l'hydroxyde de cuivre) sont utilisés intensivement en agriculture comme pesticides. Le sulfate de cuivre est aussi utilisé comme supplément alimentaire.

La présence de cuivre dissout dans la tuyauterie et autres composantes des systèmes domestiques d'alimentation en eau potable provoque l'apparition de taches bleues à vertes. Sur la lessive, la porcelaine et sur les accessoires de plomberie à des concentrations supérieures à 1 mg/l.

Il donne également à l'eau un goût amer ou métallique désagréable à des concentrations variant entre 0,04 et > 5 mg/l (seuil de goût; moyenne entre 0,61 et 3,2 mg/l).

La consommation d'eau stagnante ou partiellement purgée à partir de système d'alimentation en eau potable dont la tuyauterie et ses raccords sont en cuivre peut accroître considérablement l'exposition quotidienne au cuivre [10].

Le cuivre est présent naturellement dans l'environnement, mais il est aussi abondamment utilisé dans les domaines industriels et domestiques. Il peut être détecté dans les eaux de surface, les eaux souterraines ou l'eau de mer.

Sa présence fait suite à l'érosion du sol ou des rochers, de la dislocation du sol, ou encore à des activités anthropogéniques, telle que l'activité minière ou agricole, et les effluents provenant des usines de traitement des eaux usées.

Au Canada, l'utilisation du cuivre dans les systèmes domestiques d'alimentation en eau potable est répandue.

Le cuivre contenu dans la tuyauterie peut être relargué dans l'eau, à des teneurs variables, en fonction du temps de stagnation de l'eau dans les tuyaux, de la concentration d'oxygène dissous, du pH, de la dureté et de la température de l'eau, de même que de la disponibilité du cuivre dans le système de distribution [11].

### I-3-Le Nickel :

Il a été isolé d'abord et reconnu comme élément par Cronstedt Dedans 1751, puis dérivé en forme pure par Richter en 1804. Le métal prend son nom de `Allemand Nickel de deux mots et de `kupfernichel', qui signifient vieux Nickel (ou Satan) et vieux cuivre de Nickel, respectivement. L'abondance du nickel dans la croûte terrestre est seulement 84 mg/kg.

Le 24<sup>ème</sup> élément le plus abondant. On le trouve dans la plupart des météorites, en particulier dans les météorites ou les sidérites de fer, alliés avec du fer. Sa concentration moyenne en eau de mer est 0.56 de µg/mL.

Le nickel est l'un des composants principaux du noyau terrestre, comportant environ. 7%. Il est brillant Argenté-blanc ; structure cristalline cubique face au centre ; malléable ; ferromagnétique ; densité 8.908 g/cm<sup>3</sup> à 20°C ; dureté 3.8 Mohs ; fontes à 1,455°C ; se vaporise à 2,730°C ; résistivité électrique 6.97 microhm-cm à 20°C ; 0.190 erg/s.cm<sup>2</sup> total de l'émissivité 0.045, 0.060 et à 25, à 100 et à 1,000°C, respectivement; module d'élasticité MPA 206.0x103 (tension), module d'élasticité MPA 73.6x103 (cisaillement) ; Le coefficient de Poisson 0.30 ; section efficace de neutrons thermique (pour la vitesse de neutron de 2.200 m/s) : absorption 4.5 granges, granges de la section transversale 17.5 de réaction ; insoluble dans l'eau ; se dissout en acide nitrique dilué ; légèrement soluble dans le HCL dilué et le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> insoluble dans la solution ammoniacale.

Les applications les plus importantes du métal de nickel comportent son utilisation dans de nombreux alliages. De tels alliages sont employés pour construire le divers équipement, navires de réaction, mettant d'aplomb les pièces, le missile, et les composants aérospatiaux. Le métal soi-même a quelques utilisations importantes. Des anodes de nickel sont utilisées pour le nickelage de beaucoup de métaux non précieux pour augmenter leur résistance à la corrosion.

Nickel et Nickel du Raney sont employés dans l'hydrogénation ou la déshydrogénation catalytique des composés organiques comprenant des oléfines, des graisses, et des pétroles.

#### I-4-Le Cobalt :

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

L'élément a été détecté en météorites et dans les atmosphères du soleil et d'autres étoiles. Il est un métal argenté-blanc ; se produit dans deux modifications allotropiques au-dessus d'un large COBALT 231 la gamme des températures de la forme fermée-emballée hexagonale cristalline est connue comme alpha forme et forme cubique à faces centrées est la bêta (ou gamma) forme. L'alpha forme prédomine aux températures jusqu'à 417°C et transforme à la bêta forme allotropique au-dessus de cette température ; densité 8.86 g/cm<sup>3</sup>; dureté de fonte (Brinell) 124 ; fontes à 1,493°C ; se vaporise à 2,927°C ; La température de curie 1,121°C ; résistivité électrique 5.6 microhm-cm à 0°C ; Module de Young 211 Gpa (3.06x10<sup>7</sup>psi) ; Le coefficient de Poisson 0.32 ; soluble en acides dilués.

L'utilisation importante du cobalt est dans la fabrication de divers résistant à l'usure et des superalliages. Ses alliages ont montré de haute résistance à la corrosion et oxydation à températures élevées. Le Cobalt-60 radioactif est employé dans la radiographie et la stérilisation de la nourriture. Le Cobalt 9 Dans des complexes de

Co (III) contenant moutarde-comme des ligands ont été décrits en tant qu'élément d'un programme pour concevoir les prodrogues hypoxie-activées pour le traitement contre le cancer. Les complexes sont conçus pour libérer les groupes actifs de moutarde d'azote lors de la réduction (sélectivement dans le tissu hypoxique) de la Co cinétiquement inerte (III) à Co labile (II) [12].

#### II-Les bases de Schiff :

##### II-1- Introduction :

Les bases de Schiff sont des composés de formule générale  $RR'C=NR''$  dont les radicaux R, R' et R'' peuvent être des groupements alkyles, cycloalkyles ou des noyaux aromatiques. Le plus souvent, R ou R' est un atome d'hydrogène.

Le chimiste allemand Hugo Schiff fut le premier à avoir synthétisé ce type de composés en 1864, c'est ainsi que ces composés gardent son nom jusqu'à présent (Bases de Schiff). Les bases de Schiff sont d'une grande variété structurale et sont souvent

utilisées comme chélates en chimie de coordination et leurs complexes métalliques présentent un grand intérêt dans plusieurs domaines d'application notamment en catalyse, en chimie analytique, en biologie, comme agents antibactériens et antifongiques et en médecine, comme systèmes anticancéreux et anti-infectieux [13,14].

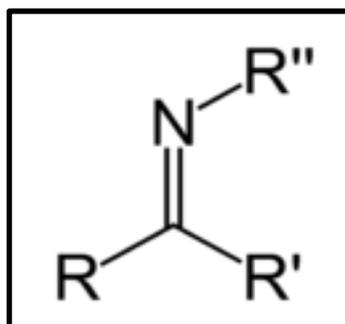
## II-2- Généralités sur les bases de Schiff :

### II-2-1 Définition :

Une base de Schiff est toute molécule comportant une fonction imine (C=N). Elle est le produit de condensation d'une cétone ou d'un aldéhyde sur une amine primaire.

Dans cette définition la base de Schiff est synonyme d'azométhine lorsque le carbone n'est lié qu'à un seul hydrogène et possèdent donc pour formule générale  $RCH=NR'$ .

Le groupement imine C=N est lié à travers l'atome d'azote à un groupement aryle ou alkyle et non pas à un hydrogène : ce sont les imines secondaires (figure 1).[15]



**Figure 1 :** Structure générale des bases de Schiff R , R' et R'' sont des groupements alkyles ou aryles.

### II-3-Protocole générale des synthèses d'une base de Schiff

Une base de Schiff est le produit de la réaction entre une amine primaire et un composé carbonylé (aldéhyde ou cétone) accompagnée par l'élimination d'une molécule d'eau .

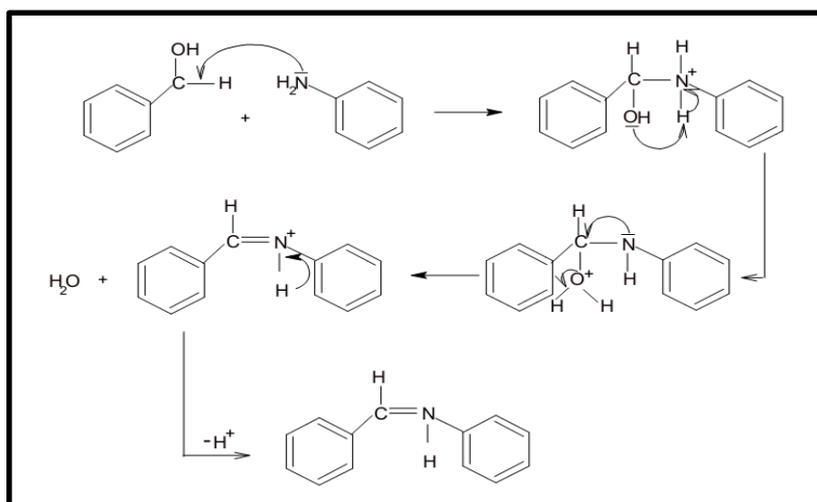
Les bases de Schiff contenant des substituants aromatiques sont généralement plus stables que ceux ne contenant que des substituants aliphatiques (alkyles ou cycloalkyles) et cela pour des raisons de la délocalisation du système  $\pi$ . Cependant la basicité des bases de Schiff aliphatiques est largement supérieure à celle des bases de Schiff aromatiques, mais elles se prêtent facilement au phénomène d'hydrolyse et se dégradent donc rapidement en

milieu aqueux par l'effet de la réaction inverse donnant les réactifs de départ.[16]

#### II-4- Mécanisme réactionnel de synthèse de bases de Schiff :

La synthèse des bases de Schiff est réalisée généralement dans un milieu alcoolique et souvent au reflux.

En effet, la première étape consiste en une addition nucléophile d'une amine primaire sur la fonction carbonyle d'un aldéhyde ou d'une cétone, suivie d'un transfert de proton entre l'azote et l'oxygène conduisant à un carbinolamine. La protonation de l'atome d'oxygène de cette dernière transforme l'hydroxyle (-OH) en un bon groupement partant ( $-\text{OH}_2^+$ ) qui peut être éliminé par le basculement du doublet électronique libre de l'azote. L'ion iminium ainsi formé conduit à l'imine par simple déprotonation (figure 2) [17].



