

UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGLA

Faculté des Sciences et Technologie et Sciences de la matière

Département de Génie des Procédés



Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Raffinage et technologie des hydrocarbures

Présenté Par : Setti mohamed nouri zineddine

Thème

**Synthèse et caractérisation des nouveaux
complexes ligand base de Schiff-M (métal) (M =
Ni(II), Cu(II) et Zn (II))**

Soutenu publiquement

Le : 23 / 06 /2013

Devant le jury :

M. : sakhri lakhdar

Président

UKM Ouargla

M. Rouane Azeddine

Examineur

UKM Ouargla

M. Mell Zoubeidi chahinez

Encadreur

UKM Ouargla

Année Universitaire : 2012 /2013

Remerciements

En premier lieu, nous tenons à remercier notre dieu, notre Créateur pour m'avoir donné la force et la patience pour accomplir ce travail.

Remerciement spécial à tous nos profs qui ont contribué à notre formation de Master

Je désire aussi exprimer mes essentiels remerciements :

- *Touts les mes amie de G. des procédés*
- *Ma rapporteur C. Zoubeydi*
- *Laboratoire V.T.R.S. à l'université Elouade surtout Pr Elaanez et l'ingénieur Ali.*
- *Département génie des procédés U.K.M.O.*

Enfin mes remerciements a tous ceux qui ma contribué de prés ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.

Es. Mrd Nouri ZINE DDINE

Dédicaces

- *A ma Mère.*

- *A mon père.*

*Je dédie ce travail à l'être qui m'est le plus cher sur cette terre,
celle qui a tant donné pour ses enfants : ma Mère.*

*A ma très chère Mère et mon cher Père, en témoignage et
en gratitude de leurs patience et leurs soutien permanent et
illimité durant toutes mais années d'étude, leurs sacrifices et
réconfort moral, eux qui ont consenti tant d'effort pour mon
éducation, et pour me voir atteindre ce but, pour tout cela et pour
ce qui ne peut être dit, mes remerciement sans limite, que dieu
protégé et gardé mais chère parent.*

A mes frères Adel et Hakim,

A mes secours Bahria, Yasmima, Samiha,

A tous mes amie de Tougourt, et de Ouargla,

Aussi pour tout la classe de raffinage.

Mohammed Nouri

<i>Sommaire</i>	<i>page</i>
Introduction générale	1
<i>Chapitre: I " BASE DE SCHIFF</i>	
I.1 Généralités sur les bases de Schiff.....	2
I.1.1. Définition	2
I.1.2. Intérêt et applications.....	2
I.2 Réaction de B.S.	4
I.2.1.Historique	4
I.2.2.Mécanisme	4
I.3. Classification de B.S.....	5
<i>Chapitre: II " complexe base de Schiff</i>	
II.1. Généralité sur les complexes ...B.S-Metal	6
II.1.1Définition	6
II.1.2. Réaction de complexation	8
II.1.3. Intérêt et applications ...	10
<i>Chapitre: III " partie pratique</i>	
III.1.Synthèse et caractérisation du ligand base deSchiff (L).....	11
III.1.1. Déblocage de l'amine	11
III.1.2.Préparation du ligand (L)	11
III.2. Synthèse et caractérisation des complexes.....	15
III.2.1. Préparation des complexes.....	15
III. 2. 2. Caractérisation des complexes	15
Conclusion générale	24
<i>Bibliographie</i>	
<i>Annexes</i>	

List des tableaux :

Titres	Page
(I .1) : Différent types des sites chélatants.	5
(III.2) : Bandes caractéristiques du ligand	13
(III.3) : rendements molaires pour les trois complexes synthétisés	15
(III.4) : Bandes caractéristiques IR du complexe Nickel	16
(III.5) : Bandes caractéristiques IR du complexe Cuivre	18
(III.6) Bandes caractéristiques IR du complexe zinc	20
(III.7) : Bandes caractéristiques IR du complexe Zinc	21
(III.8) Les différents produits utilisés pour la synthèse.	27
(III. 9) Quelques propriétés physique des solvants utilisé	27
(III.10) Les métaux de transition (bloc d)	31

List des figures :

(III.1) : Chromatogramme des solutions d'éthanol de : (a) salcylaldéhyde, (b) mélange réactionnel du ligand (L)	12
(III.2) : Spectre IR du ligand (L)	14
(III.3) .: Spectre UV du ligand (L) dans une solution d'éthanol	14
(III.4) : la structure suggérée du L ₂ -Ni	16
(III.5) : Spectre IR du ligand (L ₂ -Ni)	17
(III.6) : Spectre UV du ligand (L ₂ -Ni)	17
(III.7) : la structure suggérée du L ₂ -Cu	18
(III.8) : Spectre. IR de complexe de Cuivre	19
(III.9) : Spectre UV du ligand (L ₂ -Cu)	19
(III.10) : la structure suggérée du L ₂ -Cu	20
(III.11) : Spectre IR de complexe de Zn	21
(III.12) : Spectre.3. UV de complexe de Zn	22
(III.13)): Montage expérimentale de déblocage de l'amine	28
(III.14) : Ampoule à décantation	28

(III.15) : Montage expérimentale de l'acylation d'un amine primaire	29
(III.16) : Montage expérimentale de la complexation	29
(III.17): spectroscopy Iraffinity -1 shimadzu	30
(III.18) : spectrophotometeres UV-1800 shimadzu	30

List des Schéma :

Titre	Page
(I.1): Schéma de la réaction de complexation de Salène (N,N'-bis (salicylidène) éthyèndiamine avec un atome du métal (Métal : Zinc (Zn), Nickel (Ni), Cobalt (Co) ou cuivre (Cu).	2
(I.2): Composé non-naturel base de Schiff (N-salicyldene)-2-hydroxyaniline.	3
(II.3): exemples de l'arrangement octaédrique ion-dipôle (l'ion cobalt (Co (II) avec le dipôle eau (H ₂ O)) et ion-ion (l'ion cobalt (Co (II) avec l'ion de chlorure (Cl ⁻)).	6
(II.4): réaction générale de la formation d'un complexe base de Schiff symétrique	9
(III.5): Structure suggérée du L : 2-hydroxybenzyl-imin propyl -3-bromure (C ₁₀ H ₇ ONBr)	11

INTRODUCTION GENERALE

Une base de Schiff est définie comme étant le produit résultant de la condensation d'une amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde. Un complexe de coordination contient un ou plusieurs atomes métalliques centraux entourés au moins par deux ligands base de Schiff. [1]

Les complexes bases de Schiff sont intensivement étudiés à cause de la flexibilité synthétique, la sélectivité et la sensibilité envers une grande variété des métaux de transition. Ils se sont révélés très utiles dans la catalyse, la médecine comme antibiotiques, agents anti-inflammatoires, l'industrie des polymères et des peintures, et également ils ont possédés des propriétés anticorrosives. [2,3]

L'objectif de notre travail est la préparation d'une base de Schiff à partir d'une amine primaire puis l'utiliser comme précurseur à la synthèse des complexes métallique tétradentates de formule avec trois métaux de transition tel que le nickel (Ni (II)) le zinc (Zn(II)) et le cuivre (Cu (II)).

Notre mémoire comporte deux parties :

- Partie théorique : le chapitre 1 qui présente des généralités sur les bases de Schiff, leur réactions de la synthèse ainsi leur classification structurale. Suite le Chapitre 2 qui présente sur les complexes ligands base de Schiff-métal.
- Partie pratique : chapitre 3 résume notre travail expérimentale, on a fait le Synthèse et caractérisation du ligand base de Schiff et le synthèse et caractérisation des complexes

Le travail expérimental **se fait** dans le laboratoire pédagogique de département de génie des procédés (Université de Kasdi Merbah Ouargla) ou on a préparé le ligand ainsi ces complexes métalliques et l'identification de la pureté des produits obtenus par l'analyse chromatographique (CCM). La caractérisation spectroscopique UV et IR des produits ont été réalisé au niveau du laboratoire de Valorisation des Technologies des Ressources Saharienne (VTRS) à l'Oued.

Chapitre I : Bases des Schiff

I.1. Généralités sur le ligand base de Schiff

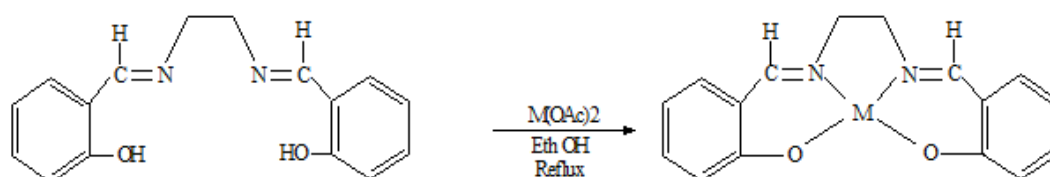
I.1.1. Définition

Une base de Schiff est définie comme étant le produit résultant de la condensation d'une amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde. Les bases de Schiff au sens large ont une formule générale de type $R^1R^2C=NR^3$, où R est une chaîne organique et le carbone n'est lié qu'à un seul hydrogène, et ont donc pour formule générale $RCH=NR'$ [1,4].

