

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

Option : Génie Chimique

Etude conductimétrique des complexes du cuivre et du nickel avec deux ligands de base de Schiff

Présenté par :

Hocine HADDADI

Devant le jury composé de :

Président : M^{me}.ADJEL Fatima

Encadreur : M^{me}.ALMI Sana

Examineur : M^{me}.DIAFI Malika

Promotion 2016

Remerciements

En premier lieu, Je remercie notre Dieu Allah, notre créateur pour nous avoir donné la force pour avoir aidés à surmonter toutes les difficultés lors de nos études et accomplir ce travail.

*Je remercie mon encadreur **Mme. ALMI Sana** d'avoir accepté de m'encadrer pour mon projet de fin d'études, ainsi que pour son soutien, ses remarques pertinentes et son encouragement.*

*Je tiens à remercier les membres du jury, le président Monsieur **Mme. ADJEL Fatima, Dr** à l'Université de Mohamed Khider et l'examinatrice **Mme. DIAFI Malika, docteur** à l'Université Mohamed Khider d'avoir accepté de juger ce travail*

*Je remercie tout d'abord les professeurs qui m'ont aidé tout au long de notre cursus universitaire en particulier **Dr: MERZOUGUI Abdelkrim** pour ses conseils et le soutien nécessaires*

*Un grand merci à ingénieur de laboratoire de génie des procédés **M^{me} NAII** et sa assistance pour son collaboration.*

A la fin, je tiens à remercies de fond du cœur ma famille et mes ami(e)s.

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les bases de Schiff portent réellement le nom de leur inventeur Hugo Schiff (1834-1915) qui fut le premier chimiste à synthétiser ce type de composés. Depuis, nous devons faire remarquer que la synthèse de ces produits est toujours d'actualité particulièrement durant les deux dernières décennies. Ainsi, leurs complexes de métaux de transition continuent à attirer l'attention de nombreuses équipes de recherche dans le monde que ce soit les universitaires ou les industriels. Les complexes bases de Schiff sont intensivement étudiés à cause de la flexibilité synthétique, sélectivité et sensibilité envers une grande variété de métaux. Ils se sont révélés très utiles dans la catalyse, en biologie, la médecine qui sont largement utilisés en médecine pour le traitement de plusieurs maladies [1,2], également dans l'industrie comme composés possédant des propriétés anticorrosives [3,4].

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.

Aujourd'hui, les bases de Schiff sont utilisées comme intermédiaires pour la synthèse des acides aminés ou comme ligands pour la préparation des complexes métallique ayant une série de différentes structures.

La chimie de coordination des complexes de cuivre(II) et de Nickel (II) avec des ligands multidenté, en particulier avec les ligans bases de Schiff, a toujours été un sujet d'une attention considérable dû à ses applications diverse. Des complexes innombrables du cuivre(II) et de Nickel (II) avec de tels ligands ont été préparés et caractérisés ces derniers temps en raison de l'importance de leurs propriétés catalytiques, [5,6] magnétiques, [7-8] et biologiques. [9]

Notre travail sera consacré à la synthèse des complexes en utilisant deux métaux : nickel (II) et cuivre (II) avec un ligand base de Schiff ; et de déterminer ainsi, la composition et la stœchiométrie du complexe résultant par la méthode du rapport molaire en se basant sur le dosage par conductimètre. Ce mémoire sera partagé comme suite :

Dans le premier chapitre, rappelle les travaux bibliographiques effectués sur les bases de Schiff et leurs complexes de chrome et de cuivre, les bases de Schiff comme ligands, leurs préparations et caractérisations. Nous donnerons ensuite un rappel sur la conductivité comme méthode de détermination de la stœchiométrie des complexes.

Le deuxième chapitre contient deux parties : la première partie débute par la technique de la synthèse expérimentale du ligand étudié.

La deuxième partie sera consacrée à la présentation des résultats obtenus lors de l'étude de la stœchiométrie du complexe résultant par la méthode du rapport molaire par conductimètre, et la discussion de ces résultats.

INTRODUCTION

GENERALE

CHAPITRE II

**PARTIE EXPERIMENTALE
RESULTATS ET DISCUSSION**

I. Introduction

Les bases de Schiff (BSs) sont des ligands largement exploités en chimie de coordination, et ce revient à la simplicité de leurs préparation et la diversité de leurs applications. Par le biais de la stabilité relative de leurs complexes avec la majorité des métaux de transition, ces ligands présentent des intérêts potentiels très variés pour un grand nombre de domaines interdisciplinaires à savoir la chimie bio inorganique, la catalyse et la magnétochimie [10].

II. Historique

Historiquement, le premier composé répondant à cette définition est un complexe du platine appelé sel de Zeise obtenu par le pharmacien William C. Zeise en 1827 [11]. Ce sel est préparé en faisant barboter de l'éthylène dans une solution de tétrachloroplatinate (II) de potassium, selon l'équation suivante :



L'étude du sel de Zeise (fig.1) a indiqué une structure où l'éthylène est lié par sa double liaison avec le platine [12,13].

La deuxième contribution notable à la chimie organométallique était celle d'Edward Frankland en 1848 [14]; il montrait que la liaison platine-éthylène dans le sel de Zeise est définie comme une liaison D, dans laquelle le platine est lié à l'éthylène par sa double liaison. Le travail d'Edward Frankland marquait la synthèse du premier composé ayant une liaison sigma entre le métal et le carbone ; C'était le premier composé organométallique utilisé en synthèse organique.

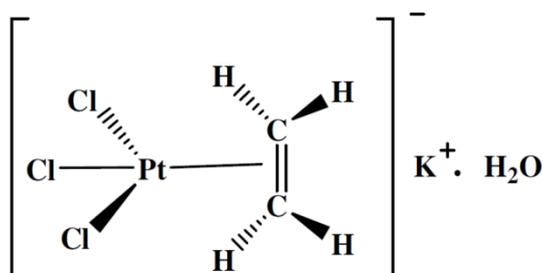
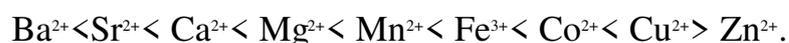


Fig.I.01: La structure de sel de Zeise.

La chimie des organométalliques est restée pour, une grande période, dans un champ d'investigation limité, à cause de l'instabilité des composés contenant des liaisons métal carbone synthétisés par les premiers chimistes. Malgré cet obstacle d'instabilité des organométalliques, les recherches ont continué grâce à plusieurs savants comme Werner, Victor Grignard, Sabstier, qui ont préparé des composés organométalliques, mais la grande évolution de la chimie organométallique se produisit au troisième quart du XXème siècle à la suite de la découverte du ferrocène.

Il y a longtemps que les chimistes de coordination sont conscients de certaines tendances concernant la stabilité des complexes. L'une des corrélations les plus anciennes est la série de stabilité d'Irving Williams [15] pour un ligand donné, la stabilité des complexes avec les ions métalliques dispositifs suit l'ordre



III. Définitions et Nomenclature

III.1. Ligands bases de Schiff :

Une base de Schiff, nommée d'après Hugo Schiff, est une molécule comportant une double liaison C=N avec l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle, et pas un hydrogène : ce sont donc les imines secondaires. Les bases de Schiff au sens large ont une formule générale de type « R₁R₂C=NR₃ », où R est une chaîne organique. Dans cette définition, base de Schiff est synonyme d'azométhine.

Certains restreignent la définition aux aldimines secondaires (azométhine où le carbone n'est lié qu'à un seul hydrogène), et ont donc pour formule générale RCH=NR'₂. La chaîne carbonée sur l'atome d'azote fait des bases de Schiff une imine stable. Les bases de Schiff dérivées de l'aniline, où R₃ est donc un phényle ou un phényle substitué sont appelées aniles. Les premières synthèses de ce type de composés (imine) ont été réalisées en 1864 par Schiff [16,17], suivant le schéma réactionnel suivant :

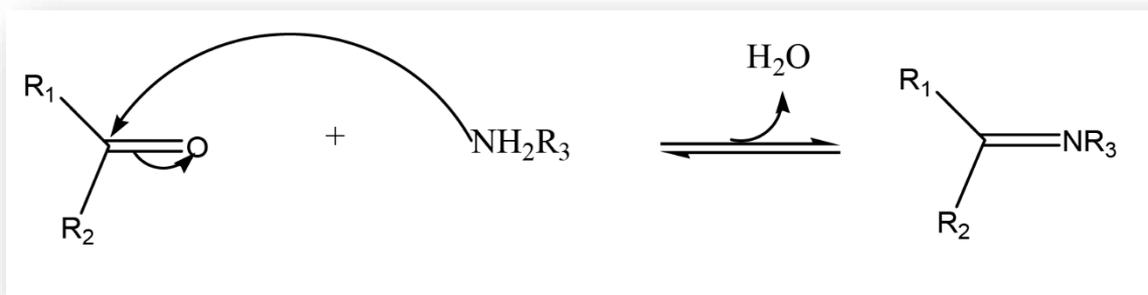


Fig.I.02: Réaction générale de formation de base de Schiff.