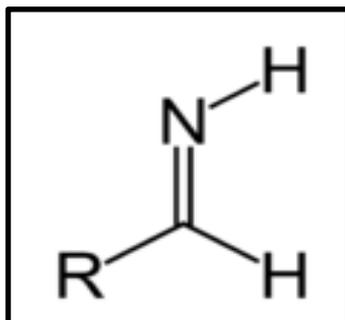
**Figure 2 :** Mécanisme de formation de base de Schiff dans un milieu acide [18].

#### III- Classification des bases de Schiff:

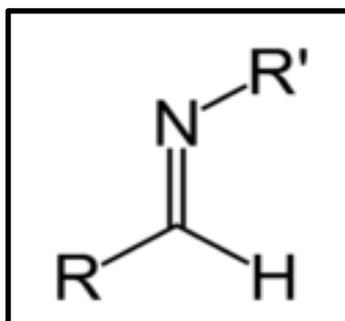
Les imines sont des analogues des composés carbonylés (aldéhydes et cétones), on peut les classer suivant le groupement alkyle porté par l'azote comme suit :

##### \* 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 « aldimine secondaire ». comme suit:



**Figure 3:** Aldimine primaire.

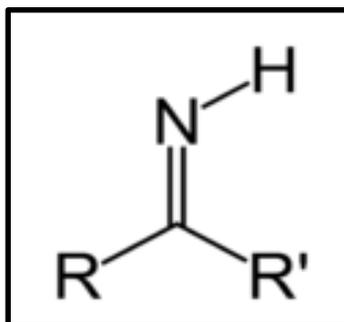


**Figure 4:** Aldimine secondaire.

\* **Cétimine :**

Une imine dans laquelle le carbone lié à l'azote est attaché à deux groupe alkyles est appelée « cétimine ».

De même, en fonction de la nature du substituant de N, on l'appellera « cétimine primaire » ou « cétimine secondaire ».



**Figure 5:** cétimine primaire.

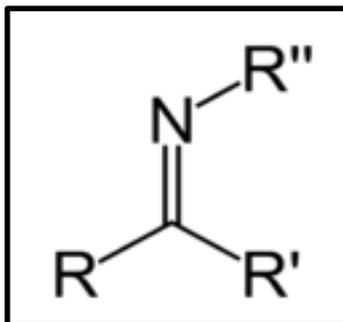


Figure 6: Cétimine secondaire.

On peut classer aussi, les bases de Schiff suivant leurs sites de coordination, on peut classer les ligands, selon plusieurs structures: mono, bi, tri, tétra, penta, hexa et heptadentate [19].

### III -1- Base de Schiff monodentate :

C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison. Cette base est illustrée par l'exemple qui suit à savoir la réaction de la méthyl-amine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation:

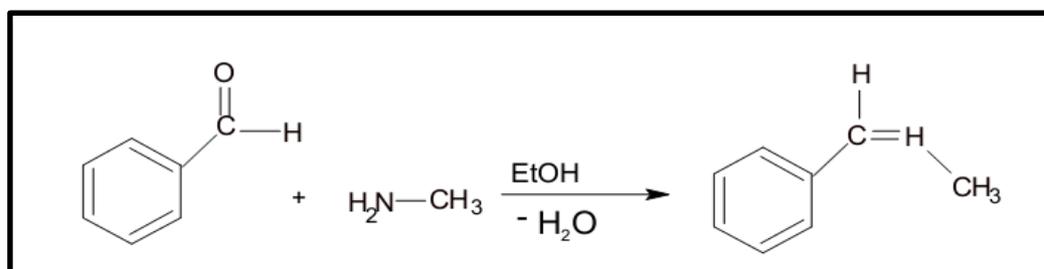


Figure 7: Exemple d'une base de Schiff monodentate

Signalons toutefois que dans ce type de ligands, la présence d'un seul atome d'azote (N) comme donneur d'électron ne peut stabiliser le complexe, bien que aient pu former, avec les ligands illustrés en (Figure-8) [21,22].

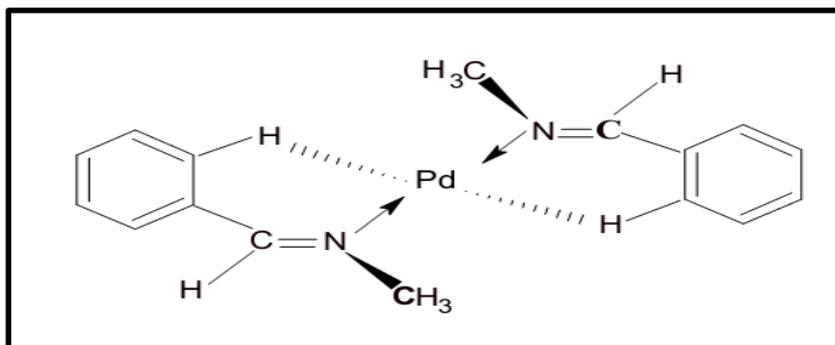


Figure 8 : Complexe de Pd à base de Schiff monodentate

### III -2- Base de Schiff bidentate :

Ce genre de base de Schiff peut exister sous forme de plusieurs types. Les bidentates peuvent être O,O ou bien N,N tels que les composés suivants :

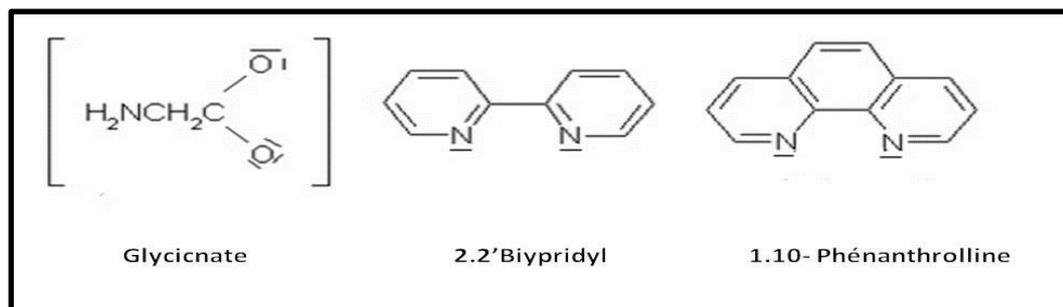


Figure 9 : Exemples de bases de Schiff bidentates [24].

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

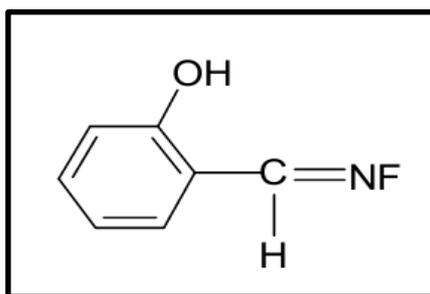
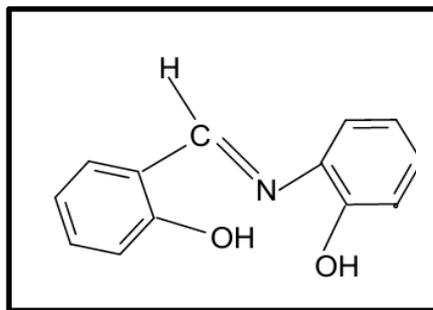


Figure 10 : Exemple de base de Schiff bidentate NO donneurs.

### III -3- Base de Schiff tridentate :

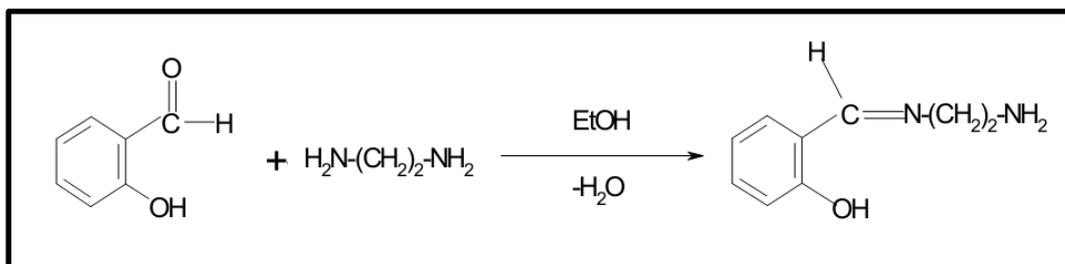
L'utilisation des ligands tridentates dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs qui profitent de l'effet chélate. i.e les ligands tridentates qui ont un site (ONO) donneur réagissent

avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables [25].



**Figur 11** : Base de Schiff tridentate (ONO donneurs).

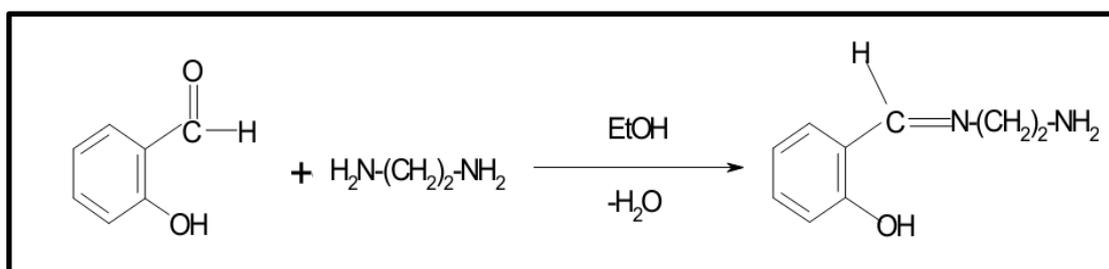
On peut trouver également une base de Schiff tridentate (NON) qui peut être présentée par la réaction du salicylaldéhyde avec le méthylène diamine.



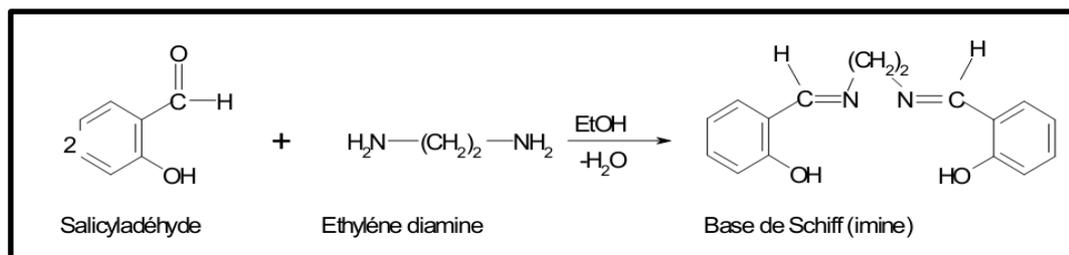
**Figure12** : Base de Schiff tridentate (NON donneurs).