I.1.2. Intérêt et applications des bases de Schiff

– Synthèse des complexes

En 1931, Pfuller et Tsumaki ont réalisé une première synthèse des complexes ligands tétradente avec un pont éthylidène, appelée couramment salen, cette synthèse a été réalisée selon la réaction suivante:



She.1: Schéma de la réaction de complexation de Salène (N,N'-bis (salicylidène) éthylènediamine) avec un atome du métal (Métal : Zinc, Nickel, ou cuivre).

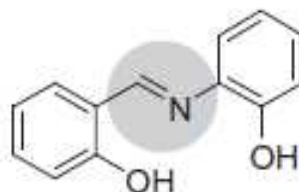
– Inhibiteur de corrosion

Ces composés base de Schiff sont le produit de condensation d'une amine et du cétone/aldéhyde. Les publications récentes montrent l'attention accrue à ces composés comme inhibiteur de corrosion dans les domaines acides différents métaux comme l'acier, l'aluminium et le cuivre. Le grand avantage de beaucoup des composés de bases de Schiff est qu'ils peuvent synthétisés commodément et facilement du matériel relativement bon marché.

Plusieurs bases de Schiff ont été étudiées comme inhibiteur de corrosion pour les métaux et alliages dans les médias acides [5].

- **Activité antibactérienne**

Ils ont été très utilisées comme agent antibactérienne, par exemple N-(salicylidene)-2-hydroxyaniline (schéma.2) est efficace contre les microbes tuberculose H37Rv, par l MIC de l'ordre de 81 g/mL [6].



N-(Salicylidene)-2-hydroxyaniline.

Sch. 2 : Composé non-naturel base de Schiff (N-salicylidene)-2-hydroxyaniline.

- **Autres applications**

Des ligands bases de Schiff dérivés du salicylaldehyde et les amines chirales ont été largement appliqués dedans :

- Cyclopropanation énantioselective des styrènes, aziridination asymétrique des oléfines, époxydation énantioselective, ouverture énantioselective d'anneau des époxydes.
- Réduction des cétones aromatiques, oxydation asymétrique du sulfure phénylique méthylique.

- La synthèse des complexes stéréo-sélective par l'utilisation des ligand ayant un centre aromatique substituée comme exemple les travaux de Szyk et al ou ils ont étudié la synthèse et la l'activité optique des complexe du cuivre (II), cobalt (II) et le nickel (II) avec base de Schiff N,N'-(1R,2R)(-)- 1,2-cyclohexylènebis(3-méthoxybenzylidèneiminato) N,N0-(1R,2R)(-)-1,2-cyclohexylènebis (5-méthoxybenzylidèneiminato) [7].

I. 2. Réaction de base Schiff

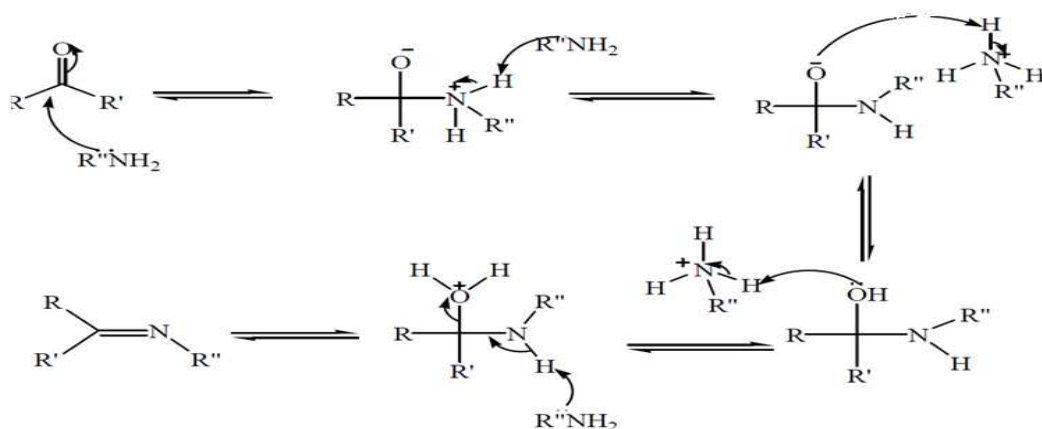
I. 2. 1. Historique

C'est en 1864 que la première synthèse des composés iminiques fut réalisée par Schiff et ainsi que ces composés ont pris ensuite son nom (bases de Schiff). [8]

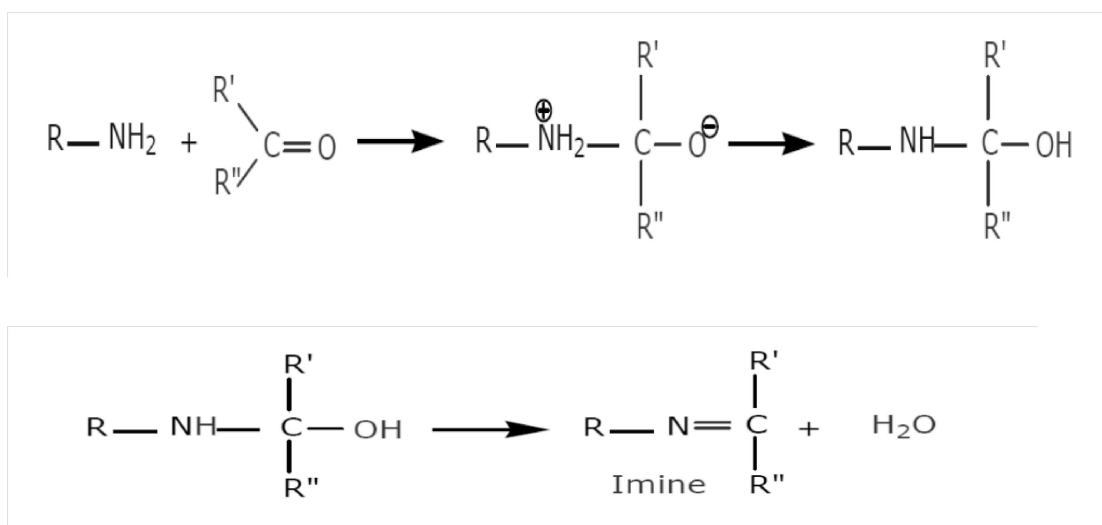
I. 2. 2. Mécanisme de la réaction

Le mécanisme d'obtention d'une base de Schiff à partir d'une cétone peut se présenter selon les deux mécanismes suivants: [9]

➤ Mécanisme 1



➤ Mécanisme 2



I.3. Classification de base Schiff

A la base de nombreux sites de coordination, on peut classer les ligands, bases de Schiff, selon plusieurs structures: mono, bi, tri, tétra, penta, hexa et heptadentate comme sui [10].

Tableau 1: Différent types des sites chélatants :

	Type	Nature du site de coordination
1	N	Site coordination monodentate 1 N
2	NN	Sites coordinations bidentates 2 N
3	NON	Sites coordinations mixtes tridentates 2N et 1O
4	NONO	Sites coordinations mixtes tétradentates 2N et 2O
5	NONON	Sites coordinations mixtes pentadentates 3N et 2O
6	OONNNO	Sites coordinations mixtes hexadentates 3N et 3O
7	NONONON	Sites coordinations mixtes pentadentates 4N et 3O

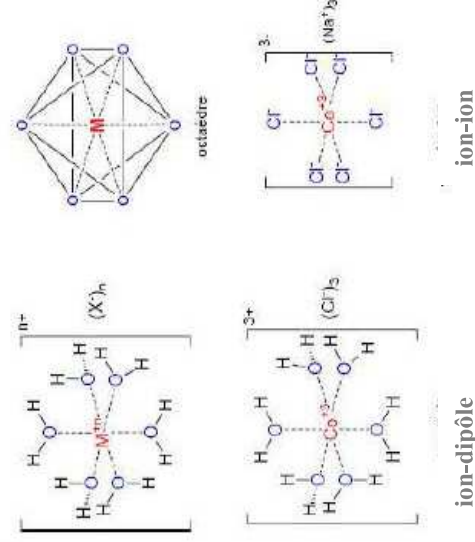
Chapitre II : Les complexes base de Schiff-métal

II. 1. Généralité sur les complexes ligands base de Schiff-métal

II. 1. 1. Définition

Un complexe est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions, appelés ligands. Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ionique) et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands.