III.1.1. Classification des ligands :

On peut classer les ligands selon plusieurs méthodes tel que : le nombre d'électrons fournis sur le métal ou selon le nombre des liaisons formées avec l'ion métallique. Distinction par le nombre de liaisons, selon le nombre de liaisons qu'un ligand forme avec le métal, nous distinguons les ligands unidentés ayant une liaison avec le centre métallique (exemple: l'ammoniac $[\text{NH}_3]$) et les ligands polydentés ayant plusieurs liaisons avec le centre métallique [18] :

Les ligands polydentés sont classés en plusieurs catégories :

- les ligands bidentés (formant deux liaisons avec le centre métallique)
- les ligands tridentés (formant trois liaisons avec le centre métallique)
- les ligands tétradentés (formant quatre liaisons avec le centre métallique)
- les ligands pentadentés (formant cinq liaisons avec le centre métallique)
- les ligands hexadentés (formant six liaisons avec le centre métallique)
- les ligands polydentés formant plus de six liaisons avec le centre métallique sont moins communs. [19]

III.1.1.1. Les ligands chélatants :

Un ligand chélatant a plusieurs atomes donneurs arrangés convenablement pour occuper plusieurs places de coordination d'un seul métal. Dans l'exemple ci-dessous, les deux azotes du ligand 1,2-diaminoéthane (= éthylène diamine, abréviation en) se lient au métal. Le ligand forme donc un anneau chélatant à cinq membres

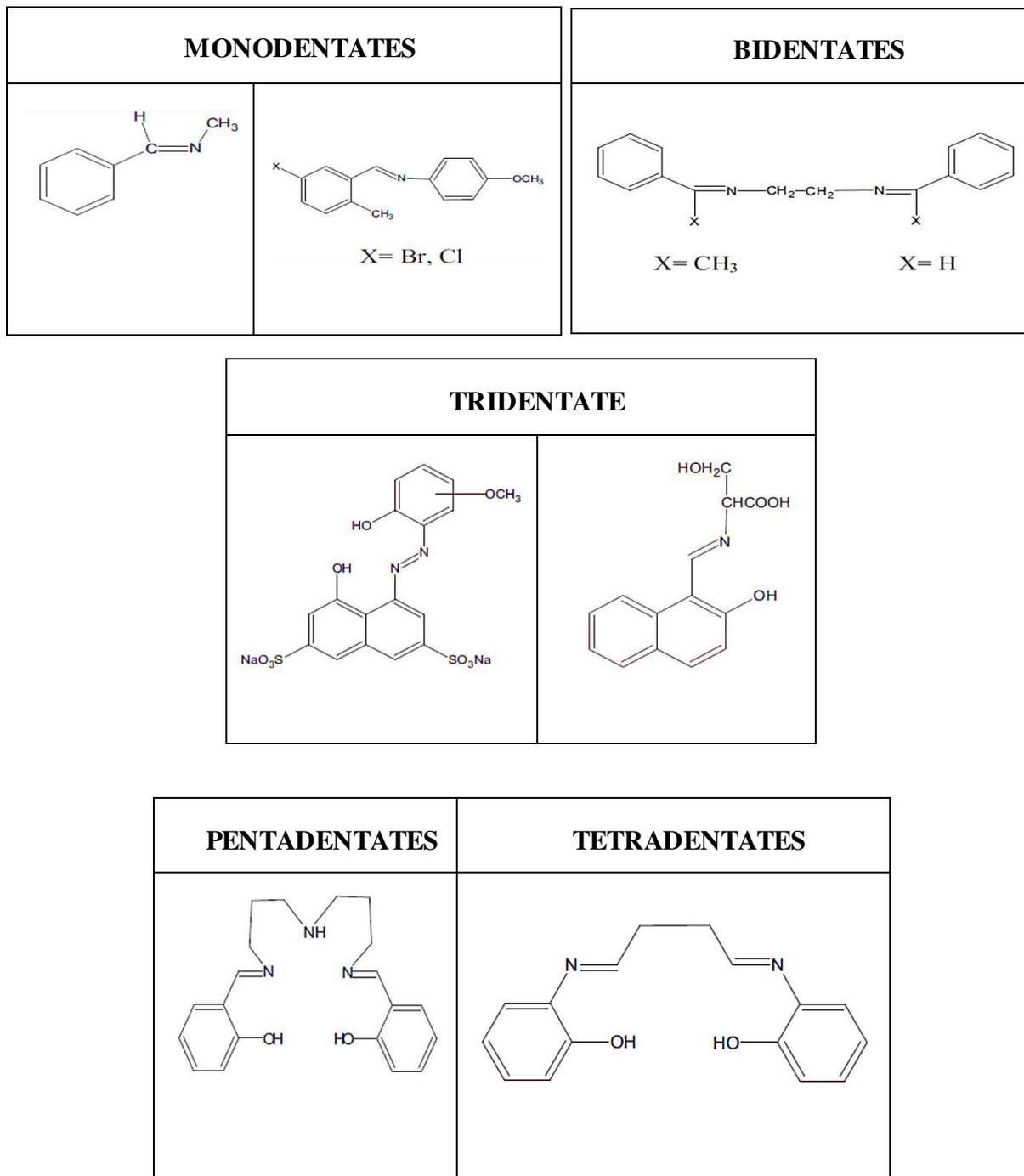


Fig.I.03: Nature de bases de Schiff suivant le nombre de liaisons qu'elles peuvent faire.

Les complexes possédant des ligands chélatants sont plus stables que les complexes possédant des ligands unidentés correspondant. [19]

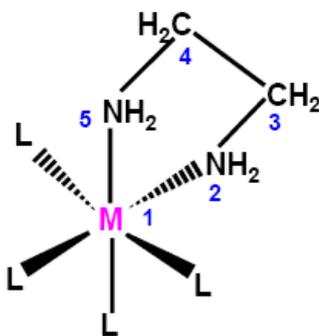


Fig.I.04: Complexe d'un ligand chélate

III.1.1.2. Les ligands pontants

Un ligand pontant fait un pont entre plusieurs cations. Dans le di- μ -hydroxobis (tétraaquofer(III)), aussi appelé octoaquo-di- μ -hydroxo-difer(III), (exemple ci-dessous), deux ligands hydroxyles font le pont entre deux cations métalliques. Au niveau de la nomenclature, la convention adoptée veut qu'un tel ligand soit précédé de la lettre « μ »[20].

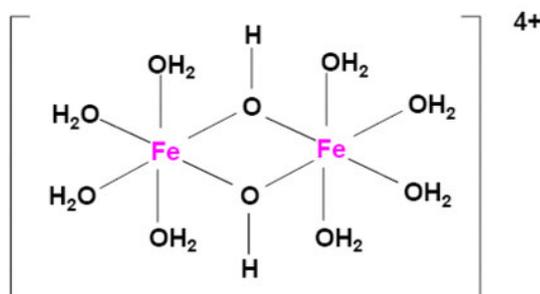


Fig.I.05: Complexe avec un ligand ponté (OH)

Les ligands ponts les plus courants sont :OH⁻, S²⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻, NH₂⁻.

III.1.1.3. Les ligands ambidentés :

Un ligand ambidenté a deux atomes différents qui peuvent fonctionner comme ligand, c'est à dire que le ligand a deux atomes qui peuvent se lier avec le centre métallique mais leur arrangement stérique ne leur permet pas de former un anneau chélatant avec le métal. Ces ligands ambidentés peuvent donner lieu à des isomères de structure, citons comme exemple les ligands suivants. CN⁻, CO, SCN⁻, (CH₃)₂SO (diméthylsulfoxyde = DMSO), HCON (CH₃)₂ (diméthylformamide = DMF)

Ces ligands prennent un nom différent suivant l'atome par lequel ils sont liés[20] .

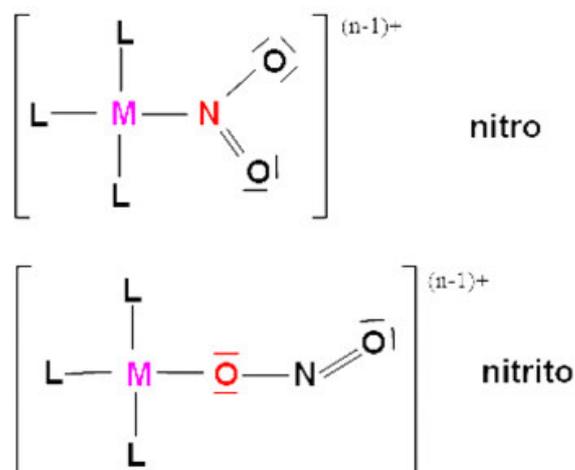


Fig.I.06: Complexe avec ligand ambidenté

Aussi il y a des ligands qui peuvent se lier au métal par un atome d'oxygène ou par l'atome d'azote. Ce ligand se nomme « nitro » s'il est lié par l'atome d'azote et « nitrito » s'il est lié par un atome d'oxygène.