### III -4- Base de Schiff tétradentate :

Les bases de Schiff tétradentates sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à coordiner les ions métalliques, et les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisé par leur structures relatives. Un grand nombre de ces bases de Schiff dérive de l'acétophénone, de salicylaldéhyde ou autres composés apparentés.

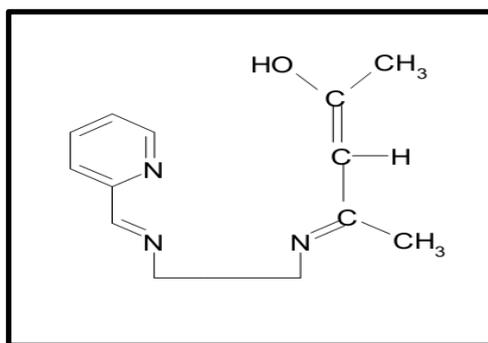


**Figure 13** : Base de Schiff tridentate (NON donneurs).



**Figure 14 :** Exemple d'une base de Schiff tétradentate (NNOO donneurs) [26].

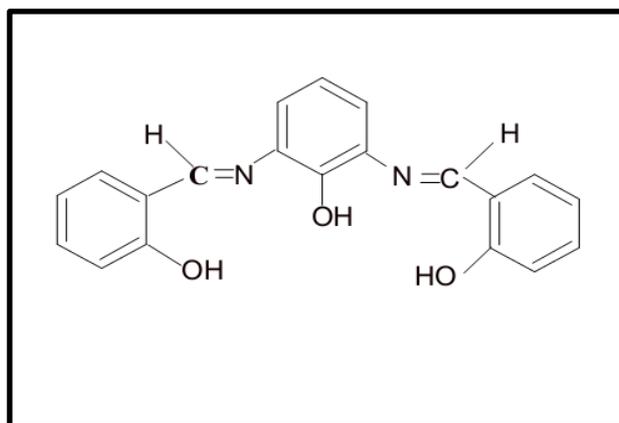
\*Type NNNO (N<sub>3</sub>O) :



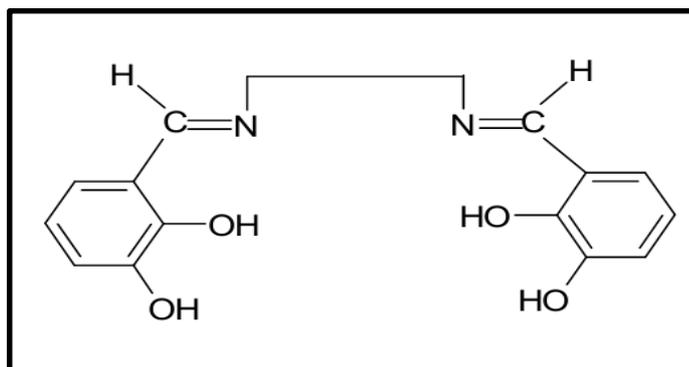
**Figure 15 :** Base de Schiff tétradentate (NNNO donneurs) .

III -5- Base de Schiff pentadentate :

\*Type NNOOO (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) :



**Figure 16 :** Base de Schiff pentadentate (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> donneurs) .

**III -6- Base de Schiff hexadentate:****Figure 17 :** Exemple d'une base de Schiff hexadentate.**IV- Utilisation des bases de Schiff :**

L'importance des bases de Schiff réside dans leur utilisation comme antibactérienne, anti tuberculose, anticancéreux et anti tumeurs, ainsi que leurs capacités de capturer les ions métalliques.

Les bases de Schiff jouent un rôle important dans la chimie analytique et industrielle, comme elles ont l'habitude de résister à la corrosion des métaux .

**V- Complexes de bases de Schiff :**

Grâce à leurs importances dans la vie humaine, les complexes de bases de Schiff sont employés dans divers domaines, parmi lesquels on cite leurs utilisations dans: la catalyse, biologie, polymères et peintures. Elles sont également utilisées comme antifertilisants et agents enzymatiques [27].

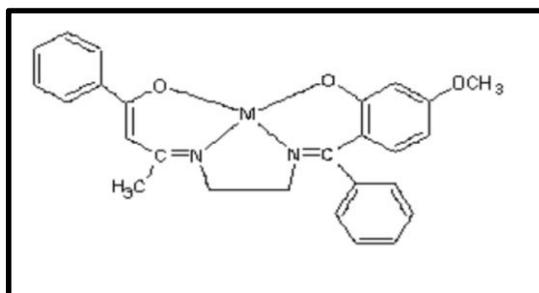
En catalyse, les bases de Schiff ou leurs complexes avec des métaux sont employées dans plusieurs types de réactions, on cite par exemple: des réactions d'époxydation, d'hydrolyse et des réactions de décomposition . Des complexes de Co(II) à la base de Schiff sont utilisés dans l'époxydation d'oléfines. 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.

En biologie, les bases de Schiff possèdent plusieurs applications, comme antimicrobien, antibactérien, bactériostatique.

D'autres applications biologiques peuvent être citées: anti fongique, anti viral, insecticide, anti inflammatoire, anti tumeur et cytotoxique [26].

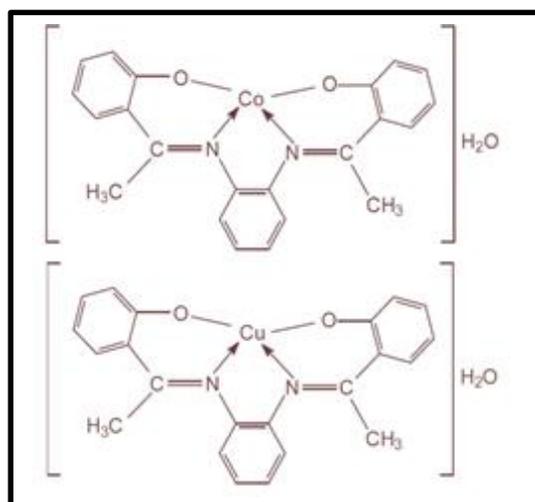
En polymère, utilisés notamment dans la dégradation de résines (gomme) naturelle, comme initiateur d'émulsion polymérique et la copolymérisation des monomères de diényle et vinyle. Les complexes asymétriques de base de Schiff [(HOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>) C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>):N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) N:C(CH<sub>3</sub>) CH:C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) OH)] sont caractérisés par analyse élémentaire, conductance molaire, IR et RMN. Il a été montré que ce ligand réagit de manière tétradentée et se coordine à travers l'N- iminique et l'O- enolique.

Les complexes obtenus ont la géométrie plan-carrée suivante (structure 1) [28].



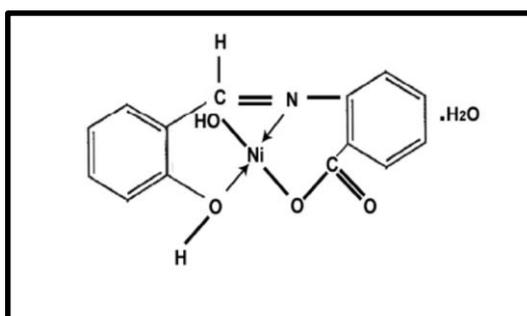
**Structure (1)** M= Ni(II), Cu (II)

Les complexes de Co(II) et de Cu(II) sont synthétisés avec des bases de Schiff dérivés de o-phenylenediamine et 2-hydroxyacetophenone. Ces complexes ont été caractérisés par les techniques spectroscopiques (RMN et IR) et par l'analyse élémentaire (C, H et N). Il a été trouvé que les deux ligands se lient aux centres métalliques de manière tétradentée à travers les deux atomes d'azote et les deux atomes d'oxygène (structure 2). Ces complexes ont montré une meilleure activité antibactérienne par rapport aux bases de Schiff non complexées.



**Structure (2)**

On prépare un complexe de nickel à base de Schiff dérivée d'un salicylaldehyde avec l'acide o-aminobenzoïque. Différentes techniques d'analyses ont été employées afin de déterminer la structure du complexe résultant. L'analyse élémentaire a montré la formation du complexe (M : L, 1 : 1) de formule  $[\text{NiLOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Les spectres IR et UV-visible, ont suggéré une géométrie plan carrée où le ligand se coordonne à l'ion Ni (II) de manière tridentée (structure 3). La valeur du moment magnétique a montré un caractère diamagnétique du complexe et les mesures de la conductance molaire ont révélé la nature non électrolytique du complexe formé [29].



Structure (3)

#### IV- Techniques générales de caractérisation des complexes:

Les mélanges naturels étant essentiellement hétérogènes. Le premier travail du chimiste consiste à:

- isoler chaque corps pur du mélange naturel (analyse immédiate).
- déterminer sa formule brute (analyse élémentaire et détermination de masse molaire).

Reste alors à connaître sa formule développée, c'est-à-dire la nature du squelette carboné, de la (ou des) fonction(s) ainsi que sa (ou leurs) position.

L'ensemble de ces recherches constitue l'analyse fonctionnelle organique, qui ne nous donne pas assez de précisions d'où la nécessité de faire appel aux méthodes physiques qui sont essentiellement les méthodes spectroscopiques. Elles présentent l'avantage d'être rapides et de ne nécessiter que quelques mg de produit mais elles utilisent un matériel souvent très coûteux .

### VI -1- La spectroscopie infrarouge (I.R):

L'infrarouge est le domaine classique des molécules organiques donnant des informations sur les groupements fonctionnels présents dans une molécule. Les modes de vibration d'un groupement chimique dépendent fortement du reste de la molécule, chaque molécule produit un spectre d'absorption qui lui est caractéristique .

Le domaine qui représente le plus grand intérêt pour le chimiste est très limité et s'étend de 4000 à 660  $\text{cm}^{-1}$ . Les molécules absorbent l'énergie de ces radiations en modifiant leurs énergies de vibration .

L'absorption de l'infrarouge s'observe pour des complexes métalliques liés par covalence qui sont généralement actifs dans la région infrarouge de grande longueur d'ondes. Beaucoup d'informations utiles concernant ces complexes ont été réalisées .