Deux exemples d'arrangements octaédriques sont présentés ci-dessous (voir Sch. 3), dans lesquels l'assemblage se fait soit par liaisons ion-dipôle (ici entre le cation et le dipôle de l'eau) ou ion-ion (entre le cation et le chlorure. L'arrangement chois est octaédrique, une géométrie que l'on retrouve souvent dans les complexes des cations métalliques 3d, (c'est-à-dire de la première série de transition). [11, 12].



Sch. 3 : Exemples de l'arrangement octaédrique ion-dipôle (l'ion cobalt (Co (II) avec le dipôle eau (H₂O)) et ion-ion (l'ion cobalt (Co (II) avec l'ion de chlorure (Cl⁻)).

II. 2. Les métaux de transition (bloc d)

Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'il semble assumer la transition entre les éléments à caractères métalliques très prononcés et les non-métaux. Dans le tableau de Mendeleïeff, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments (voir annexes 3). La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter des orbitales « **d** » insaturées en électrons. Les cinq orbitales **d** se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon la règle de Hund.

Une autre caractéristique des métaux de transition est la facilité à former des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons, les ligands par des liaisons de coordination. Celle-ci est une mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons, en provenance d'une orbitale du ligand, avec des orbitales vides du métal [13].

II. 2. 1. 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 'kupfernickel', qui signifient vieux Nickel (ou Satan) et vieux cuivre de Nick, respectivement. L'abondance du nickel dans la croûte terrestre est seulement 84 mg/kg, le 24^{ième} élément le plus abondant [14].

II. 2. 2. Cuivre

Le cuivre (symbole Cu, masse atomique 29) est un métal qui a une couleur rose très particulière, de structure électronique externe $3d^{10} 4s^1$. Le cuivre est un très bon conducteur thermique et électrique ; il réagit très lentement avec HCl concentré. La plupart des composés

de cuivre (II) se dissolvent facilement dans l'eau en donnant l'ion hydraté bleu $(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ et $(\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O})$ [15].

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

II. 2. 3. Zinc

Le zinc tire son nom du mot allemand " ZINK " qui lui a été donné par confusion avec l'étain" ZINN ". Le zinc est un élément chimique métallique bleuâtre, de symbole Zn et de numéro atomique 30. C'est un élément de transition. Il est employé depuis l'antiquité sous la forme d'alliage avec le cuivre et l'étain, mais il ne fut considéré comme un élément à part entière qu'en 1746, date à laquelle le chimiste allemand Andreas Sigismund Marggraf l'isola en chauffant de la calamine et du charbon [17].

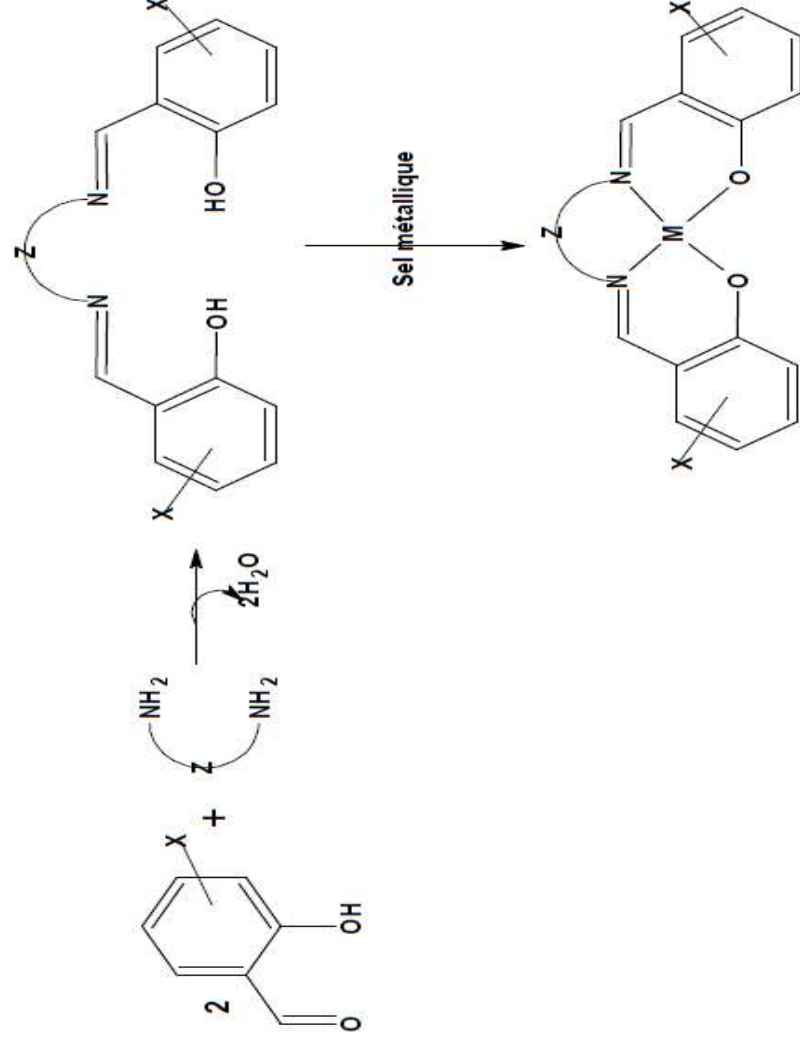
II. 3. Réaction de complexation

Les complexes symétriques sont essentiellement ceux qui sont obtenus par la condensation d'amines symétriques sur deux molécules identiques du composé carbonyle. A cet effet, on peut noter que les premières séries de complexes de base de Schiff, décrits par Pffiefer et al, présentent une sphère chélatante composée de quatre dents notées« NNOO » [18-25].

Le développement de ce thème de recherche était tellement fertile qu'il ait généré une énorme masse de travaux de recherche. Dans ce cas, des ligands diversement substitués à différents niveaux du ligand H_2salen (sch.II.4) (i) la

substitution sur le pont reliant les deux entités salicylaldéhyde ou éventuellement le type de la diamine utilisé.

(ii) la substitution sur les dérivés salicylaldéhyde peut être également envisagé.



She 4: réaction générale de la formation d'un complexe base de Schiff symétrique

II. 4. Intérêt et applications

La chimie des métaux a trouvé un grand nombre d'applications, grâce à l'immense potentiel des propriétés physico-chimiques des métaux de transition qui offre par conséquent une multitude d'applications. Les propriétés de ces complexes varient en fonction du centre métallique et du ligand utilisé. Notons que ces deux éléments (ligand, métal) peuvent être diversifiés à volonté afin d'obtenir les caractéristiques désirées. Au cours de ces dernières années, l'importance des complexes métalliques s'est accrue dans plusieurs directions comme la synthèse organique, la catalyse, les médicaments (accumulation du cuivre dans le foie, le cerveau et les reins ou certaines formes de cancer), activités biologique (activité antifongique, antibactérienne) [26-35].

Chapitre: III "Partie Pratique "

III.1. Synthèse et caractérisation du ligand base deSchiff (L)

III.1.2. Déblocage de l'amine

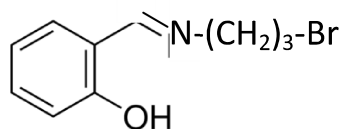
On a dissout 1 mmol (~ 215 mg) de l'amine associée 3-aminopropyl bromide hydrobromid ($\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3\text{Br}$) (A) dans 20 ml du dichlorométhane. Après, on a ajouté 1 mmol (~53.7 mg) de carbonate de sodium (Na_2CO_3) a cette solution sous agitation magnétique pendant 40 min pour libérer l'amine associée dans la forme sel. On a ajouté des gouttelettes d'eau bi-distillée (~ 0.4 mL) au premier temps du mélange jusqu'à la disparition complète du produit (A). A la fin de cette opération, on a récupéré la phase organique par décantation et ensuite on a sécher la solution d'amine par l'ajoute d'une quantité de sulfate du sodium (Na_2SO_4).

On a récupéré l'amine dans l'éthanol par une extraction liquide-liquide à chaud (15 ml d'éthanol a été ajouter à la solution d'amine dissout dans le dichlorométhane, puis on a séparé le dichlorométhane par la distillation).

III. 1.2. Préparation du ligand (L) ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ONBr}$)

Le mélange de salicylaldéhyde (2-hydroxybenzaldehyde) avec l'amine primaire (bromurpropylamine) dans un rapport équimolaire (1:1) sous les conditions atmosphérique ($T=25\text{ C}^\circ$, $P=1\text{atm}$) pendant 45 min sous agitation magnétique, puis à reflux pendant 1 heures [36].