III.2. Les complexes

Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913), un chimiste alsacien qui a passé une grande partie de sa vie à Zürich, est considéré comme le fondateur de la chimie de coordination. A la fin du 19^e siècle, on se posait beaucoup de questions sur les composés des métaux de transitions, que l'on savait analyser. Par exemple, les solutions de chlorure de cobalt dans l'ammoniaque, à partir desquelles on isolait des produits correspondant à une analyse élémentaire $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Des formules telles que celle-ci furent proposées, par analogie avec la chimie organique :

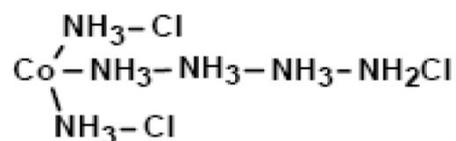


Fig.I.07: Complexe Chlorure de cobalt

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

- 1) Les métaux possèdent deux types de valence, a valence primaire qui correspond à la formation de l'ion et une valence secondaire, qui correspond au nombre de groupements fixés sur l'ion métallique. La valence primaire correspond au nombre d'oxydation La valeur secondaire correspond au nombre de coordination.
- 2) La valence primaire est satisfaite par des ions. Dans l'exemple ci-dessus, trois ions chlorures Cl^- .
- 3) La valence secondaire est satisfaite par des ions (positifs ou, le plus souvent, négatifs) ou par des molécules. Dans l'exemple ci-dessus : les 6 molécules d'ammoniac. On écrira donc la formule du complexe : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Le cation $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ est l'entité complexe, raison pour laquelle on l'écrit entre parenthèses carrées.
- 4) Les valences secondaires sont dirigées vers des positions fixes de l'espace autour de l'atome central [21].

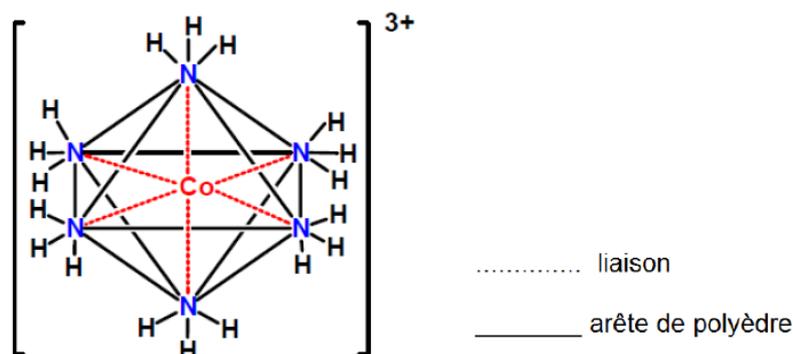


Fig.I.08: Polyèdre de coordination de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

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

III.2.1. Les complexes métalliques :

Un complexe est constitué d'un ion métallique centrale 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, 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 choisi 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). [22-23].

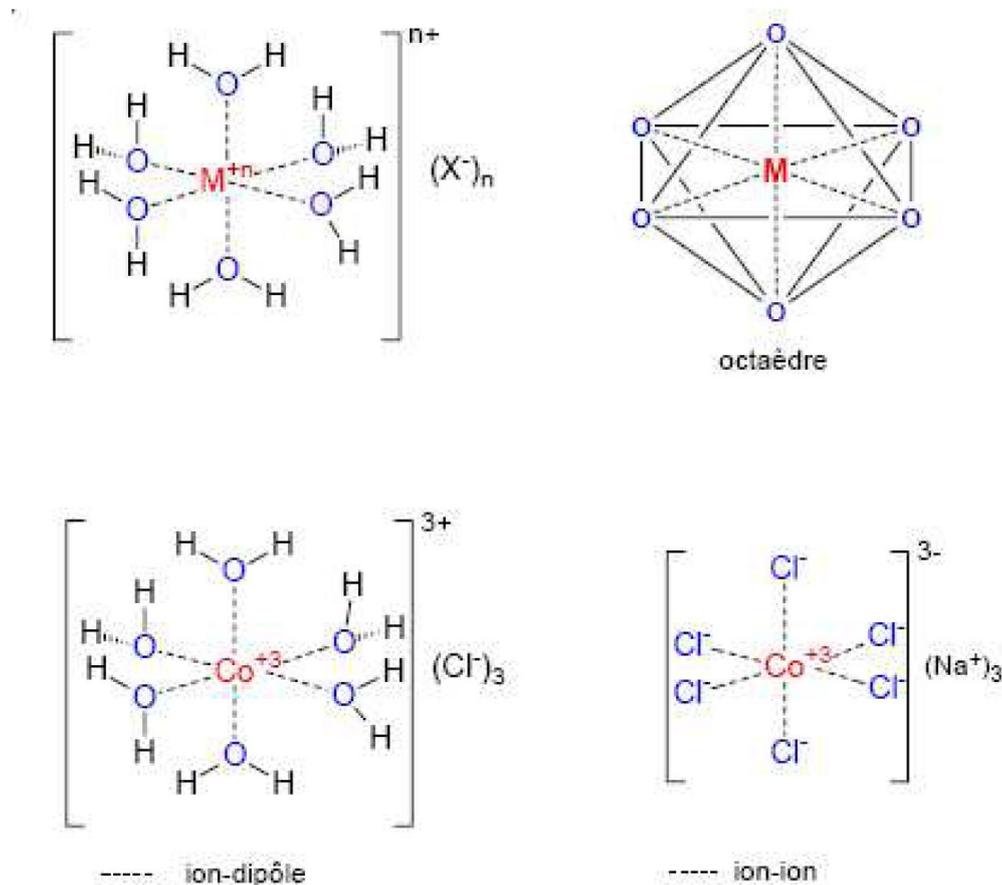


Fig.I.09: Structure cristallographique de $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$

Lorsqu'un ion s'entoure de ligands pour former un complexe, on parle de réaction de complexation. Ces réactions provoquent souvent des changements de couleur, démontrant que les propriétés électroniques des complexes sont différentes de celles des réactifs de départ[24].

III.2.2. Types de complexes :

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont données ci-dessus sont organisés autour d'un seul ion central. Ce sont des complexes monométalliques (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on

la désigne par les termes bimétalliques (binucléaire), trimétallique (trinucéaire), polymétallique (polynucléaire). [25]

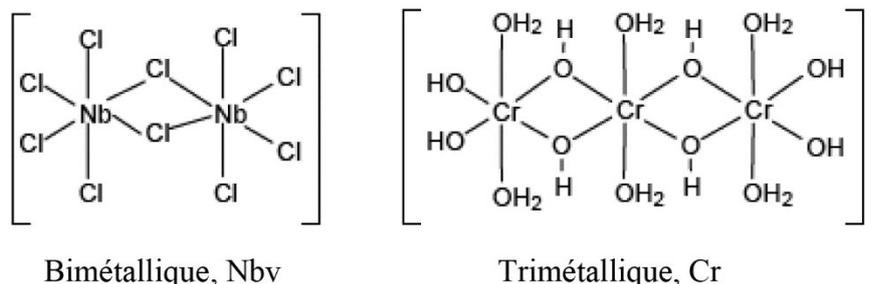


Fig.I.10: Les complexes monométalliques (bimétalliques, trimétallique)

Dans les exemples ci-dessus, les ions métalliques sont éloignés les uns des autres. Lorsque la distance diminue, il peut se former des liaisons métal-métal. Le complexe résultant est appelé Agrégat. [25]

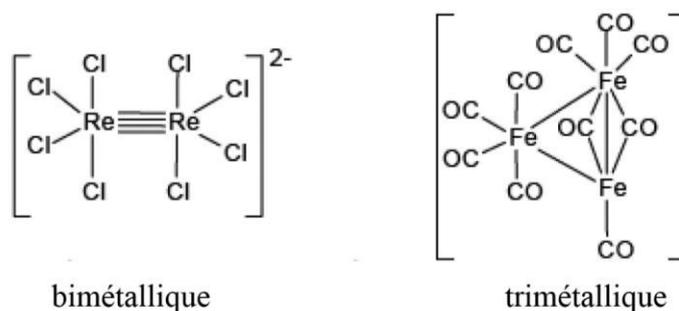


Fig.I.11: Le complexe Agrégat

III.3. Nomenclature et formule

Pour écrire la formule on note dans l'ordre :

1. Le métal (et son degré d'oxydation si voulu)
2. Les ligands dans cet ordre :
 - ligands anioniques ;
 - ligands neutres ;
 - ligands cationiques (rares) ;

Par ordre alphabétique dans chaque classe. Si le ligand est poly atomique, il est noté entre parenthèses [26].

3. Le tout est noté entre crochet avec la charge indiquée en exposant
4. Le contre ion (facultatif) est noté

- Avant si c'est un cation ;
- Après si c'est un anion.

Pour nommer le complexe :

1. On nomme les ligands par ordre alphabétique (indépendamment de la charge).

La multiplicité du ligand est donnée par un préfixe: di, tri, quadri, penta ou bis-, tris-, tétrakis-, pentakis- s'il y a ambiguïté.

Exemple : bis-méthylamine et pas biméthylamine, tétrakis-triphénylphosphine et pas quadri-triphénylphosphine.

2. On donne le nom du centre métallique avec le suffixe «-ate» si le complexe est chargé négativement.

3. On note le degré d'oxydation en chiffre romain et entre parenthèse sans espace avec le métal Sauf si nécessaire, aucun espace ou tiret.