### VI -2- Spectroscopie Ultra violette (UV-visible) :

Un spectre ultra violet est une courbe, précisant les variations d'absorption d'énergie d'une substance soumise au rayonnement ultraviolet :

Le tracé de cette courbe représente, en effet l'intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence.

La région UV du spectre s'étend de 10 à 400 nm, mais l'appareil usuel ne permet le tracé des spectres que pour des longueurs d'ondes supérieures à 190 nm .

#### \*Loi de BEER-LAMBERT :

A une longueur d'onde spécifique pour substance donnée, il y a un rapport entre l'absorbance  $A$ , le nombre de molécules (la concentration)  $c$ , la longueur du chemin traversé  $l$  appelé aussi le trajet optique (l'épaisseur de l'échantillon) exprimée en cm, et une constante appelée le coefficient d'extinction spécifique qui indique l'intensité de l'absorption.

Ce dernier dépend de la manière dont est exprimée la concentration. Si la concentration est exprimée en  $\text{g/l}$ ,  $\epsilon$  est appelé coefficient d'extinction spécifique [30].

## CHAPITRE III

### PARTIE EXPERIMENTALE

## **PARTIE EXPERIMENTALE :**

### **I- Introduction :**

Ce chapitre est consacré à la description des produits chimiques (solvants et réactifs), les techniques expérimentales de séparation et les techniques spectroscopiques utilisées pour la synthèse et la caractérisation de nos produits. Nous avons regroupées les données relatives des produits obtenus et la caractérisation des éléments constitutifs dans ce mémoire comme suite:

- La synthèse et la caractérisation des ligands bases de Schiff, d'un épart.
- Puis la synthèse et l'étude spectrale d'un complexe base de Schiff de cuivre, de cobalt et de nickel, d'autre part.

L'ensemble des ces recherches constitue l'analyse fonctionnelle organique, qui ne nous donne pas assez de précisions d'où la nécessité de faire appel aux méthodes physiques qui sont essentiellement les méthodes spectroscopiques. Elles présentent l'avantage d'être rapides et de ne nécessiter que quelques mg de produit mais elles utilisent un matériel souvent très coûteux [31].

### **II-Techniques et appareillages utilisés :**

#### **II-1- Spectroscopie électronique UV-VIS :**

Las 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). Le spectre électronique du complexe du métal (II) dans le chloroforme été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU type UV min 1240.



**Figure 1 :** L'ultraviolet-Visible (UV/Vis) SHIMADZU type UV mini 1240.

**II -2- pH mètre :** Les variations de pH de la phase aqueuse ont été suivies à l'aide d'un pH-mètre model NO-903(Figure2).



**Figure 2 :** PH-mètre model Nahita NO-903.

### II-3- Spectroscopie Infrarouge:

Le domaine infrarouge entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. L'appareil utilisé est SHIMADZU type FTIR-8400S.



**Figure 3:** Infra rouge SHIMADZU type FTIR-8400S.

### II - 4 - Diffraction des Rayons X:

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode en s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les

caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs.



**Figure 4: D8 ADVANCE.**

### **II-5-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. Pour déterminer le point de fusion des complexes on utilise le system KOFLER (Figure 5).



**Figure 5: System KOFLER TYPE WME.**

### III- Agitateur magnétique :

Un agitateur magnétique type Nahita MAGNETIC STIRRER model NO 690/1 (Figure 6).



**Figure 6** : Un agitateur magnétique type Nahita NO 690/1.

### IV- Produits utilisés :

- Chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) : solvant nocif par inhalation.
- Sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  :  $M'=281.09\text{g/mol}$ .
- Sulfate de cobalt  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  :  $M'=281.09\text{g/mol}$ .
- Sulfate de nickel  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  :  $M'=281.09\text{g/mol}$ .
- Sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) :  $M'=142.04\text{g/mol}$ .
- Hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) :  $M'=40\text{g/mol}$ .
- Ortho hydroxy base de chiffe (HSA) :  $M'=197\text{g/mol}$ .
- Éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) :  $M'=46\text{g/mol}$ .
- Salicylique aldéhyde ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ ):  $M'=122\text{ g/mol}$ .
- Aniline ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ ):  $M'=93\text{ g/mol}$ .

### V- LA CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE(CCM):

La chromatographie sur couche mince est une technique d'analyse extrêmement utile. On l'utilise en générale pour suivre l'avancement des réactions, connaître la composition de fraction séparés sur colonne ou contrôlé la pureté des produits.

Il existe différent essortes de plaques et d'adsorbants. Parmi les plaques commerciales, certaines sont traitées par substance fluorescent équipement la révélation en UV. Les adsorbants peuvent être: les gels de silice, ce sont de loin les plus courants; l'alumine,

fréquemment utilisée pour l'analyse de substances basiques. L'adsorbant peut être déposé sur différents supports: plaques d'aluminium, de plastique ou de verre [32].

Les rapports des hauteurs de migration du composé et du front de l'éluant est appelé rapport frontale, noté  $R_f$  défini par le rapport suivant:

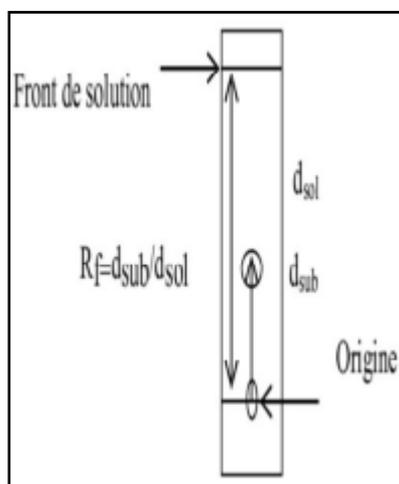
$$R_f = d_{\text{substance}}/d_{\text{solvant}}$$

Dans laquelle:

$d_{\text{substance}}$ : Distance parcourue par le composé (mesurée au centre de la tache).

$d_{\text{solvant}}$ : Distance parcourue par le front du solvant.

L'éluant doit être choisi de telle sorte que produits à être actifs aient des  $R_f$  différents, afin de pouvoir les distinguer sur plaque .



**Figure 7:** plaque de CCM (chromatographie sur couche mince)[33].

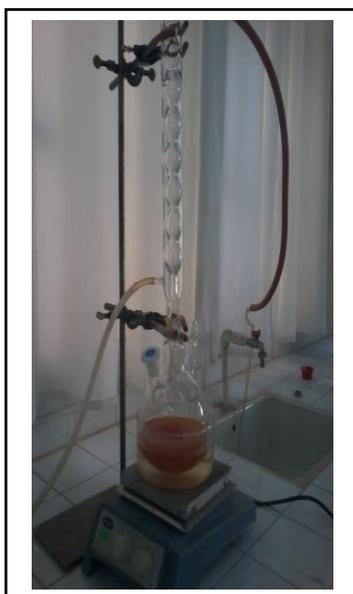
## VI-Résultats et discussion :

### VI-1- Les bases de Schiff :

#### VI-1-1- Synthés de la base de Schiff HSA :

La Salicylidène aniline (HSA) a été synthétisé selon le mode opératoire suivant: Des quantités équimolaires d'aldéhyde salicylique et d'aniline sont dissoutes dans le minimum d'éthanol pur. Ils sont placés dans un ballon muni d'un agitateur magnétique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre gradué. L'ensemble est maintenu au reflux est sous agitation pendant environ deux heures (Figure 8).

Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante puis concentré par élimination du solvant à l'aide de l'évaporateur rotatif [34].



**Figure 8:** le montage de la synthèse de la (HSA).

### VI-2- Recristallisation:

Faire recristalliser une substance brute, consiste dans les cas les plus simples à la dissoudre dans la quantité minimum d'un solvant choisi, à son point d'ébullition et à laisser refroidir la solution qui donne des cristaux purs.

Récupéré la quantité de produit synthétisé dans un bécher et ajouté 10 ml d'éthanol, chauffé jusqu'à l'ébullition de l'éthanol (dissolution des cristaux), refroidir dans un bain de glace jusqu'à la formation des cristaux, on peut aussi, utiliser l'acétate d'éthyle pour la recristallisation.

### VI-3- Caractérisation:

Les caractéristiques du produit obtenu sont résumées dans le tableau 1.

**Tableau 1:** Caractérisation de HSA obtenue.

Complexe	Aspect	Couleur	Rendement	Point de fusion
HSA	Solide	Jaune	82%	83 c°

## VII-Chromatographie sur couche mince:

La pureté du produit HSA, une tache concentrer de Nichel et deux taches de Cuivre et Cobalt est vérifiée par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant des plaques en gel de silice, l'éluant étant un mélange éthanol /chloroforme avec un rapport de 1.5/8.5, une tache jaune concentrée est observée avec facteur de rétention de 0.96.



**Figure 9:** plaque de CCM (HSA).

### VII-1-La spectroscopie infrarouge:

Les spectres infrarouges des complexes ont été enregistrés dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Les données spectrales infrarouges de la base de Schiff seul (figure 10) montrent les bandes situées dans l'entourage de 3450 et de 1645  $\text{cm}^{-1}$  et de 1497  $\text{cm}^{-1}$  dû aux groupements OH, C=N et C-N, successivement. Ces bandes sont décalées pour les faibles fréquences quand ce ligand forme des complexes avec les ions de Cu (II), Co (II), et de Ni (II). Des nouvelles bandes sont apparues à 502 et 755  $\text{cm}^{-1}$ , 750 et 862  $\text{cm}^{-1}$ , à 650 et 750  $\text{cm}^{-1}$  (figure 10-22) sur les spectres du complexe de nickel, de cobalt et de cuivre, successivement, qui ne sont pas présent dans le spectre de la base de Schiff seul et qui indiquent l'existence de la liaison M-N et la liaison M-O successivement [35 ,36]. L'aspect de ces vibrations confirme la participation des atomes d'azote et d'oxygène dans la complexation du métal [37,38].

La diminution de l'intensité de la bande  $3450\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres des complexes indique l'absence de la liaison O-H phénolique par rapport au spectre de ligand qui est une bande large [39].