Le produit obtenu est une fraction huileuse ayant une couleur orange-jaunâtre avec un rendement molaire de ~90% ainsi que la formule développe suggérée présentée comme suite :



Sch. 5: Structure suggérée du L : 2-hydroxybenzyl-imin propyl -3-bromure ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ONBr}$)

III. 1.2. Caractérisation préliminaire du L

La pureté du produit obtenu était identifiée par la CCM ainsi sa caractérisation préliminaire était faite par la considération spectrale par UV et FTIR.

III. 1.2. 1. La formation du ligand

La pureté des produits synthétisés a été contrôlée sur couche mince (CCM) en utilisant des plaques en gel de silice. La révélation des produits réactionnels a été réalisée à l'aide d'une lampe UV, modèle Fischer. Le processus de disparition des taches des réactifs de la solution du mélange réactionnel tel que le salicylaldéhyde indique que celui-ci était transformé au produit susceptible L par la réaction de condensation de l'amine avec l'aldéhyde (voir le chromatogramme ci-dessous).

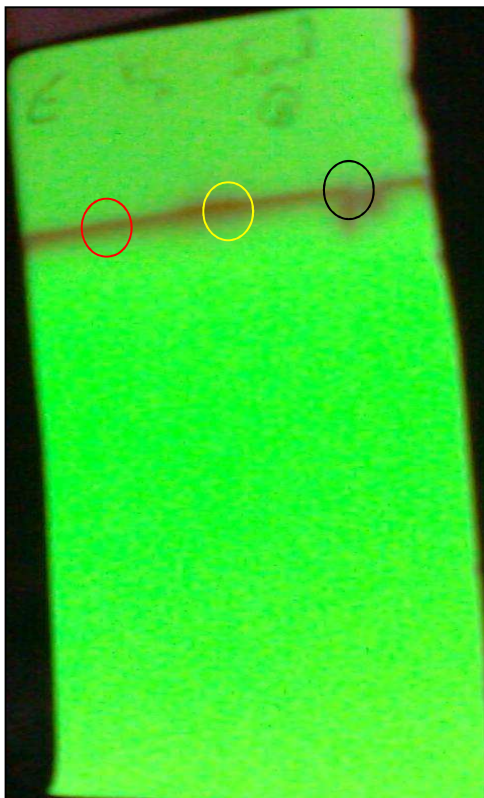


Fig. 1: Chromatogramme des solutions d'éthanol de : (a) salicylaldéhyde, (b) mélange réactionnel du ligand (L)

III. 1. 2. 2. Spectroscopie IR

Le spectre IR enregistré en milieu solide sous pastille du KBr est en accord avec la structure de L avec l'absence du groupe $-NH_2$. Les bandes de vibrations caractéristiques du ligand sont rassemblées dans le tableau suivant:

Tableau 2 : Bandes caractéristiques du ligand

Groupement Fonctionnel	Nombre d'ondes (cm-1)	Intensité de l'absorbance
<u>OH</u>	3419.6	L
<u>C=N</u>	1635.5	F
C=C	1541.0	M
C-N	1456.2	M
C-Br	667.3	F

Les spectres infrarouges représentés sur la figure ci-dessous montrent la présence d'une bande large aux alentours de 3419 cm^{-1} correspondant au groupement phénolique (OH). Par rapport à la valeur théorique (3400 cm^{-1}), ce léger déplacement pourrait être attribué à la présence du brome. Par contre la bande de vibration du groupement azomethine est en accord parfait avec la littérature [3].

II. 1. 2. 3. Spectroscopie UV

Le spectre électronique UV de ce composé présente deux bandes caractéristiques à la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}_1} = 322\text{ nm}$ d'une absorbance de 0.48 A° et la deuxième longueur d'onde $\lambda_{\text{max}_2} = 254\text{ nm}$ d'une absorbance de 1.50 A° (Voir la fig. 3).

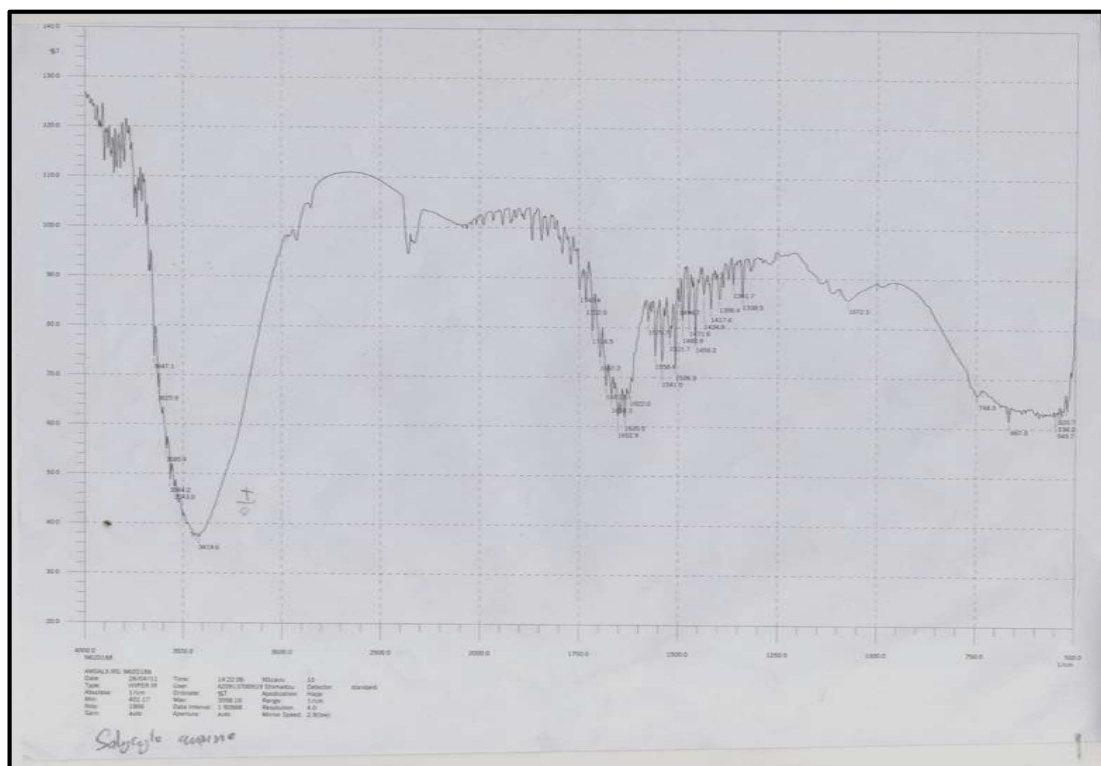


Fig. 2: Spectre IR du ligand (L)

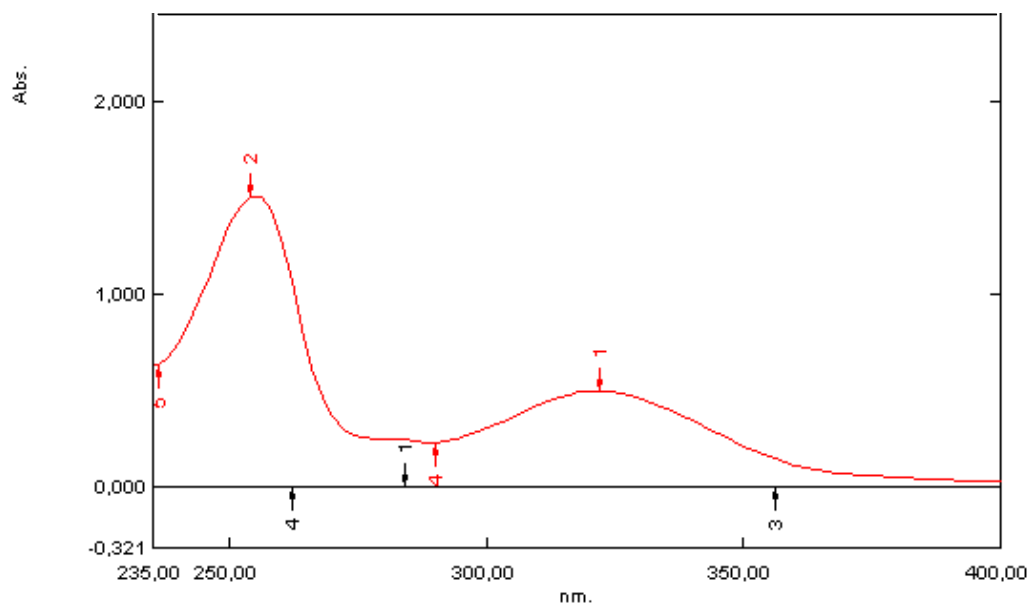


Fig. 3: Spectre UV du ligand (L) dans une solution d'éthanol

III. 2. Synthèse et caractérisation des complexes

III. 2. 1. Préparation des complexes

Dans cette partie, on est intéressé par la synthèse des trois complexes du ligand base de Schiff (L)-métal (M) (M = Ni, Cu, et Zn), on a suivi la méthode selon les travaux de Akitsu et al [37-40].