Pour des complexes polymétalliques, certains ligands peuvent être liés à plusieurs métaux. On parle de ligand pontant. Il faut alors indiquer n où n est le nombre de métaux auquel est relié le ligand. Si n vaut deux, il n'est pas donné[27].

Tab.I.01: Exemple de Nomenclature pour quelque formule

Formule	Nom
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	ion hexa amminé cobalt(III)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$	chlorure d'hexa amminé cobalt(III)
$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}$	chlorure de dichloro tétra ammine cobalt(III)
$\text{k}_2 [\text{PtCl}_4]$	tétrachloroplatinate(II) de potassium
$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$	décacarbonyl di manganèse(O)
$[(\text{Cr}(\text{NH}_3)_5)_2(\mu\text{-OH})]\text{Cl}_5$	chlorure de p-hydroxo-bis(penta ammine chrome(III))
$\text{IrCl}(\text{CO}) (\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$	frans-chloro carbonyl bis triphényl phosphine iridium(I)
$\text{K}[\text{PtCl}_3 (\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$	tris(chloro)(ri ² -éthylène)platinate(II) de potassium
$[\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})_2]$	di-ri ⁵ -cyclopentadiénylfer(II)

IV. Généralité sur les métaux de transition

Les métaux de transition présentent une sous couche d'orbitale d incomplètement occupée en électrons. Les cinq orbitales d se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon la règle de Hund. C'est un principe empirique, lorsqu'une couche

d'orbitale est occupée par des électrons, la distribution s'effectue de manière à ce que les électrons occupent un nombre maximal d'orbitales de cette couche [28].

Les composés stables des métaux de transition obéissent à la règle de l'octet, le métal tend à accepter de la part des ligands qui l'entourent le nombre d'électrons nécessaires pour compléter sa couche de valence à un nombre optimal d'électrons de 18. Cependant, dans le cas d'une géométrie plan carrée le nombre optimal passe à 16 électrons : c'est le cas pour le Ni(II), Pt(II) et le Pd(II) [29].

IV.1. NICKEL

Le nickel est un métal blanc argenté, appartenant au groupe de fer, c'est un métal ductile[30]. Il est abondant dans les météorites et à l'intérieur du globe terrestre, où il se classe au cinquième rang par ordre d'abondance[31,32]. Grâce à sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, il est utilisé dans les pièces de monnaie, pour le plaquage du fer, du cuivre, dans certaines combinaisons chimiques et dans certains alliages[33]. Les propriétés physico-chimiques de nickel sont regroupées dans le **(Tab.2)**

IV.2. CUIVRE

Le cuivre est l'un des rares métaux qui existe à l'état natif. Il est de couleur rougeâtre résiste à l'air et à l'eau mais, il se patine lentement en présence de carbonate[34]. Le cuivre exposé à l'air s'oxyde lentement en formant une patine de couleur verte, caractéristique de certains édifices ou statues. Avec l'or, le seul métal naturellement coloré, c'est un bon conducteur de l'électricité et de la chaleur après l'argent. Présence moyenne dans l'ensemble de l'écorce terrestre soit 55 g/tonne. On le trouve le plus fréquemment sous forme de sulfure ou de sulfosel, le cuivre est rarement utilisé pur[35].

Le cuivre offre à cet égard les meilleures caractéristiques après l'argent, métal rare et cher. Grâce à ses nombreuses propriétés, le cuivre est un élément moteur de la modernité[36,37]. Les principales caractéristiques de cuivre sont résumées dans le **(Tab.2)**

Tab.I.02: Les principales caractéristiques du nickel et le cuivre.

Informations générales	Cuivre	Nickel
Nom, symbole, numéro	Cuivre, Cu, 29	Nickel, Ni, 28
Série chimique	Métaux de transition	métaux de transition
Groupe, période, bloc	11, 4, d	10, 4, d
Masse volumique	8,96 g·cm ⁻³ (20 °C) ¹	8,902 g·cm ⁻³ (25 °C) ¹
Couleur	Rouge brun	Blanc argenté, reflet gris
Propriétés atomiques		
Masse atomique	63,546 ± 0,003 u ¹	58,6934 ± 0,0002 u ¹
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	[Ar]3d ⁸ 4s ² ou[Ar] 3d ⁹ 4s ¹
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 18, 1	2, 8, 16, 2
Oxyde	Faiblement basique	faiblement basique
Propriétés physiques		
État ordinaire	Solide	solide (ferromagnétique)
Point de fusion	1 084,62 °C (congélation) ³	1 455 °C ¹
Point d'ébullition	2 562 °C ¹	2 913 °C ¹
Divers		
Électronégativité (Pauling)	1,9	1,91
Chaleur massique	380 J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹ [+]	440 J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹ à 20 °C ³
Conductivité électrique	59,6×10 ⁶ S·m ⁻¹	14,3×10 ⁶ S·m ⁻¹
Conductivité thermique	401 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	90,7 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
Solubilité	sol. dans HNO ₃ , HCl + H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄ dilué + ions Hg(II) ⁵ , NH ₄ OH + H ₂ O ₂ ⁶	sol. dans HNO ₃ , HCl + ions Pt(IV) ⁴ , HCl + H ₂ O ₂ ⁵

Grâce à ses propriétés, en particulier sa grande conductivité électrique et thermique, sa bonne résistance à la traction, sa malléabilité, sa ductilité, son point de fusion élevé, ses propriétés non magnétiques et sa résistance élevée à la corrosion, le cuivre est utilisé dans nombreux domaines.

V. Application Généraux Sur Les Complexes de Base de Schiff

Grace à leurs importances dans la vie humaine, les complexes de bases de Schiff sont employés dans divers domaines, Les propriétés particulières de ces complexes de métaux de transition telles que la stabilité de plusieurs états redox, la stabilité d'espèces à 18 et 16 électrons, la flexibilité de la sphère de coordination sont des facteurs privilèges pour en faire des catalyseurs homogènes ou hétérogènes. Parmi lesquels on cite leurs utilisations

dans: la catalyse, biologie, polymères et peintures. Ils sont également utilisés comme anti fertilisants et agents enzymatiques. [38]

➤ **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'oxydation, d'hydrolyse et des réactions de décomposition. Des complexes de Co(II) avec la base de Schiff sont utilisés dans l'oxydation 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. [39,40]

➤ **En biologie,**

Ils possèdent plusieurs applications, parmi lesquelles, leur application comme antimicrobien; les bases de Schiff d'acide aminé et leurs complexes avec Le Co et Fe montrent une activité bactériostatique vers B. Sublitis, E. Coli et S. Aureus. Cependant, les complexes de Zn(II), Cd(II), Ni(II) et Cu(II) avec les bases de Schiff composés du furfural, semicarbazide et avec la diamine furfuralidene montrent une activité antibactérienne. D'autres applications biologiques peuvent être citées: antifongique, antiviral, insecticide, anti-inflammatoire, anti tumeur et cytotoxique. [41]

➤ **En polymère,**

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

➤ **En magnétisme,**

Ils sont utilisés comme aimants moléculaires (de tailles étendues) ou molécules à haut spin (de tailles nanométriques). [42]G. Leniec et al ont déterminé des interactions antiferromagnétiques fortes entre les complexes de Gd(III) et la diminution de moment magnétique avec la diminution de la température. [43]

➤ **En corrosion :**

Les bases de Schiff sont également impliquées dans la lutte contre la corrosion (inhibiteurs). L'activité d'inhibition est imputée à la fonction azométhine(C=N) et ce par le biais des doublets électronique qui assurent le ralentissement de la vitesse de corrosion. La flexibilité de ces substances et la possibilité de modifier systématiquement leurs structures sont les principales propriétés de choix [44]. La quantification de l'effet inhibiteur de ce genre d'activité se réalise souvent en appliquant les isothermes d'adsorptions.

En fin, les complexes des bases de Schiff sont utilisés comme agent colorant dans les procédés de métallisation, en agroalimentaire et également comme chélatant en chimie minérale [45]

VI. Les mesures Conductimétries

VI.1. Conductivité molaire ionique :

La conductimétrie est une méthode qui permet de obtenir des informations analytiques et physico-chimiques des solutions d'électrolytiques. Elle est employée pour détecter et déterminer les espèces ioniques en solution. Le rôle le plus important de cette technique est joué dans les analyses environnementales et dans la détection de la chromatographie de l'ion. Elle est également employée dans l'acide-base, la précipitation et le titrage chlorométrique à Détecter les limites. Cependant, le plus grand avantage de la conductimétrie est montré dans Les études fondamentales de la chimie de solution[46].