La bande d'azométhine C=N apparait dans le spectre de ligand vers  $1633\text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur va diminuer vers  $1622\text{-}1623\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres des complexes ce qui montre bien le déplacement bathochrome de cette bande démontrant la présence du métal qui assure la délocalisation électronique entre les deux parties phénoliques de l'amine et regroupe les autres bandes de vibration caractéristiques de ce genre de complexes [40]. La bande de vibration de C-O phénolique a été observée à  $1295\text{ cm}^{-1}$  dans le ligand libre. Dans les complexes, cette bande apparaît à une plus basse fréquence  $1170\text{ cm}^{-1}$ , confirmant la participation du groupe phénolique dans la formation du complexe [41].

### Tableau 2:

Les bandes d'absorption caractéristiques pour la complexe (HSA).

Complexe	C=N	-OH	C-N	C-O	M-O
HSA	$2400\text{ cm}^{-1}$	$3450\text{ cm}^{-1}$	$1497\text{ cm}^{-1}$	$1295\text{ cm}^{-1}$	/

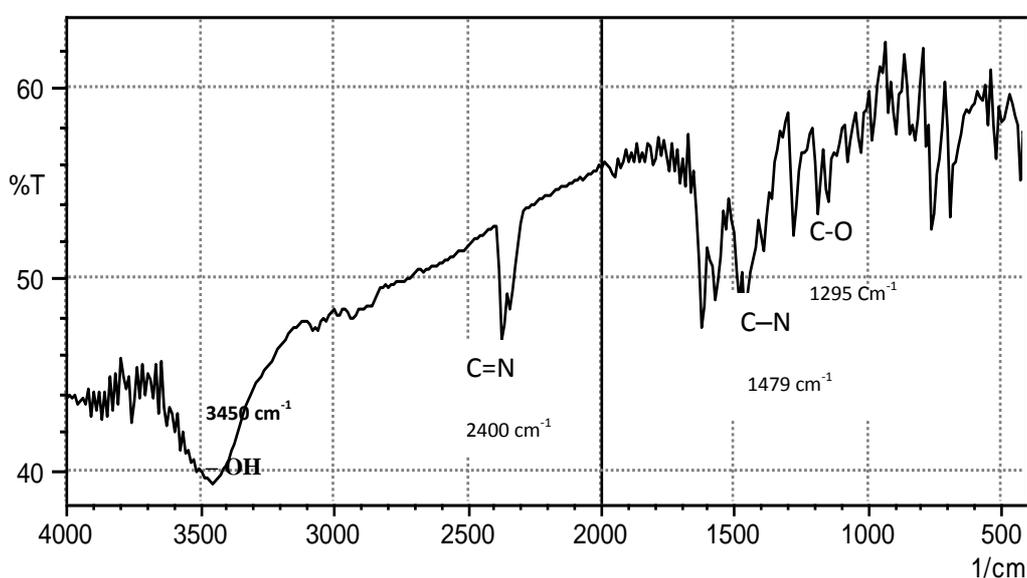
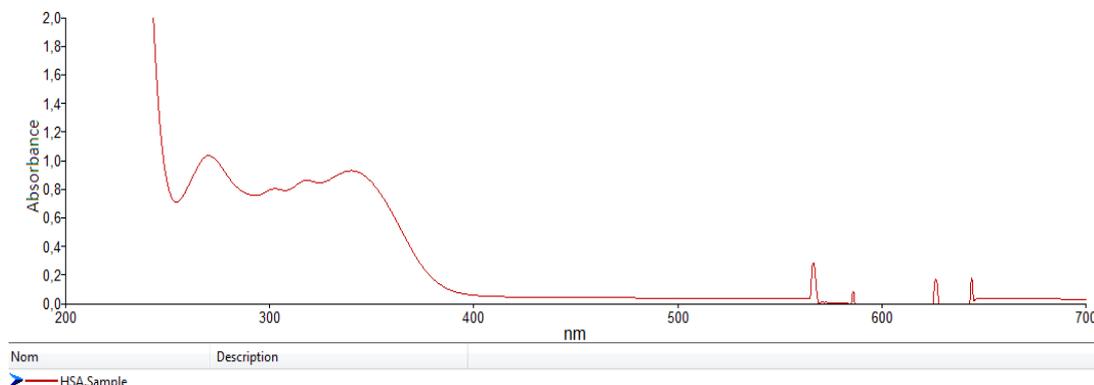


Figure 10: la spectroscopie infrarouge de la (HSA).

### VII-2-La spectroscopie visible:

Les spectres UV-vis de différents produits sont enregistrés dans le domaine 200-1100 nm dans le chloroforme. Les spectres obtenus sont donné ci-dessous :

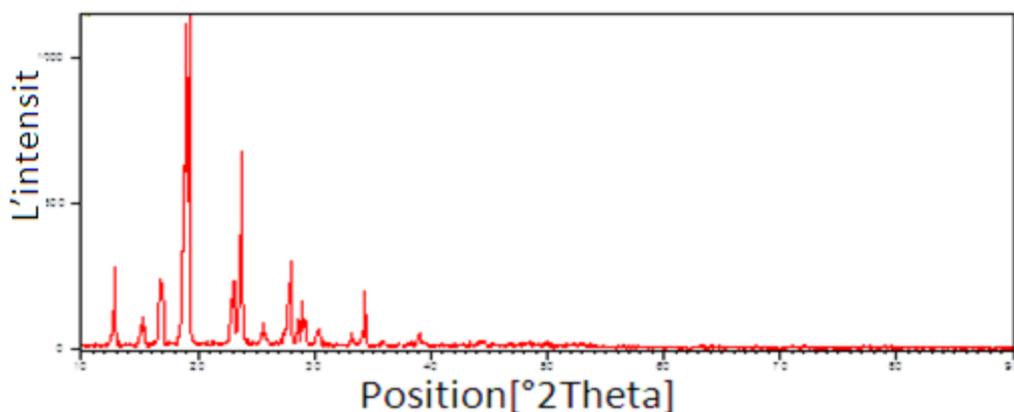
Le spectre de HSA montre deux bandes d'absorption l'une intense située à  $\lambda=275\text{nm}$  qui est attribué au transition  $n\rightarrow\pi^*$  du groupement azoméline ( $\text{C}=\text{N}$ ), et l'autre large située à  $\lambda=345\text{nm}$  qui caractérise les transition d-d.



**Figure 11:** La spectroscopie UV-visible de la (HSA).

### VII-3- Spectre DRX de HSA:

Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons issus de la synthèse de la HSA, ont été enregistrés entre 10 et 90 ( $2\theta$ ) avec un pas de 0,04  $2\theta$  et un temps de comptage de 4 secondes. La (figure 12) représente le diagramme DRX de ce composé. Une recherche bibliographique dans la base de données de diffraction des poudres PDF (pour Powder diffraction File) de l'ICCD (pour International Center for Crystallographic Data), montre que le système de cristallisation est orthorhombique dans le groupe d'espace  $\text{Pca}2_1$  et les paramètres de maille des cristaux obtenus sont :  $a = 23.695 \text{ \AA}$ ;  $b = 7.7011 \text{ \AA}$ ;  $c = 7.3570 \text{ \AA}$ ; et de densité de  $1.273\text{g/cm}^3$ .



**Figure 12:** Spectre DRX de la HSA.

## VIII-Complexe de base de schiff:

### VIII-1-Préparation des complexes :

La synthèse de ce type de complexe a été réalisée par voie extractive, en agitant dans une cellule thermo-régulée et à 25 C°, 30 ml d'une solution de 0.4 M de HSA avec 30 ml de solution aqueuse contenant 1.2 M de cuivre ou 1.7 M de cobalt ou 1.86 M de nickel. Le pH du milieu a été ajusté selon la nature du métal utilisé (Cu : pH =4.00, Co : pH=7.18, Ni : pH=7.80) en ajoutant une solution aqueuse de soude de concentration 0.2M. Les deux phases après 2.5 heure d'agitation, sont séparées, la phase organique isolée est concentrée à l'aide de l'évaporation rotatif. Le précipité obtenu est alors filtré et lavé plusieurs fois à l'eau chaude et puis filtré -et recristallisé dans l'éthanol chaud et finalement séché à l'air.

#### VIII-1-1- Complexe du HSA-Ni:

Les caractéristiques du produit obtenu sont résumées dans le tableau 3.

**Tableau 3:** Caractérisation de HSA-Ni obtenue.

Complexe	Aspect	Couleur	Rendement	Point de fusion
HSA-Ni	Solide	Verre	82%	83 c°

La pureté du complexe du Ni(II)-HSA a été contrôlée par CCM, on a dans ce cas obtenu un facteur de rétention de 0.81 [34].



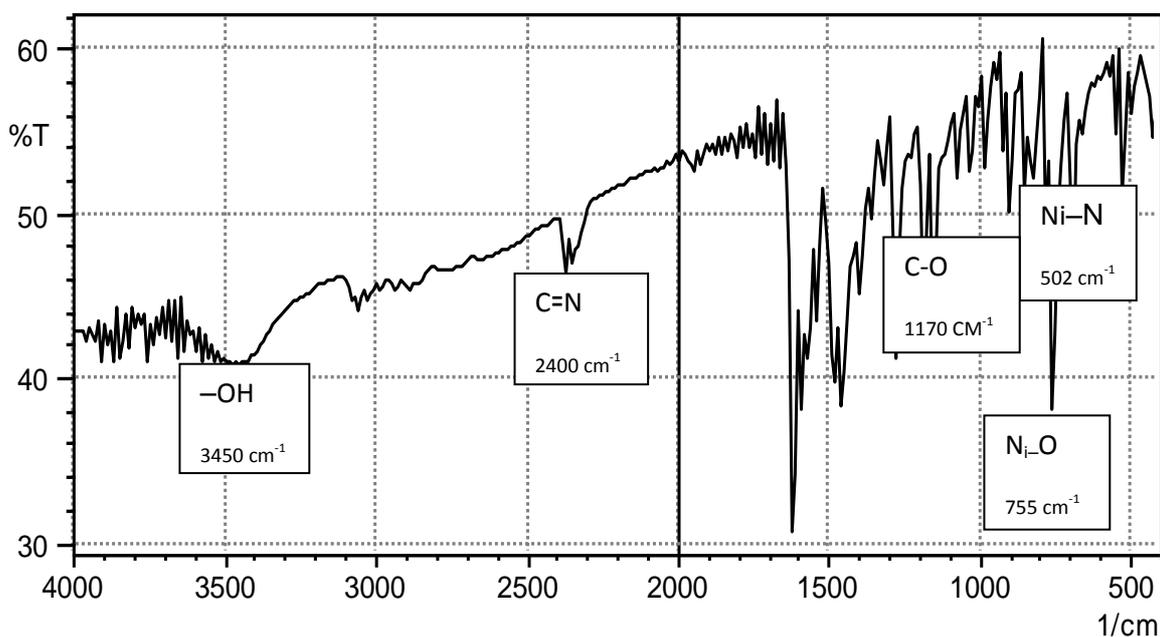
**Figure 13:** plaque de CCM (Ni).