Une solution alcoolique d'acétate du métal (0.5 mmol d'acétate du métal -acétate du nickel tetrahydraté ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), l'acétate du zinc di-hydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et l'acétate du cuivre mono-hydraté ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)) et dissoute préalablement dans 5 ml l'éthanol) a été ajouté en des fractions séparées à la solution alcoolique du ligand (1 mmole du ligand($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NBr}$) solubilisés dans 15ml d'éthanol) dans les premier temps de la synthèse. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation et dans une atmosphère inerte à $t = 60 \text{ C}^\circ$ pendant une heure. Pour le cas du nickel, un solide de coloration verte se précipité, ce dernier est ensuite lavé deux fois par l'éthanol et laissé sécher à l'air libre ($\text{L}_2\text{-Ni}$). Pour les deux autres complexes respectivement du zinc ($\text{L}_2\text{-Zn}$) et du cuivre ($\text{L}_2\text{-Cu}$), les solides sont récupérés après évaporation du solvant sous- vide par le rota-vapeur. Puis ils ont été lavés par l'éthanol et séchés à l'air libre.

Les rendements molaires pour les trois complexes préparés sont présentés dan le tableau suivant :

Tableau 3 : rendements molaires pour les trois complexes synthétisés

Sel / solvant	Ligand / solvant	Rendement (%)
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{EtOH} (10\text{ml})$	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NBr} / \text{EtOH} (15\text{ml})$	70
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{EtOH} (10\text{ml})$	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NBr} / \text{EtOH} (15\text{ml})$	68
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{EtOH} 10\text{ml}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NBr} / \text{MeOH} (15\text{ml})$	50

III. 2. 2. Caractérisation des complexes

III. 2. 2. 1. Complexe $\text{L}_2\text{-Ni}$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni}$)

Le ligand précédemment synthétisé a été transformé en complexe métallique par action du sel d'acétate du nickel. La réaction, après 6 heures à $50 \text{ }^\circ\text{C}$, a donné lieu à un produit là ou le rapport (Métal-Ligand) était 2 :1 (structure 2, voir fig. 4). Le rendement presque quantitatif et compris entre 60-70 %. Ce complexe est identifié sur la base de l'analyse spectroscopique qui suit:

III. 2. 1.1. Spectroscopie IR

Les modifications que l'on peut observer sur les bandes caractéristiques du ligand après complexation sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 4 : Bandes caractéristiques IR du complexe Nickel

Groupement Fonctionnel	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Intensité de l'absorbance
<u>OH</u>	3408	L
<u>C=N</u>	2922	F
C=C	1598	M
C-N	1548	M
C-Br	1446	F

Les spectres infrarouges représentés sur la figure ci-dessus (Voir fig. 5) montrent le décalage de la fonction imine vers les fréquences de bas à cause de la complexation.

II. 2. 3. La spectroscopie UV

Le spectre électronique UV de ce composé présente deux bandes caractéristiques à la longueur d'onde $\lambda_{\max_1} = 322$ nm d'une absorbance de 0.48 A° et la deuxième longueur d'onde $\lambda_{\max_2} = 254$ nm d'une absorbance de 1.50 A° (Voir la fig. 6).

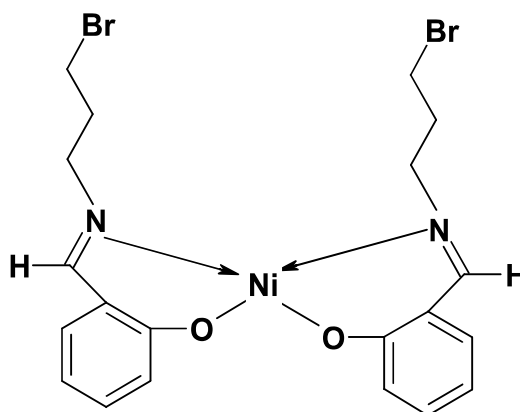


Fig. 4: la structure suggérée du L₂-Ni

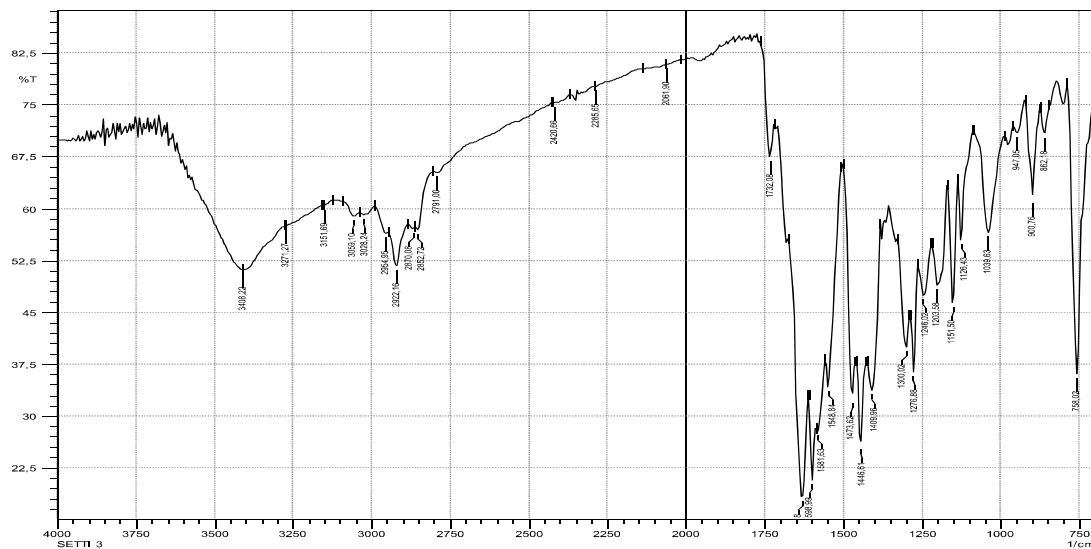


Fig. 5: Spectre IR du ligand (L₂-Ni)

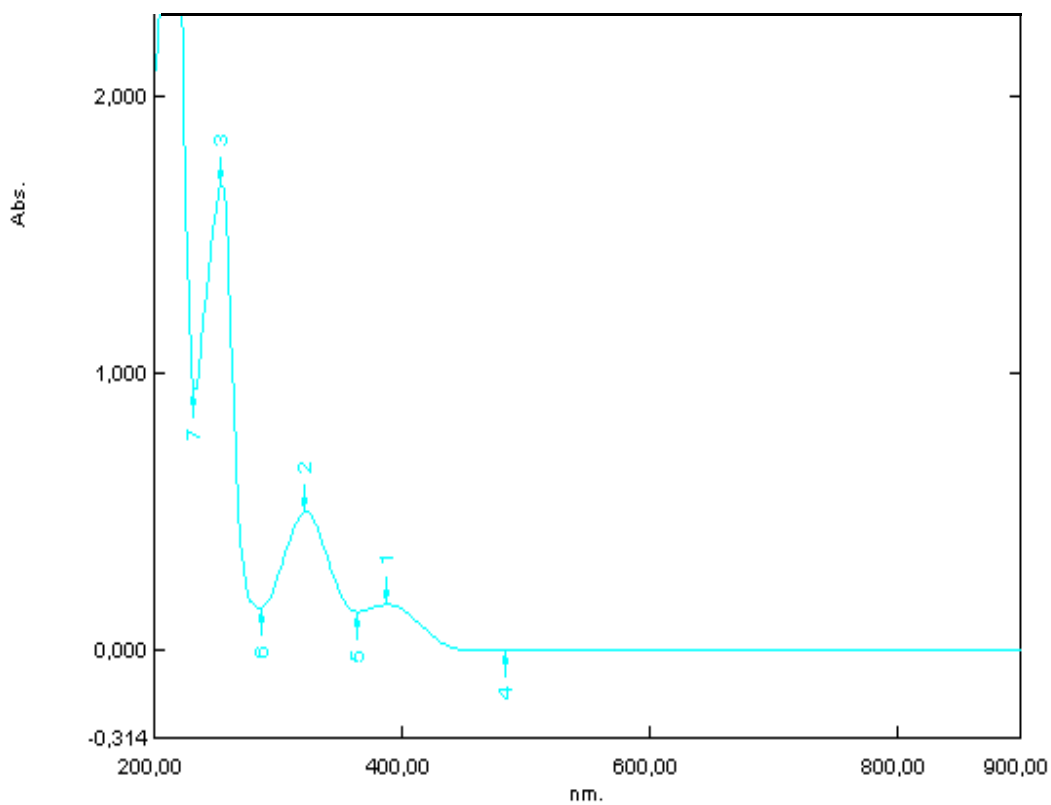


Fig.6 : Spectre UV du ligand (L₂-Ni)