La loi de l'ohm déclaré que le courant I (des ampères) entrant dans un conducteur est directement proportionnel à la force électromotrice appliquée E (volts) et inversement proportionnel à la résistance R (ohms) du conducteur :

$$I = E/R \quad (1)$$

Le réciproque de la résistance se nomme la conductivité (G): ceci est mesure dans les ohms réciproques (ou le Ω^{-1}), pour lesquels le nom Siemens (s) est employé. La résistance d'un échantillon de matériel homogène, de longueur l , et de section en coupe a , est donnée par :

$$R = \rho \cdot l/a \quad (2)$$

Où ρ est une propriété caractéristique du matériel nomme la résistivité (autrefois appelé résistance spécifique). Les unités de l et a sont les mètres et des mètres carrés, respectivement, de sorte que ρ se rapporte à un cube en mètre de matériel, et est mesuré en mètres[46].

$$\rho = R \cdot a/l \quad (3)$$

Autrefois, des mesures de résistivité ont été faites en termes d'un cube en centimètre de substance, donnant à ρ les unités $\Omega \text{ cm}$. L'inverse de la résistivité est la conductivité, κ (autrefois conductibilité spécifique), dont elle est dans le système SI la conductance de un mètre cube de substance et qui possède l'unité $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

La conductibilité d'une solution électrolytique à n'importe quelle température dépend seulement des ions présents, et leur concentration. Quand une solution d'un électrolyte est diluée, la conductivité diminue, puisque peu d'ions sont présents par millilitre de solution pour porter le courant. Si toute la solution est placée entre deux électrodes à une distance de 1 cm et cette distance est assez grande pour contenir toute la solution, la conductivité augmentera avec l'augmentation de la dilution. C'est dû à la des effets inter-ioniques pour les électrolytes forts et à l'augmentation du degré de dissociation pour les électrolytes faibles[46].

La conductivité molaire (Λ) d'un électrolyte est définie comme étant la conductivité due à une mole et est donnée par :

$$\Lambda = 1000 \kappa / C = \kappa \cdot 1000V \quad (4)$$

Où C est la concentration de la solution en mole. L^{-1} , et V est la dilution en L / mol (c.à.d. le nombre des litres contenant une mole). Et puisque κ possède une unité de $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, l'unité de Λ est $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pour les électrolytes forts la conductivité molaire augmente avec l'augmentation de la dilution, mais elle semble approcher à une valeur limite connue sous le nom de «conductivité molaire à la dilution infinie ».

La quantité de Λ^∞ peut être déterminée par extrapolation graphique pour les solutions diluées des électrolytes forts. Pour les électrolytes faibles la méthode d'extrapolation ne peut pas être employée pour la détermination de Λ^∞ mais peut être calculée à partir des conductivités molaires à la dilution infinie des ions, par la loi « de la migration des ions indépendante » [47]. À la dilution infinie les ions sont indépendants l'un de l'autre, et chacun contribue sa partie de toute la conductivité, ainsi :

$$\Lambda^\infty = \Lambda^\infty(\text{cat}) + \Lambda^\infty(\text{an}) \quad (5)$$

Dont $\Lambda^\infty(\text{cat})$ et $\Lambda^\infty(\text{an})$ sont les conductivités molaires ioniques à la dilution infinie du cation et de l'anion respectivement [48]. Les valeurs pour la conductivité molaire ionique limite de quelques ions dans l'eau à 25°C sont rassemblées dans le tableau.

Tab.I.03: Conductivité molaire ionique à 25 °C ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) [48].

Cations				Anions					
M ⁺		M ²⁺		X ⁻		X ²⁻		X ³⁻	
H ⁺	349,8	Ca ²⁺	119,0	OH ⁻	198,3	CO ₃ ²⁻	138,6	PO ₄ ³⁻	240,0
Na ⁺	50,1	Mg ²⁺	106,2	F ⁻	55,4	SO ₄ ²⁻	160,0		
K ⁺	73,5	Cu ²⁺	107,2	Cl ⁻	76,3				
Li ⁺	38,7	Zn ²⁺	105,6	Br ⁻	78,1				
NH ₄ ⁺	73,5			NO ₃ ⁻	71,5				
Ag ⁺	61,9			HCO ₃ ⁻	44,5				
N(CH ₃) ₄ ⁺	44,9			CH ₃ COO ⁻	40,9				

VI.2. Mesures conductimétriques :

La mesure de la conductivité s'effectue en mesurant la résistance d'une portion de solution.

L'appareil utilisé, appelé conductimètre, est un générateur de tension alternative, couplé à un ampèremètre et à un voltmètre, qui permettent par application de la loi d'Ohm de mesurer la résistance d'une portion de solution.

La sonde immergée est constituée de deux plaques de platine platiné, c'est-à-dire de platine recouvert d'un dépôt de platine finement divisé, afin d'augmenter la surface de contact entre la solution et l'électrode. Ces deux plaques parallèles, de surface géométrique S , de longueur L , délimitent le volume de solution étudié. Pour ne pas détériorer le revêtement en platine, il est important de ne pas le toucher avec les doigts, et de ne pas exercer une trop forte pression en le rinçant à l'eau distillée. La conductivité est donnée par la relation :

$$\sigma = 1/R * 1/S \quad (6)$$

Avec R la résistance de la solution étudiée (en $\text{Ohm}\Omega$).

Comme la surface des deux plaques et la distance qui les séparent ne peuvent être connues avec précision, il est nécessaire d'effectuer un étalonnage de l'appareil. On détermine la valeur du rapport $1/S$, appelé constante de cellule K_{cell} , en utilisant des tables donnant la valeur de la conductivité d'une solution de chlorure de potassium en fonction de la température d'étude. Une fois cette valeur déterminée, la mesure de la conductance $G = 1/R$ de la portion de solution est convertie en valeur de conductivité σ par la relation :

$$\sigma = K_{\text{cell}} * G = K_{\text{cell}} * 1/R \quad (7)$$

Cet étalonnage n'est pas nécessaire lorsqu'on s'intéresse seulement aux variations de conductivité, comme dans le cas de certains dosages ou pour certaines mesures cinétiques.

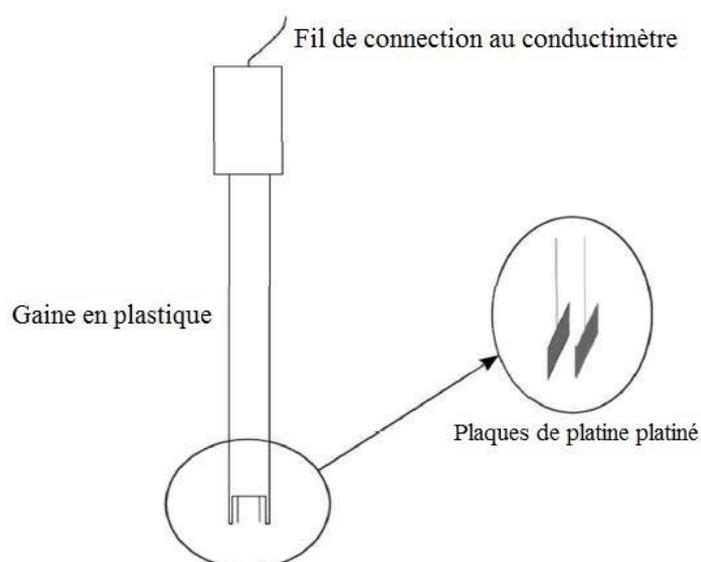


Fig.I.12: La cellule de conductimétrie

PARIE 02 : Résultats et Discussions

Dans ce chapitre nous présentons et nous discutons les résultats obtenus de l'étude stœchiométrique de la réaction de complexation de deux cations métalliques Ni^{2+} et Cu^{2+} avec trois bases de Schiff nommées (L_1 , L_2 et L_3) dans les mélanges binaires de solvants Chloroforme-Eau à températures ambiante en utilisant la méthode de conductance.

I. Détermination de la stœchiométrie des complexes en solutions

Les variations des conductances (Λ) en fonction du rapport ligand/métal (C_L/C_M) de la réaction de complexation du cation avec les ligands L_1 , L_2 et L_3 sont mesurées à température de 25°C dans les mêmes mélanges binaires : chloroforme -Eau (v/v).

La forme de la courbe obtenue, en traçant (Λ) en fonction du rapport (C_L/C_M), est liée aux types d'interactions métal-ligand, c.à.d. le nombre de ligands entourés par le métal [49]. Les stœchiométries des complexes formés sont déterminées à partir des graphes, au point correspondant au changement de pente, représentant la variation de la conductance (Λ) en fonction de (C_L/C_M).

II. COMPLEXES DE CUIVRE(II):

II.1 Complexes de cuivre avec le ligand L_1 :

Les valeurs de la constante de formation du complexe CuL_1 sont présentées dans le (**Tab.01**) (**Voir Annexe**).

Dans la figure (**Fig.II.10**) nous représentons, les résultats obtenus de l'étude de la variation des conductances (Λ) en fonction du rapport ligand/métal (C_L/C_M) de la réaction de complexation du cation Cu^{2+} avec le ligand L_1 dans les mélanges binaires Chloroforme /eau (v/v) a 50% / 50 %, à 25°C .

L'allure du graphe nous montrent que la variation de la conductance (Λ) de la solution en fonction du rapport C_L/C_M , est présentée sous forme de trois courbes de pentes différentes. Cela montre que deux type de complexes, de deux natures électrolytiques différentes, ont été formés dans la phase organique. L'extrapolation des deux points d'intersection de deux droites successives, nous permet de déduire la stœchiométries des espèces formées qui sont 1:2 [M:L_2] et 1:3 [M:L_3]. La diminution de Λ indique aussi que les complexes formés sont moins mobiles que le cation Cu^{2+} libre [46].