### VIII-1-1-1-La spectroscopie infrarouge:

Les bandes d'absorption caractéristiques pour le complexe Ni(II)-HSA sont représentées dans le tableau 4.

**Tableau 4:** Caractérisation de HSA-Ni obtenue.

complexe	C=N	-OH	Ni-N	Ni-O	C-O
Ni-HSA	1633 $\text{cm}^{-1}$	3450 $\text{cm}^{-1}$	502 $\text{cm}^{-1}$	755 $\text{cm}^{-1}$	1170 $\text{cm}^{-1}$

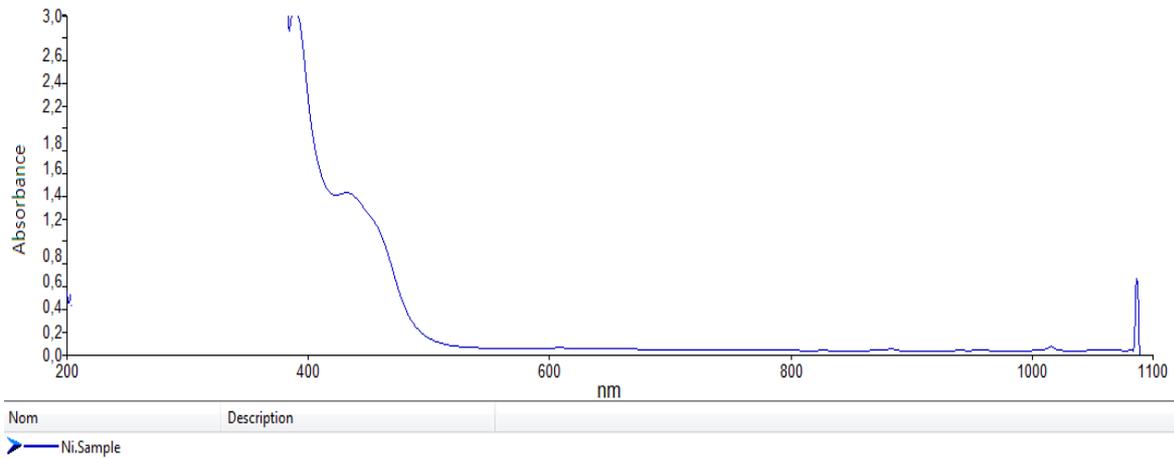


**Figure 14:**le spectroscopie infrarouge de la (Ni-HSA).

### VIII-1-1-2-La spectroscopie visible:

Le spectre de Ni(II)-HSA montre une bande à  $\lambda = 430 \text{ nm}$  qui caractérise le complexe de Ni-HSA cette bande est due au transition d-d ce qui est montré au niveau de la figure 15.

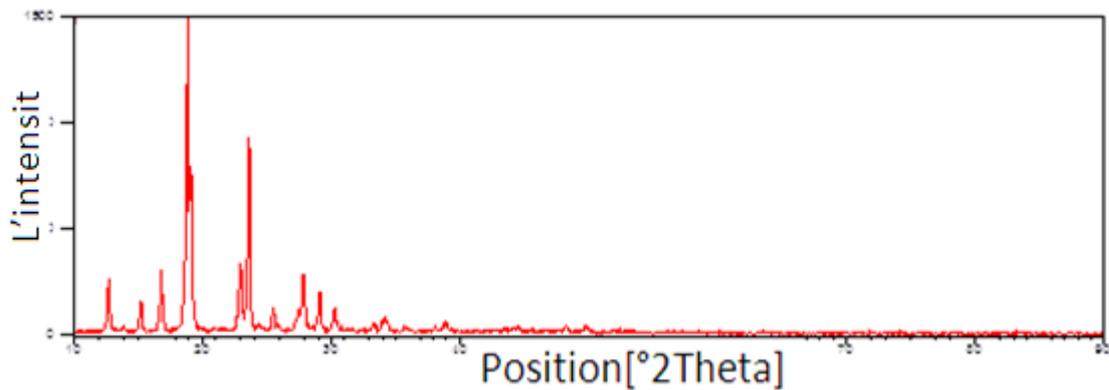
Ce spectre montre aussi une bande située à  $620 \text{ nm}$ , un épaulement dans la région  $660 \text{ nm}$  ces bandes sont en accord avec un entourage octaédrique autour du nickel (II).



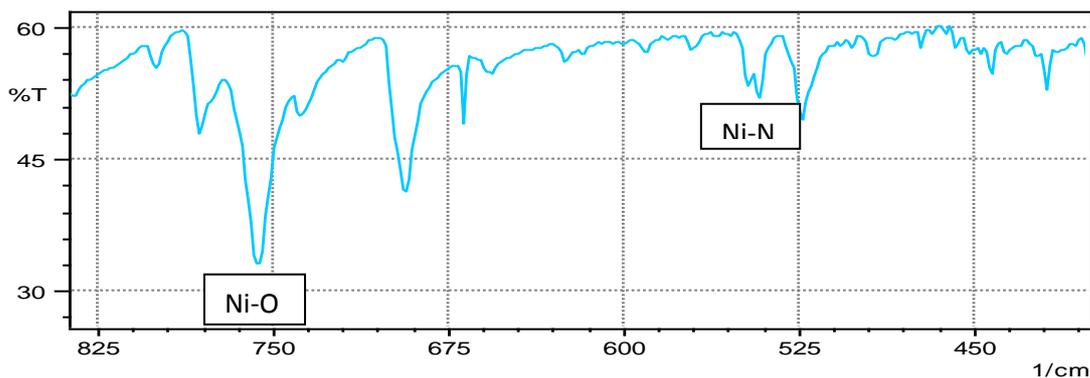
**Figure 15:** la spectroscopie UV-visible de la (Ni-HSA).

### VIII-1-1-3- Spectre DRX de (Ni-HSA):

La (figures 16) représente le diagramme DRX de complexe Ni-HSA. Une recherche bibliographique dans la base de données de diffraction des poudres PDF (pour Powder diffraction File) de l'ICCD (pour International Center for Crystallographic Data), montre que le système de cristallisation est monoclinique dans le groupe d'espace  $P2_1/n$  et les paramètres de maille des cristaux obtenus sont :  $a = 12.5284 \text{ \AA}$ ;  $b = 17.7974 \text{ \AA}$ ;  $c = 13.3024 \text{ \AA}$ ; et de densité de  $1.349 \text{ g/cm}^3$ .



**Figure 16:** Spectre DRX de complexe de Ni.



**Figure 17 :** Spectre IR du complexe (Ni-HSA) dans le domaine 400-825  $\text{cm}^{-1}$ .

### VIII-1-2-Complexe de HSA-Co:

Les caractéristiques du produit obtenu sont résumées dans le tableau 5.

**Tableau 5:** Caractérisation de HSA-Co obtenue.

Complexe	Aspect	Couleur	Rendement	Point de fusion
HSA-Co	Solide	Orange foncé	82%	83 c°

La pureté du complexe Co(II)-HSA a été contrôlée par CCM en utilisant le même éluant précédent, on a dans ce cas obtenu deux taches en plus la tache correspondante à HSA seul de facteur de rétention de 0.79 et 0.83. ce qui indique qu'on a deux produits.



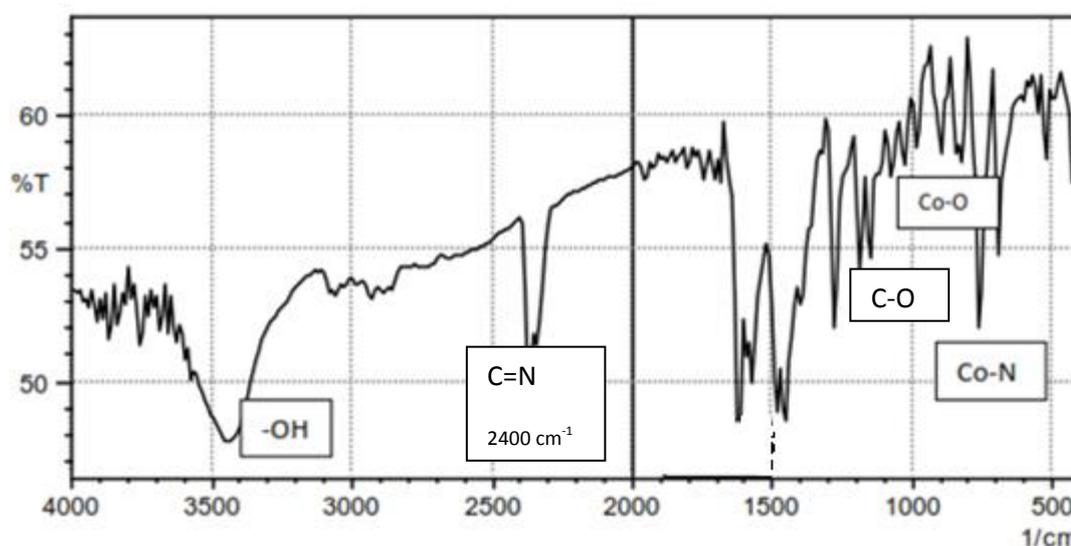
**Figure 18:** plaque de CCM (Co).

### VIII-1-2-1- La spectroscopie infrarouge:

Les bandes d'absorption caractéristiques pour la complexe Co(II)-HSA sont représentées dans le tableau 6.