III. 2. 2. Complexe L₂-Cu (C₁₄H₁₀N₂O₂Cu)

Le ligand précédemment synthétisé a été transformé en complexe métallique par action du sel d'acétate du nickel. La réaction, après 6 heures à 50 °C, a donné lieu à un produit là où le rapport (Métal-Ligand) était 2 :1 (structure 2, voir fig. 7). Le rendement presque quantitatif et compris entre 60-70 %. Ce complexe est identifié sur la base de l'analyse spectroscopique qui suit:

Tableau 5 : Bandes caractéristiques IR du complexe Cuivre

Groupement Fonctionnel	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Intensité de l'absorbance
<u>OH</u>	3417	L
<u>C=N</u>	2918	F
C=C	1610	M
C-N	15233	M
C-Br	1448	F

Les spectres infrarouges représentés sur la figure ci-dessus (Voir fig.8) montrent le décalage de la fonction imine vers les fréquences de bas à cause de la complexation.

II. 2. 3. La spectroscopie UV

Le spectre électronique UV de ce composé présente 3 bandes caractéristiques à la longueur d'onde $\lambda_{\max_1} = 320$ nm d'une absorbance de 0,252 A° et la deuxième longueur d'onde $\lambda_{\max_2} = 256$ nm d'une absorbance de 0.755 A° et la troisième longueur d'onde $\lambda_{\max_3} = 210$ nm d'une absorbance de 1,581 A° (Voir la fig. 9).

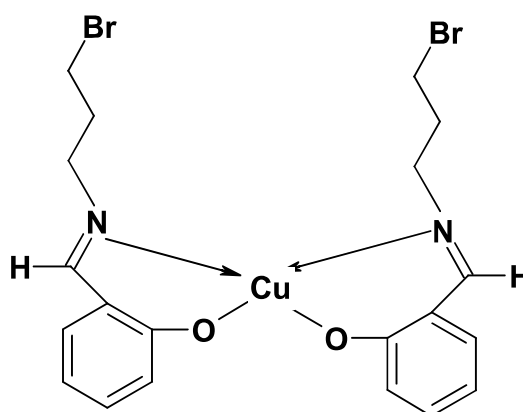


Fig. 7: la structure suggérée du L₂-Cu.

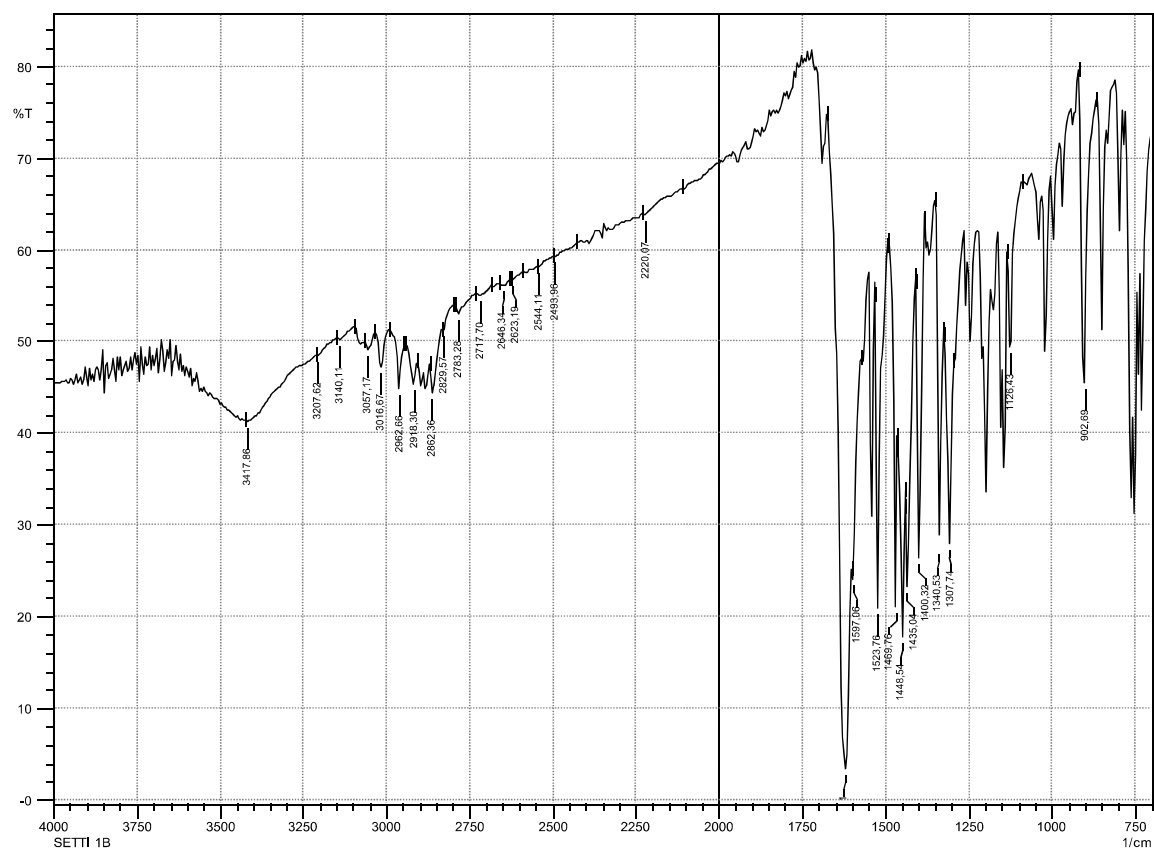


Fig. 8: Spectre. IR de complexe de L₂-Cu

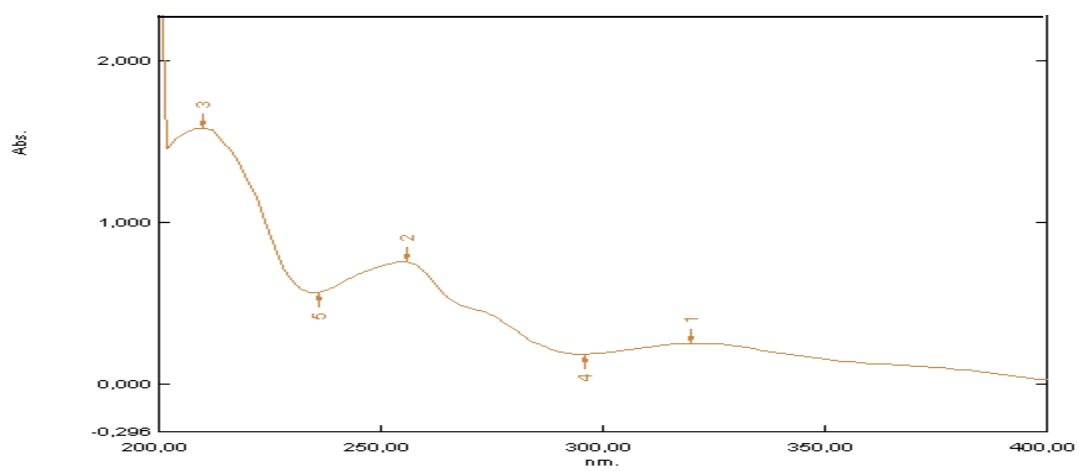


Fig. 9: Spectre UV du complexe L₂-Cu.

III. 2. 2. Complexe L₂-Zn (C₁₄H₁₀N₂O₂Zn)

Le ligand précédemment synthétisé a été transformé en complexe métallique par action du sel d'acétate du nickel. La réaction, après 6 heures à 50 °C, a donné lieu à un produit là où le rapport (Métal-Ligand) était 2 :1 (structure 3, voir fig. 10). Le rendement presque quantitatif et compris entre 60-70 %. Ce complexe est identifié sur la base de l'analyse spectroscopique qui suit:

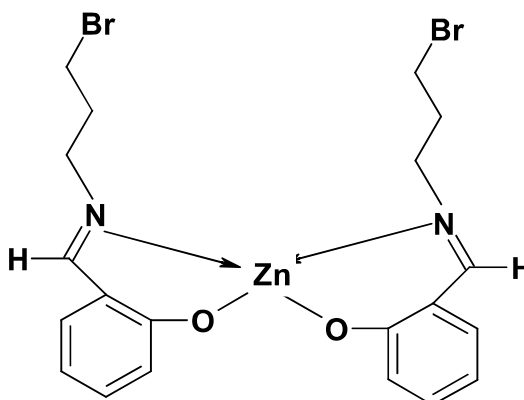


Fig. 10: la structure suggérée du L₂-Zn

Tableau 6 : Bandes caractéristiques IR du complexe zinc

Groupement Fonctionnel	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Intensité de l'absorbance
<u>OH</u>	3417	L
<u>C=N</u>	2926	F
C=C	1600	M
C-N	1531	M
C-Br	1454	F

Les spectres infrarouges représentés sur la figure ci-dessus (Voir fig. 11) montrent le décalage de la fonction imine vers les fréquences de bas à cause de la complexation.