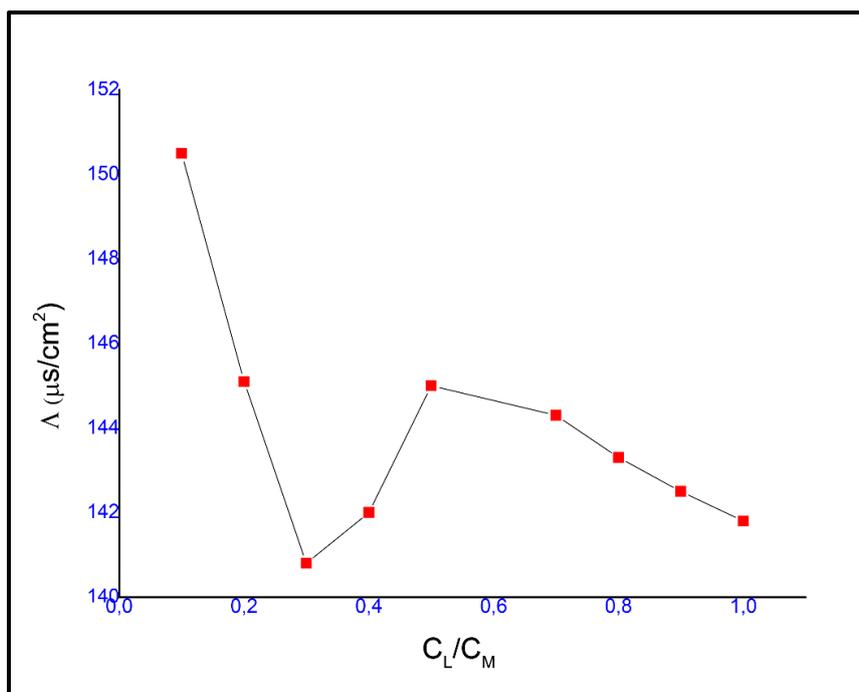


Fig.II.10: Rapport molaire C_L/C_M du complexe Cu-L₁ dans les mélanges binaires Chloroforme /Eau (v/v) à 50% / 50 %.

II.2 Complexes de cuivre avec le ligand L₂:

Les valeurs de la constante de formation du complexe CuL₂ sont présentées dans le (Tab.02) (Voir Annexe).

Le graphe Dans la figure (Fig.II.11) montre la diminution continue de façon linéaire de la (Λ) de la solution avec l'augmentation du rapport (C_L/C_M) jusqu'à une certaine valeur, puis il y a eu changement de pente en deux points d'intersections. Ces résultats indiquent deux types de complexes de stœchiométrie [M:L] avec le rapport molaire 1:1 une stœchiométrie [M:L3] avec le rapport molaire 1:3. Dans ce cas aussi, les complexes formés sont moins mobiles que le cation Cu²⁺ libre.

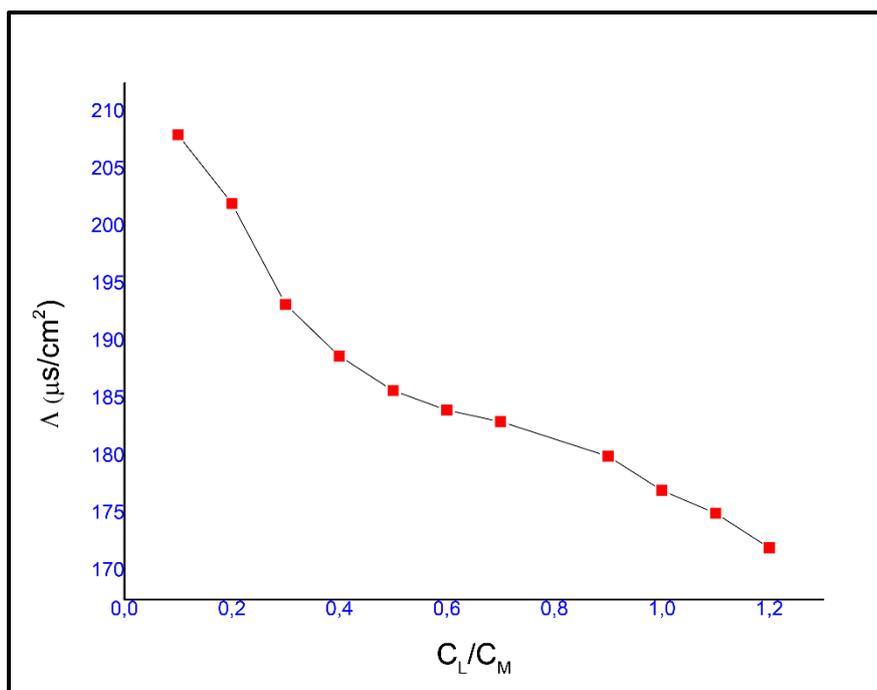


Fig.II.11: Rapport molaire C_L/C_M du complexe CuL_2 dans les mélanges binaires Chloroforme /Eau (v/v) à 50% / 50 %.

II.3 Complexes de cuivre avec le ligand L_3 :

Les valeurs de la constante de formation du complexe CuL_3 sont présentées dans le (Tab.03) (Voir Annexe).

La figure (Fig.II.12) montre la variation de la conductivité en fonction du rapport (C_L/C_M) à 50% en mélange binaire Chloroforme /eau. Cette figure montre que l'augmentation du rapport molaire provoque la diminution de la conductance. Les stœchiométries des complexes obtenus sont 1:1 [M:L] et 1:2 [M:L₂]. Et les complexes formés sont moins mobiles que le cation Cu^{2+} libre.

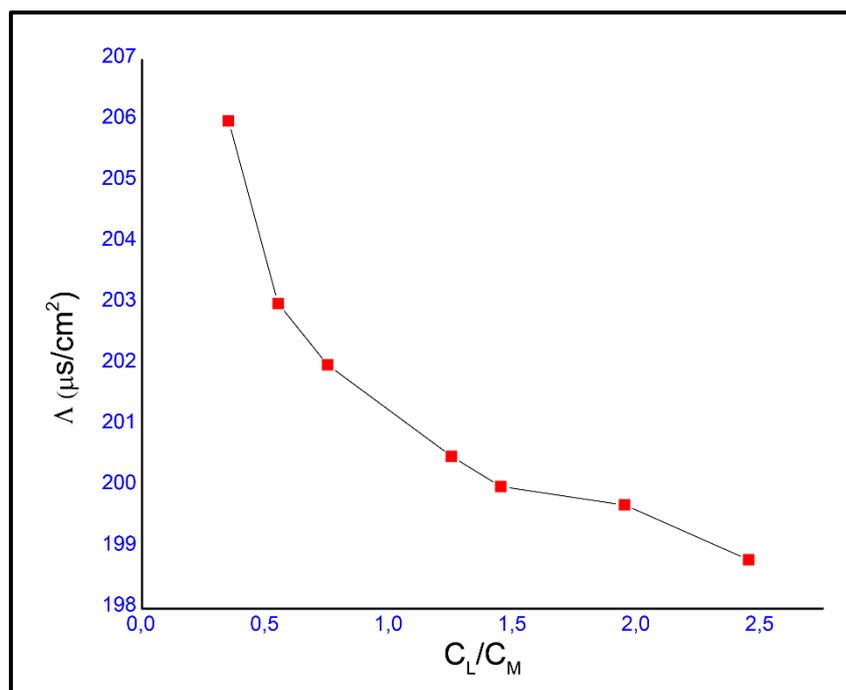


Fig.II.12: Rapport molaire C_L/C_M du complexe CuL_3 dans les mélanges binaires Chloroforme /Eau (v/v) à 50% / 50 %.

III. COMPLEXES DE NICKEL (II):

III.1 Complexes de nickel avec le ligand L_1 :

Les valeurs de la constante de formation du complexe NiL_1 sont présentées dans le (Tab.04) (Voir Annexe).

La figure (Fig.II.13) montre la variation de la conductivité en fonction du rapport (C_L/C_M) à 50% en mélange binaire. Cette figure montre que l'augmentation de la concentration du ligand provoque une diminution de la conductance, ce qui implique que les complexes résultants sont moins mobiles par rapport au cation Ni^{+2} seul. Nous remarquons que tous les complexes et à toutes les compositions possèdent une stœchiométrie de 1:2 [M:L2].