**Tableau 6:** Caractérisation de HSA-Co obtenue.

Complexe	C=N	-OH	Co-N	Co-O	C-O
Co-HSA	2400 $\text{cm}^{-1}$	3440 $\text{cm}^{-1}$	750 $\text{cm}^{-1}$	862 $\text{cm}^{-1}$	1150 $\text{cm}^{-1}$

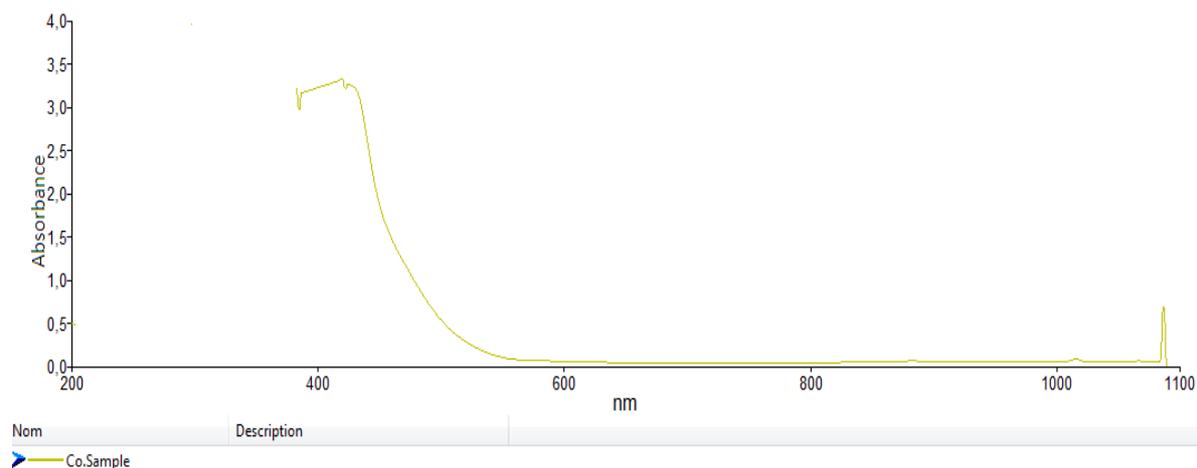


**Figure 19:** la spectroscopie infrarouge de la (Co-HSA).

### VIII-1-2-2-La spectroscopie UV-visible:

Le spectre de Co(II)-HSA montre du groupement azoméline (C=N), une bande située à  $\lambda = 430$  nm, qui caractérise le complexe de Co-HSA cette bande est due au transition d-d ce qui est montré au niveau de la figure 20.

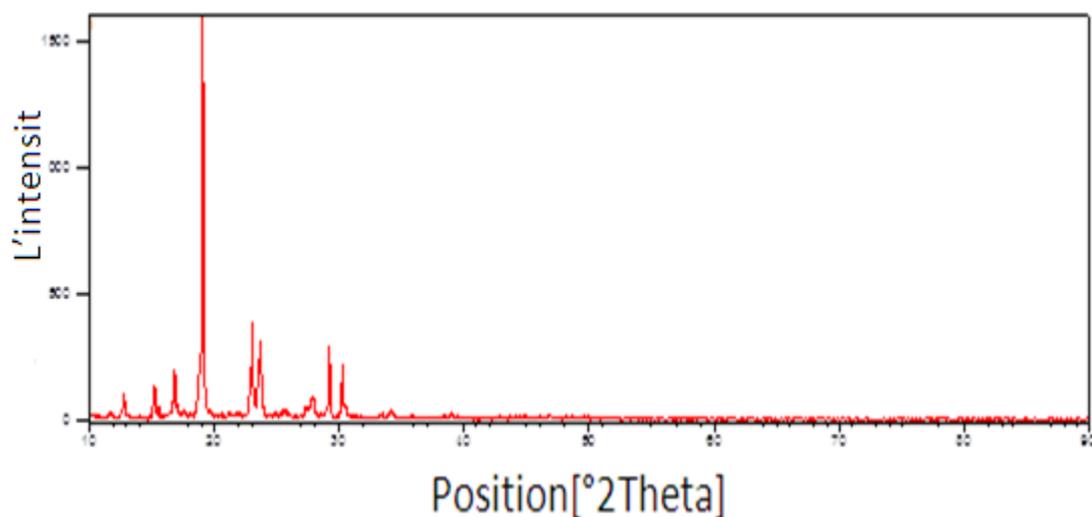
Ce spectre présente deux groupes d'absorptions correspondant à la coexistence de deux espèces différentes. L'épaule observée dans la région 600-700 nm caractérisant un environnement tétraédrique autour du cobalt (II). Quant à l'épaule située à la région 890-920 nm caractérisant un complexe octaédrique du Co(II).



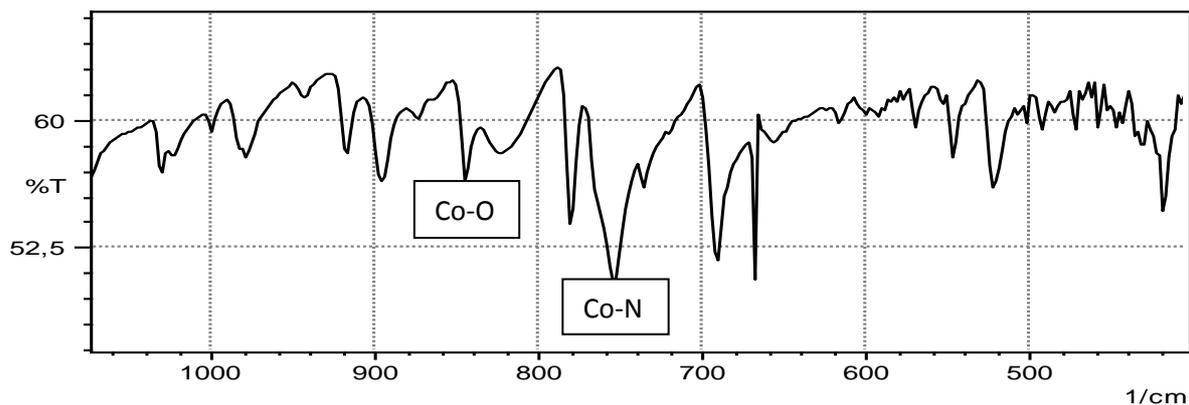
**Figure 20:** La spectroscopie UV-visible de la (Co-HSA).

### VIII-1-2-3- Spectre DRX de (Co-HSA):

La (figures 21) représente le diagramme DRX de ce complexe. le système de cristallisation est orthorhombique dans le groupe d'espace  $P2_12_12_1$  et les paramètres de maille des cristaux obtenus sont :  $a = 9.3125 \text{ \AA}$ ;  $b = 16.6943 \text{ \AA}$ ;  $c = 16.7647 \text{ \AA}$ ; et de densité de  $1.273 \text{ g/cm}^3$ .



**Figure 21:** Spectre DRX de complexe de Co.



**Figure 22:** Spectre IR du complexe (Co-HSA) dans le domaine 400-1070  $\text{cm}^{-1}$ .

### VIII-1-3- Complexe du HSA-Cu:

Les caractéristiques du produit obtenu sont résumées dans le tableau 7.

**Tableau 7:** Caractérisation de HSA-Cu obtenue.

L Complexe	Aspect	Couleur	Rendement	Point de fusion
HSA-Cu	Solide	Verre foncé	80%	95c°

a pureté du complexe du Cu(II)-HSA a été contrôlée par CCM, on utilisant le même éluant précédent, on a dans ce cas obtenu un facteur de rétention de 0.80, 0.81.



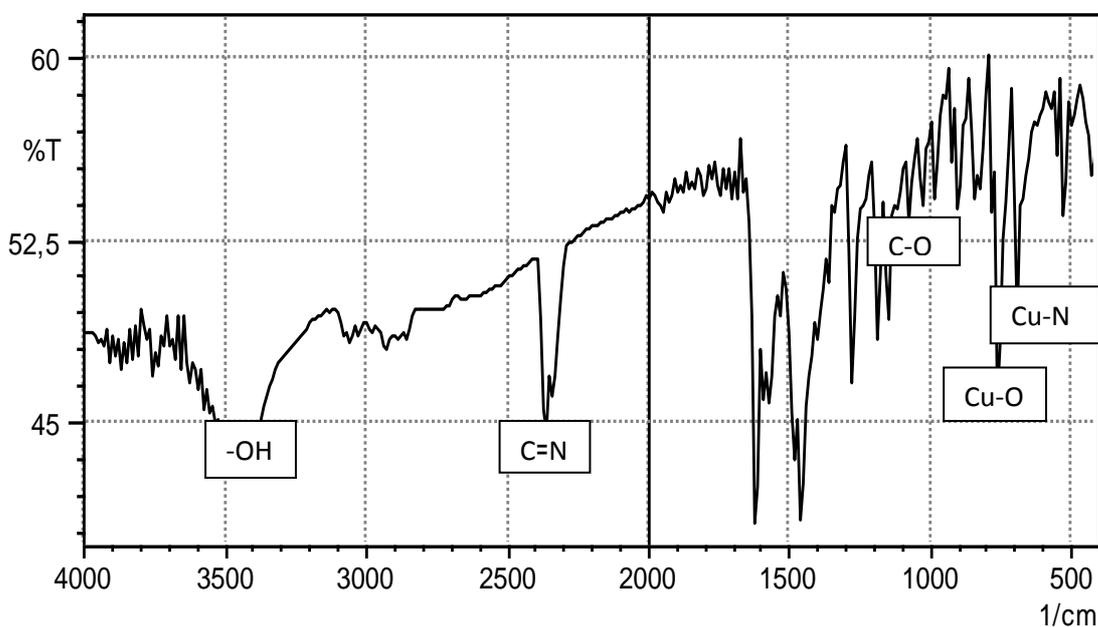
**Figure 23:** plaque de CCM (Cu).

### VIII-1-3-1-La spectroscopie infrarouge:

Les bandes d'absorption caractéristiques pour le complexe Cu(II)-HSA sont représentées dans le tableau 8.

**Tableau 8:**

Complexe	C=N	-OH	Cu-N	Cu-O	C-O
Cu-HSA	2400 $\text{cm}^{-1}$	3435 $\text{cm}^{-1}$	650 $\text{cm}^{-1}$	750 $\text{cm}^{-1}$	1130 $\text{cm}^{-1}$



**Figure 24:** la spectroscopie infrarouge de la (Cu-HSA).

### VIII-1-3-2-La spectroscopie visible:

Le spectre de Cu(II)-HSA (figure 25) montre une bande située à  $\lambda=430$  nm qui caractérise le complexe de Cu(II)-HSA cette bande est due à la transition d-d ce qui est montré au niveau de la figure 25, [35].

Ce spectre présente un large épaulement situé entre 600 et 700 nm l'apparente à celle observée dans les complexes octaédriques de cuivre (II).