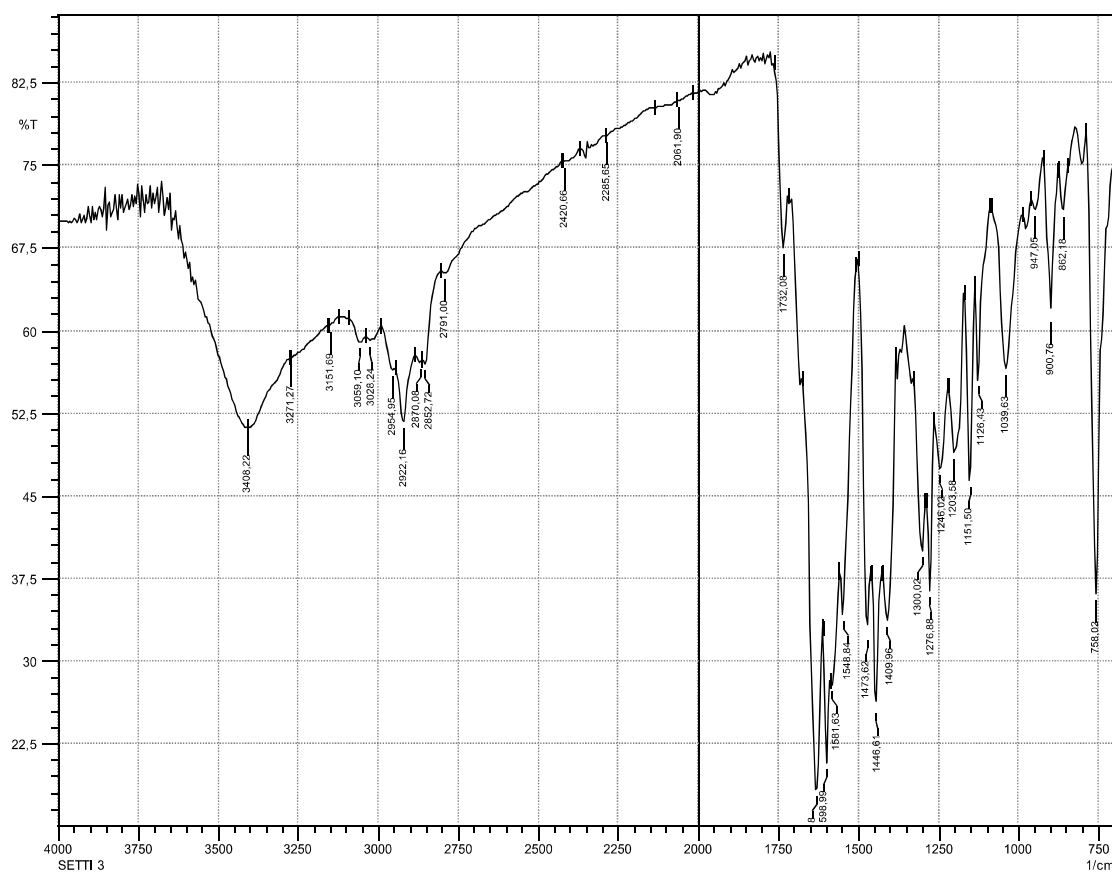
II. 2. 3. La spectroscopie UV

Le spectre électronique UV de ce composé présente 3 bandes caractéristiques à la longueur d'onde $\lambda_{\max_1} = 326$ nm d'une absorbance de 0,375 A° et la deuxième longueur d'onde $\lambda_{\max_2} = 256$ nm d'une absorbance de 1,179 A° et la troisième longueur d'onde $\lambda_{\max_3} = 216$ nm d'une absorbance de 2,420 A° (Voir la fig. 12)

Tableau 7: Bandes caractéristiques IR du complexe Zinc

Groupement Fonctionnel	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Intensité de l'absorbance
<u>OH</u>	3417	L
<u>C=N</u>	2926	F
C=C	1600	M
C-N	1531	M
C-Br	1454	F

Les spectres infrarouges représentés sur la figure ci-dessus montrent le décalage de la fonction imine vers les fréquences bas à cause de la complexation.

**Fig. 11 :** Spectre IR de complexe de Zn

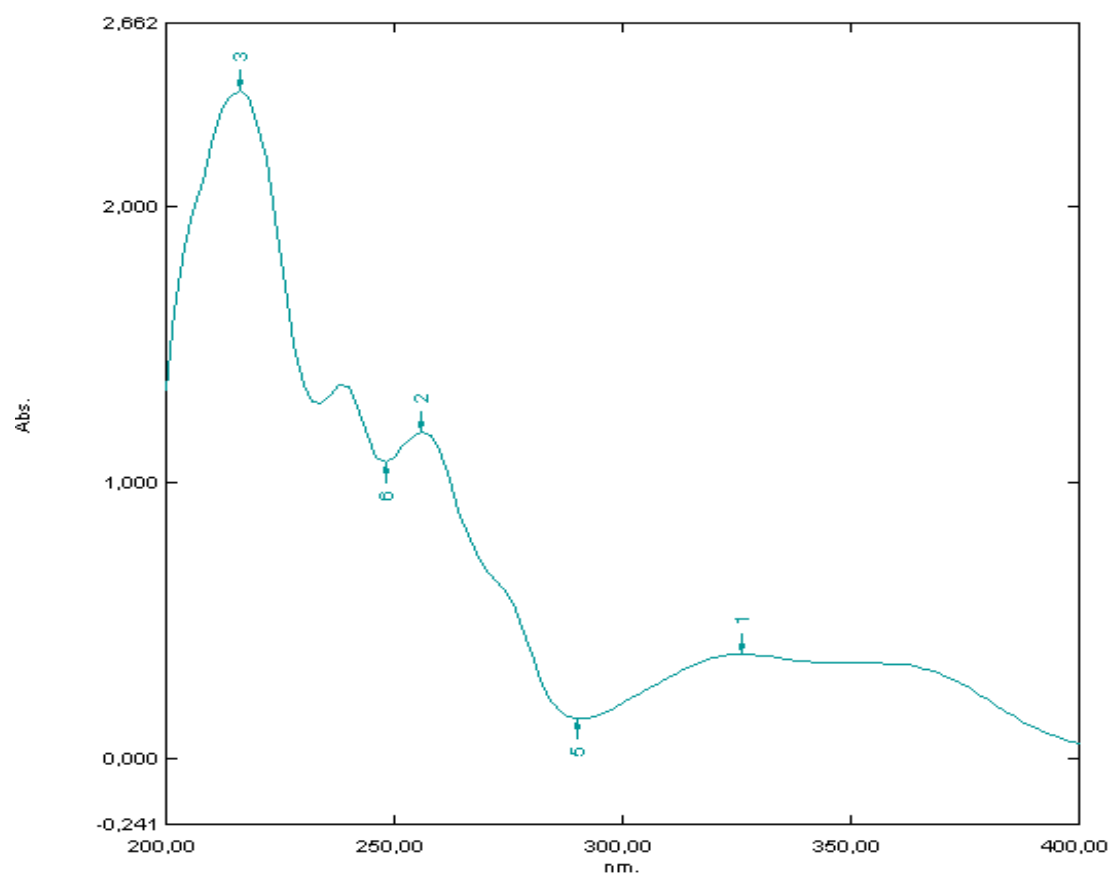


Fig. 12 Spectre UV de complexe de Zn

V- 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 (comme l'i.r., l'UV-Visible).

Il est important de souligner l'apport original de ce travail par la synthèse et la caractérisation des complexes de métaux de transition–base de Schiff tétradentates à partir d'une amine primaire qui est le 3-bromopropylamine.

Notre synthèse a consisté donc en la préparation du ligand (L) par la condensation du 3-bromopropylamine et du 2-hydroxybenzaldéhyde (salicylaldéhyde) et de ses complexes de nickel (II), cuivre (II), et zinc (II).