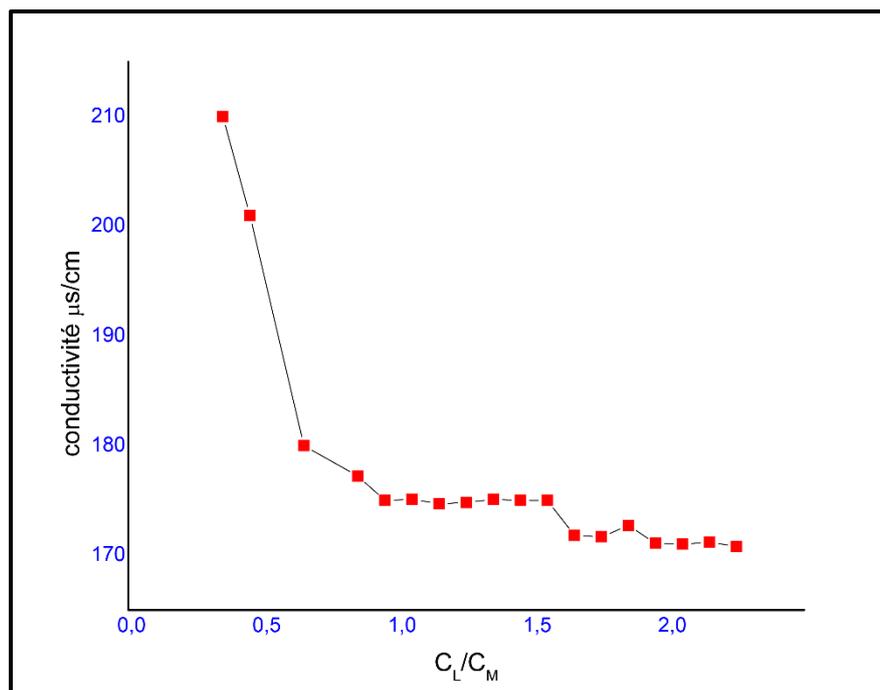


Fig.II.13: Rapport molaire C_L/C_M du complexe NiL_1 dans les mélanges binaires Chloroforme /Eau (v/v) à 50% / 50 %.

III.2 Complexes de nickel avec le ligand L_2 :

Les valeurs de la constante de formation du complexe NiL_2 sont présentées dans le (Tab.05) (Voir Annexe).

La figure (Fig.II.14) montre la variation de la conductivité en fonction du rapport (C_L/C_M) à 50% en mélange binaire. Nous remarquons que l' diminution de la conductance est due à l' diminution de la concentration de cation Ni^{+2} . Donc les complexes résultants sont Moins mobiles par rapport au cation Ni^{+2} seul, et la stœchiométrie s'écrit sous la forme 1:2 [M:L₂].

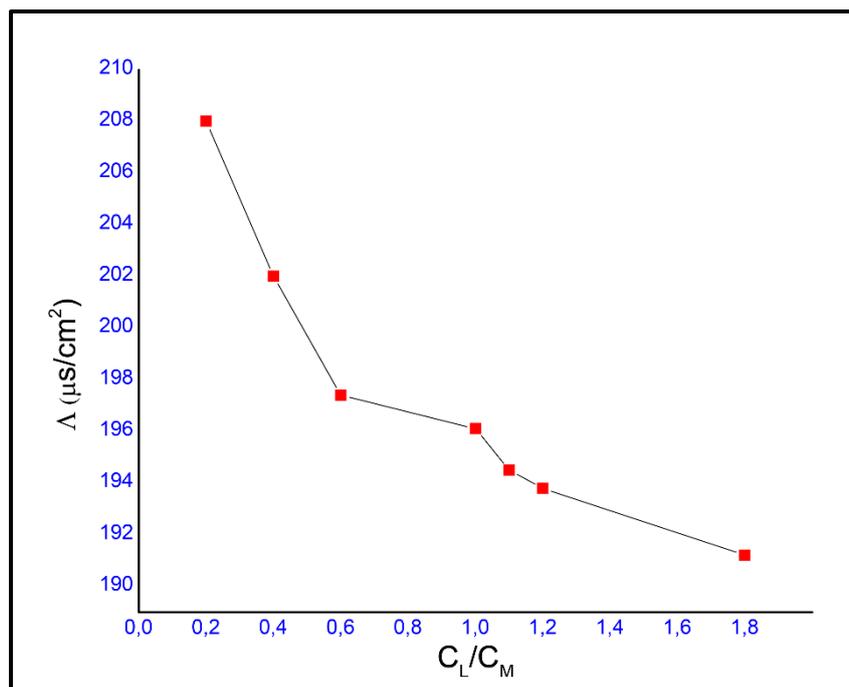


Fig.II.14: Rapport molaire C_L/C_M du complexe NiL_2 dans les mélanges binaires Chloroforme /Eau (v/v) a 50% / 50 %.

III.3 Complexes de nickel avec le ligand L_3 :

Les valeurs de la constante de formation du complexe NiL_3 sont présentées dans le (Tab.06) (Voir Annexe).

Le graphe de figure (Fig.II.15) montrent l'augmentation continue de façon linéaire de la (Δ) de la solution avec l'augmentation du rapport (C_L/C_M) jusqu'à une certaine valeur, puis il y a eu changement de pente. Et la diminution de la conductance avec l'augmentation de la concentration en ligand, Ces résultats indiquent que les complexes formes sont plus mobiles que les cations Ni^{+2} jusqu'à le rapport (C_L/C_M) $\approx 0,5$, puis il y'a une diminution dans leur mobilités par rapport aux complexe formé que le cation Ni^{+2} libre [50]. Nous remarquons que tous les complexes et à toutes les compositions possèdent une stœchiométrie de 1:2 [M:L2].

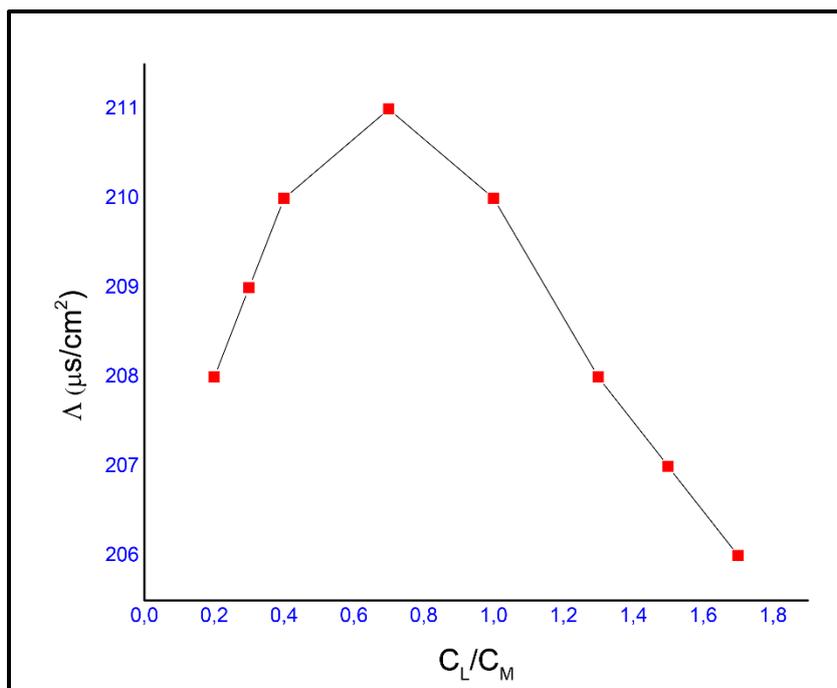


Fig.II.15: Rapport molaire C_L/C_M du complexe NiL_3 dans les mélanges binaires Chloroforme /Eau (v/v) à 50% / 50 %.

IV. DISCUSSIONS:

D'après ces résultats, nous avons pu tirer quelques remarques concernant la réaction de complexation.

- De point de vue technique, la température influe considérablement sur la suivie de la réaction de complexation par conductimètre. Dans une étude réalisé par G. F. K. Karaouzene [46], on a montré que la réaction de complexation de chrome et de cuivre avec deux ligands de base de Schiff, a été influée par la variation de température. L'étude a été réalisée a quatre températures différentes 15, 25, 35 et 45 °C afin de montrer cet résultat.

- Concernant l'étude de la complexation de cuivre (II) par les trois ligands: En comparant résultats obtenus, on peut conclu que dans chaque cas il y a formation de deux espèces de complexes de cuivre (II), et que les complexes formés sont moins mobiles que le cation Cu^{2+} libre.

- Dans tous les mélanges binaires: la réaction de complexation conduit à la formation du

complexe avec des charges plus faibles que les ions métalliques libres et donc à la faible solvatation des complexes résultants.

le même système a été étudié par la méthode des pentes lors l'extraction de cuivre (II) avec les salicylidène o-, m-, p-toluidine dans un système à deux phase chloroforme/eau (v/v) [51]. l'analyse des données montre que deux types de complexes de Cu(II)-ligands ont été extraits : CuL_2 et $CuL_2(HL)$.

•Concernant l'étude de la complexation de nickel (II) par les trois ligands: les complexes formés sont de type $M:L_2$ et sont moins mobiles que le cation Ni^{2+} libre. la littérature montre que la plus part des complexes de Ni-bases de Schiff sont de ce type[52].

VI.1 Comparaison entre les deux cations métalliques:

Avec le ligand L_1 : nous remarquons que le complexe de nickel de type NiL_2 est plus stable que le complexe de cuivre qui bascule entre les deux types CuL_2 et CuL_3 , dans le mélange binaires Chloroforme /eau (v/v) à 50% / 50 %. Cela est probablement dû à l'affinité du nickel (II) vers les molécules d'eau, avec lesquelles la géométrie de complexe doit être compléter. La même remarque a été observée concernant les ligands L_2 et L_3 [53].