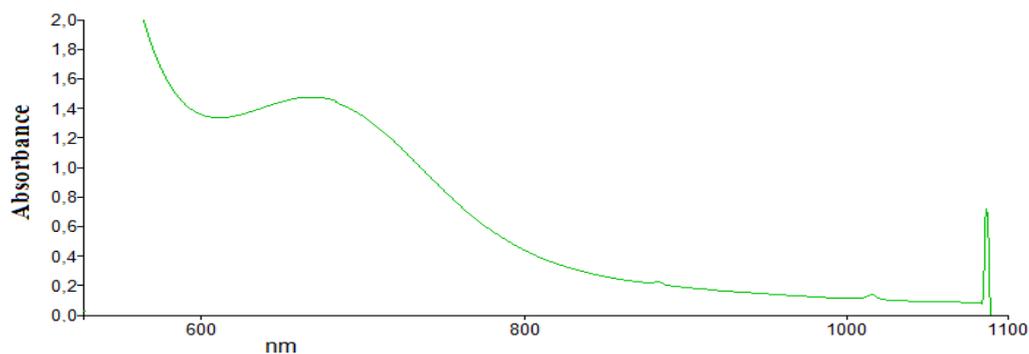


Figure 25 : la spectroscopie UV-visible de la (Cu-HSA).

### VIII-1-3-3- Spectre DRX de (Cu-HSA):

Le système de cristallisation est monoclinique dans le groupe d'espace  $P2_1/a$  et les paramètres de maille des cristaux obtenus sont :  $a = 23.695 \text{ \AA}$ ;  $b = 7.7011 \text{ \AA}$ ;  $c = 7.3570 \text{ \AA}$ ; et de densité de  $1.273 \text{ g/cm}^3$ .

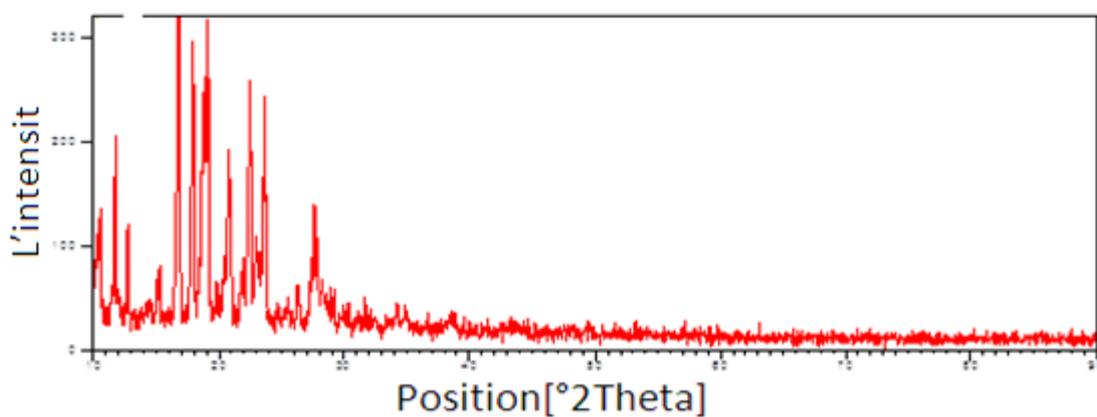


Figure 26: Spectre DRX de complexe de Cu.

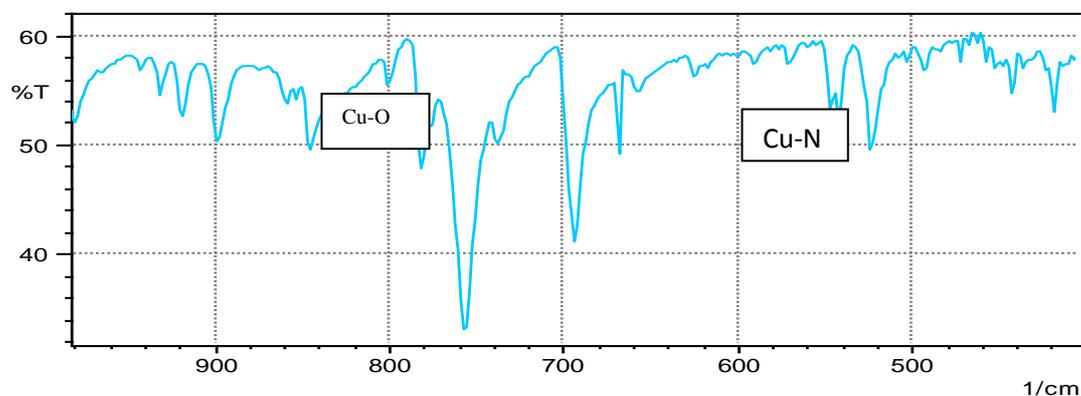


Figure 27: Spectre IR du complexe (Cu-HSA) dans le domaine  $400\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ .



## CONCLUSION GENERALE

## **Conclusion générale**

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 d'analyse spectrale ( l'I.R, l'UV-Visible ).

D'après ce qui a été fait, nous avons pu voir l'intérêt de la base de Schiff en tant que ligand pour les complexes métaux de transition.

Les résultats obtenus montrent que le rendement de la réaction de synthèse du la salicylidène aniline est relativement bon. Cependant, l'analyse spectrale montre la validité de la réaction du complication et nous a donné des information sur la géométrie des composés obtenus.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

## Références bibliographiques

- [1] M. Arnaud Buche, thèse de doctorat de l'université Paris, (2001).
- [2] Azzedine Bour qadi Idrisi, thèse doctorat ,p67,(2006).
- [3] Nogueira Duarte, Mestre en Engenharia Química (UFRN – Brésil),p25(2238).
- [4] A. Ghazali; " Etude de l'extraction liquide-liquide du molybdène en milieu nitrique par Le TPB sous irradiation micro-onde «thèse»; université de Blida 2005.
- [5] Hanson. C, Karts As, recent advances in liquid –liquid extraction .the chemistry of solvent extraction .ed. pergamon press ltd-1971.
- [6] M. hadj Youcef, thèse de magister, U.S.T
- [7] R. Hessas; "Etude de l'extraction liquide –liquide de l'uranium par le D2EHPA.Effet solvant (synergie) : TBP-TOPO" thèse U de Blida -1995.
- [8] J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin, Solvent Extraction Principe and Practice, second edition, Marcel Dekker, New York 2004.
- [9] M.Fujiwara, T. Matsuchita and T.Shono,Plyhedron.3,1357.1984.
- [10] OMS, 2004; Omur-Ozbek et Dietrich, 2011.
- [11] Cal EPA, 2008; Santé Canada, 1992; Santé Canada, 2009.
- [12] P. Pradyot; Handbook of inorganic chemicals, McGraw-Hill, (2003).
- [13] W. Derafa, Mémoire de magistère (chimie), Département de chimie, Faculté des Sciences, Université Ferhat Abbas-Sétif (2010).
- [14] K. Lakhdar , Mémoire de fin d'études, Université de Ouargla (2013).
- [15] D. Sinha, A. K. Tiwari, S. Singh, G. Shukla, P. Mishra, H. Shandra, European journal of medicinal chemistry, (43), 160 (2008).
- [16] F. Z. Chibouh Fellah, Thèse de Doctorat en chimie, Universités de Toulouse et de Tlemcen (2008).
- [17] I. A. Savich, A. K. Pikaev, I. A. Lebedev, V. I. Spitsyn, Vestnik Moskov Univ,11, 225 (1956).
- [18] C. Ouahes; Chimie inorganique, Ed., O.P.U., 307 (1988).
- [19] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology (1997).
- [20] R.J. Burt, Leigh et C. J. Pickett; J. Chem. Soc. Chem. Comm.,940 (1996).
- [21] B.F. Watkins, J.R. Behling, E.Kariv et L.L.Miller; J. An. Chem. Soc,97, 3549,1975.
- [22] Université de Fribourg ; Chimie générale, campus virtuel suisse (CVS), Copyright (2005).
- [23] Y.Li, Y. Liu, W. Buo, J. Guo, et Y.Wang; Chem. Commun, 155 (2000).

- [24] T.L.Sidall, N.Miyaura, J.C.Huffman et J.K..Kochi; J. Chem. Soc. Chem.Com, 1185 (1983).
- [25] S.Kumar, D.Nath Dath, P.V.Saxena, J.of Scientific and Industrial Reserch,68, 187,2009.
- [26] Y. Ma, Y. Fan, D.Y. Wang, Chem. Abstr. 143, 3996,2005.
- [27] A. A. OSOWOLE, E-Journal of Chemistry, Vol. 5, No. 1, pp. 130-135,2007.
- [28] A. M. Hamil, K.M. Khalifa, A. L-Houni, M.M. El-ajaily, RASAYAN J.Chem., Vol.2, No.2 ,261-266, (2009).
- [29] F.M. Morad, M.M.EL.ajaily, S. Ben Gweirif, Journal of Science and Its Applications, Vol. 1, No. 1, 72-78, 2007.
- [30] L. M. Madox, J. M. Muchowski, A. Prince, can. J. chem. , 60, 2295, 1982.
- [31] Grécias ; Chimie organique, (2004).
- [32] G. Burgot, Jean-Louis Burgot. Introduction instrumentales d'analyse chimique et application, Ed. médicales internationales 2002.
- [33] K. Randerath, chromatographie sur couche mince, Ed. G. Villars 1971.
- [34] J.P. Costes, F. Duhan, M.B. Fernandez Fernandez, M.I. Fernandez Garcia, A.M. Garcia Deibe, J. Sanmartin, *Inorg. Chim. Acta.* 274, 73.1998.
- [35] A. A. Silliman, W. Linert, *Thermochimica Acta* 338: 67-75, 1999.
- [36] Cours de chimie organique ; G. Dupuis ; Lycée Faidherbe de Lille .
- [37] Site [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com)
- [38] [www.worldlingo.com/ma/enwiki/fr/organometalic\\_chemistry](http://www.worldlingo.com/ma/enwiki/fr/organometalic_chemistry)
- [39] Technique d'ingénieur ;Extraction liquide-liquide Définition du procédé - Réactifs industriels, Gérard COTE
- [40] L. Ivan, et Dukov Maria; journal of Atanassova Hydrometallurgy ; Volume.68 ; pages.89.96 ; (2003).
- [41] Technique d'ingénieur ;Extraction liquide-liquide Définition du procédé - Réactifs industriels, Gérard COTE.