La caractérisation préliminaire des produits obtenus par les deux techniques spectrale i.r., et UV-Vis a permis de conclure à la formation des complexes mais la confirmation de leurs structures chimique nécessite d'autres techniques d'analyse tel que la spectroscopie de la résonance magnétique du proton (RMN¹H) et du carbone (RMN¹³C), la spectroscopie de masse ainsi sa forme cristalline.

Références bibliographique

Références :

[1] mémoire master génie chimique kadri chwki et amine lakhdari Préparation d'une amine primaire pour obtenir un précurseur base de Schiff Université Kasdi Merbah Ouargla

(2010 ,2011).

[2] mémoire magister derafa wassila synthèse de nouveaux complexes de base de Schiff de métaux de transition non symétriques (manganèse au fer) contenant un résidu moléculaire électropolymérisable université ferhat Abbas -setif (2002-2003).

[3] mémoire magister Mme oudjedidamerdji née karaozenene gherbifaiza khadidja Etude conductimétrique de complexes de chrome et de cuivre avec deux ligands à base de Schiff Université aboubekr belkaid-tlemcen(2011,2012).

[4] « azomethines [archive] », IUPAC, Compendium of Chemical Terminology (« Gold Book »), 2eme éd. (1997). Version corrigée en ligne: (2006-).

[5] Mmoire (khenich abdelhakim) (3) pdf Université Kasdi Merbah Ouargla

[6] A. O. Souza, F. C.S. Galetti, C. L. Silva, B. Bicalho, M. M. Parma, S. F. Fonseca, Antimycobacterial and cytotoxicity activity of synthetic and natural compounds. Quim Nova, 30(7) (2007) 1563–6.

[7] E. Szlyk, M. Barwiołek, R. Kruszynski, T. -J. Bartczak In, organica Chimica Acta 358 (2005) 3642–3652

[8] Schiff H. Mittheilungen aus dem universita" slaboratorium in Pisa: Eine neue reihe organischer basen. Justus Liebigs, Ann Chem, 131 (1864)118–9.

[9] S.Dyagi, et Y.Degani; The chemistry of the carbone –nitrogen double band, 71 (1970).

[10] B.M. Hocine, K. M^{ed} Lahcene; Synthèse et identification d'un ligand base de Schiff et ces complexes vis-à-vis des métaux de transition Mn(II),Mn(III) et Ni(II); Université Kasdi Merbah Ouargla; (2007).

[11]. S. F. A. Kettle ; Physico-chimie inorganique, une approche basée sur la chimie de coordination, traduction française, De Boeck Université, Paris, (1999).

Références bibliographique

- [12]. F.D. Shriver et P.W. Atkins ; Chimie inorganique, Traduction française, De Boeck Université, Paris, (2001).
- [13].F. Cotton. Albert, Wilkinson, Geoffrey, GAUSS, Paul L. Basic Inorganic Chemistry, second edition, John Wiley & Sons Editions, 1987
- [14] P. Pradyot; Handbook of inorganic chemicals, McGraw-Hill, (2003).
- [15] H.S Schiff; Ann. Chim., **131**, 118 (1864).
- [16] Le cuivre et ses alliages; Métallurgie, application, centre d'information du cuivre, Paris (1989).
- [17]F. Iddir, Contribution à l'étude de bentonite de Mostaganem et échange des cations Cu (II) et Zn (II). Thèse de Magister ENP Alger, (1983).
- [18] P. Pfeiffer, E Breith, E. Lubbe et T.Tsumaki, Ann. Chem. Pharm., 503, 84, 1933
- [19] P. Pfeiffer, et H. Pfitzinger, J. prakt, Chem., 145, 243, 1936.
- [20] P. Pfeiffer, T. Hesse, H. Pfitzinger, W. Scholl et H. Thielert, J. prakt. Chem., 149, 217, 1937.
- [21] P. Pfeiffer et H. Thielert, Chem. Ber., 71B, 119, 1938.
- [22] P. Pfeiffer et H. Thielert, and H. Glaser, J. prakt. Chem., 152, 145, 1939.
- [23] P. Pfeiffer et H. Krebs, J.Prakt. Chem.,155, 77,1940.
- [24] P. Pfeiffer et S.Saure, Chem. Ber., 74B, 935, 1941.
- [25] P.Pfeiffer, W.Offerman et H. Werner, J.prakt. Chem., 159, 313, 1942.
- [26] E. Kwiatkowki, M. Kwiatkowski, A. Olechnowicz, S. Mrozinski, D.M.Ho and E. Deutsch, Inorg. Chim. Acta, 158, 37, 1989.
- [27] R. Atkins, G. Brewer, E. Kokot, G.M. Mockler and E. Sinn, Inorg.Chem, 24: 127-134, 1985.
- [28] Sasaki, D. Pujol and A. Gaudemer, Inorg. Chim. Acta, 134: 53-57, 1987.
- [29]J.-P. Costes. M.L Fernandez-Garcia / Inorganica Chimica Acta 237: 57-63, 1995.
- [30] Nicolas Brefuel, Isabelle Vang, Sergiu Shova, Françoise Dahan, Jean-Pierre Costes, Jean-Pierre Tuchagues. Polyhedron 26 : 1745–175, 2007.
- [31] A. A. OSOWOLE E-Journal of Chemistry Vol. 5, No. 1: 130-135, 2008.
- [32] Shouvik Chattopadhyay, Mau Sinha Ray, Siddhartha Chaudhuri, Gurucharan Mukhopadhyay, Gabriele Bocelli, Andrea Cantoni, Ashutosh Ghosh, Inorganica Chimica Acta 359: 1367–1375, 2006.
- [33] Sau-Fun Tan, Kok-Peng Ang, Lai-Har Ng, Alwyn G. Davies and Dan Opreseu. Transition Met. Chem., 15: 459-464, 1990.

Références bibliographique

- [34] A. S. Munde, A. N. Jagdale, S. M. Jadhav, and T. K. Chondhekar *Journal of the Korean Chemical Society*, Vol. 53, No. 4. 2009.
- [35] Alexander Trujillo, Mauricio Fuentealba, David Carrillo, Carolina Manzur, Isabelle Ledoux-Rak, Jean-Rene Hamon, and Jean-Yves Saillard. *Inorg. Chem.* 49, 2750–2764, 2010.
- [36] R.K. Parashar, R.C. Sharma, A. Kumar, G. Mohan, *Inorg. Chim. Acta* 151 (1988) 201)
- [37] T. Akitsu, T. Itoh, *Polyhedron* 29 (2010) 477–487.
- [38]-C. Zhang, Y. Lu, X.-H. Li, Z.-L. You, Syntheses, crystal structures, and thermal stability of two Nickel(II) complexes derived from N, N'-bis(4-methoxysalicylidene) propane-1,3-diamine, *Chin. J. Inorg. Chem.* 28 (2012) 1259–1264.
- [39] Z.-L. You, Syntheses and crystal structures of two novel linear trinuclear Schiff base nickel(II) and cadmium(II) complexes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 632 (2006) 664–668.
- [40] Z.-L. You, P. Zhou, New method for the synthesis of bis-Schiff base trinuclear cobalt(II) complex with urease inhibitory activity, *Inorg. Chem. Commun.* 10 (2007) 1273–1275.

Tableau 10 : Les métaux de transition (bloc d)

Bloc S												Bloc p					
H		<div style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; margin-right: 5px;"></div> Métaux lourds de densité > 5															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	

Résumé

La condensation de 2 - hydroxybenzaldehyde avec 3 - bromopropylamine dans l'éthanol absolu dans un rapport molaire 1: 1 a donné le ligand de type base de Schiff (L). Ce fond utilisé comme ligand bidenté ou tétradentate pour coordonner Ni (II), Zn (II) et du Cu (II), des acétates conduisant à des complexes dans lesquels le rapport du métal-ligand est de 1: 2.

Tous les composés ont été caractérisés par analyse élémentaire de remorquage de spectroscopie UV-Vis et infrarouge.

Mots-clés: base de Schiff ligand, une base de Schiff du complexe, base de Schiff complexe-Zn, Cu-base de Schiff complexe, 2 - hydroxybenzaldehyde.

Abstract

The condensation of 2- hydroxybenzaldehyde with 3- bromopropylamine in absolute ethanol in a molar ratio 1: 1 gave the Schiff base ligand (L). This base used as bidentate ligand or tetradentate to coordinate Ni (II), Zn (II), and Cu (II) acetates leading to complexes where the ratio of metal- ligand was 1: 2.

All the compounds were characterized by tow elemental analysis, UV-Vis and infrared spectroscopy.

Keywords: Schiff base ligand, Schiff base -Ni complexe, Schiff base -Zn complexe, Schiff base -Cu complexe, 2- hydroxybenzaldehyde.