De toutes ces remarques on peut conclure qu'avec les systèmes étudiés, la taille du cation métallique a un effet sur la stabilité du complexe formé, mais cet effet n'est pas très prononcé car les tailles des deux cations sont proches. Egalement la stéréométrie des complexes formés est influencée par la structure du ligand impliqué [54].

VI.2 Structure du complexe :

On suppose avoir la structure des complexes présentés dans la figure d'un (Fig. II.14) pour les deux métaux pour toutes les stœchiométries obtenues. En présence d'eau (mélanges binaires Chloroforme /eau (v/v) a 50% / 50%) on suggère que les molécules d'eau sert à compléter les géométries des complexes obtenus. Comme conclusion on peut dire que les stœchiométries des complexes de ligands L_1 , L_2 et L_3 avec Cu^{+2} et Ni^{+2} sont déterminées par les mesures de la conductivité molaires. Ces études de stœchiométrie ont montré la formation de complexes de type 1 : 1 et 1 : 2 et 1:3 (métal : ligand). Cependant, la relation entre les ions métalliques et ligand s'établie avec des liaisons covalentes entre l'oxygène du groupement OH et l'azote du groupement imine [55].

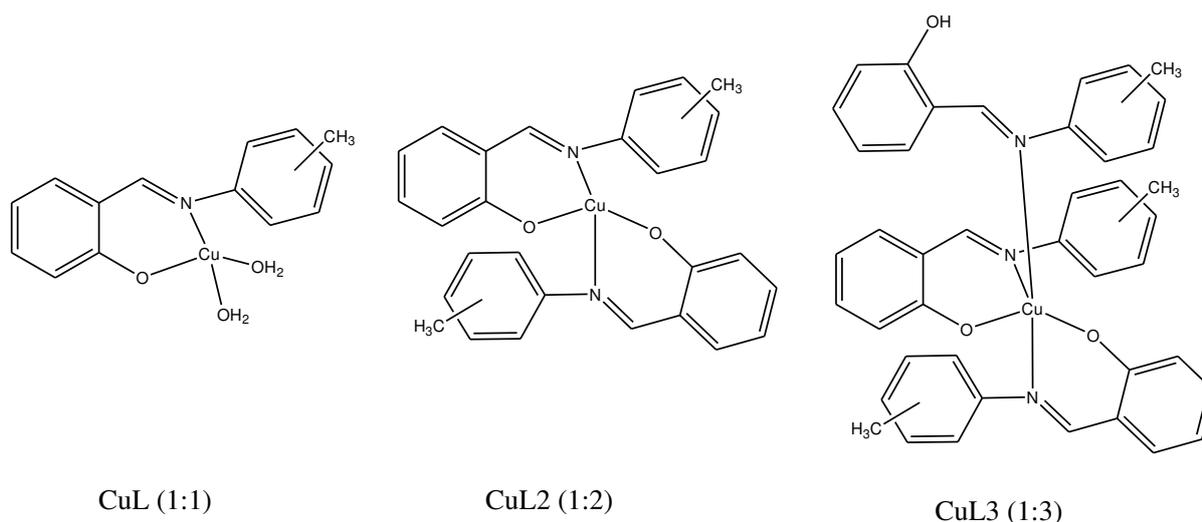


Fig.II.16 : Les différentes formes du complexe de Cu-Base de Schiff obtenus par dosage conductimétrique.

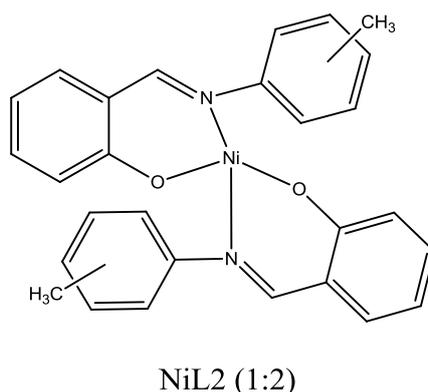


Fig.II.17:La forme du complexe de Ni-Base de Schiff obtenu par dosage conductimétrique

L'augmentation de la conductance durant le titrage des ions métalliques par les ligands est probablement due à la libération des ions sulfate durant la formation du complexe [56, 57]. Par contre la diminution de la conductance durant le titrage est due, en premier lieu, à l'augmentation du volume du complexe formé « métal-chélate » et qui est accompagné par la diminution de la mobilité des espèces en solution. Et la perte de charges sur l'ion métallique n'est due qu'à la formation de liaison covalente avec le ligand, en second lieu. [57]

V. CONCLUSIONS :

De cette étude nous pouvons tirer les conclusions qui suivent :

- La stœchiométrie varie en fonction de la température et la composition du mélange binaire chloroforme /eau.
- Les complexes formés sont de type 1 : 1 et 1 : 2 et 1:3 (métal: ligands) avec le cuivre (II) et 1:2 avec le nickel (II).
- Nous remarquons que la mobilité du complexe résultant dépend de la nature et la composition du mélange, dans ce cas le complexe obtenu (à 50% en mélange binaire) est moins mobile par rapport au métal seul.

NOMENCLATURE

V : le volume de la solution qui contient le métal et le solvant « solution mère ».

Λ : la conductivité.

L : le ligand

M : le métal

CL : la concentration de la solution du ligand.

CM : la concentration de la solution du métal.

C_L/C_M : rapport de la concentration de la solution du ligand sur la concentration de la solution du métal.

%v/v : pourcentage volumique entre l'eau et chloroforme

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

En essayant d'explorer le comportement des métaux de transition avec des ligands d'intérêt thérapeutique en solution, on a étudié dans ce modeste travail la complexation de deux métaux de transition, cuivre (II) et nickel (II) dans des mélanges binaires de solvants Chloroforme-Eau (v/v) à températures constante en utilisant la méthode de tétrage conductimétrique.

On s'est orienté dans notre mémoire de rassembler les résultats de notre travail consacré à la synthèse des ligands : les salicylidene ortho-, métha- et para-toluidine HSOT, HSMT et HSPT respectivement, ensuite la complexation de ces ligands par les cations des métaux de transitions et étudier la stœchiométrie des complexes préparés. Pour cela l'étude est réalisée à la température ambiante 25°C et aux mêmes rapports volumiques du solvant binaire 50/50. Pour mieux expliquer ce phénomène de coordination.

Les résultats obtenus montrent l'habilité des ligands étudiés à former des complexes stables et la mobilité des complexes formés, dépend fortement de la nature et la composition du mélange, où la coordination des complexes diminue la mobilité des ions dans le mélange par rapport au métal seul. Nous avons aussi discuté et déterminé l'effet du métal et du ligand utilisés, sur la complexation ; la taille et la nature du cation et du ligand sont des facteurs très importants de la formation et la stabilité du complexe formé.

Nous distinguons aussi que dans les conditions expérimentales du présent travail, on ne trouve pas de considérables interactions entre les espèces présentes en solution (ions libres, complexes et ligands) et les molécules du système binaire du solvant (Chloroforme-Eau) pour les proportions étudiées, et que ces molécules entraînent principalement des dilutions des espèces présentes dans le milieu réactionnel.

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Fig.I.01: La structure de sel de Zeise.....	04
Fig.I.02: Réaction générale de formation de base de Schiff.....	06
Fig.I.03: Nature de bases de Schiff.....	07
Fig.I.04: Complexe d'un ligand chélate.....	08
Fig.I.05: Complexe avec un ligand ponté (OH).....	08
Fig.I.06: Complexe avec ligand ambidenté.....	09
Fig.I.07: Complexe Chlorure de cobalt	09
Fig.I.08: Polyèdre de coordination de $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	10
Fig.I.09: Structure cristallographique de $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	11
Fig.I.10: Les complexes monométalliques (bimétalliques, trimétallique).....	12
Fig.I.11: Le complexe Agrégat.....	12
Fig.I.12: La cellule de conductimétrie.....	20

CHAPITRE II

Fig.II.01: Synthèse du Ligand.....	23
Fig.II.02: Montage opératoire à reflux de la synthèse des ligands.....	24
Fig.II.03: La recristallisation de produit.....	24
Fig.II.04: Filtration	25
Fig.II.05: Les produits synthétisés (salicylidene o, m, p-toluidine)	25

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Fig.I.01: La structure de sel de Zeise.....	04
Fig.I.02: Réaction générale de formation de base de Schiff.....	06
Fig.I.03: Nature de bases de Schiff.....	07
Fig.I.04: Complexe d'un ligand chélate.....	08
Fig.I.05: Complexe avec un ligand ponté (OH).....	08
Fig.I.06: Complexe avec ligand ambidenté.....	09
Fig.I.07: Complexe Chlorure de cobalt	09
Fig.I.08: Polyèdre de coordination de $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	10
Fig.I.09: Structure cristallographique de $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	11
Fig.I.10: Les complexes monométalliques (bimétalliques, trimétallique).....	12
Fig.I.11: Le complexe Agrégat.....	12
Fig.I.12: La cellule de conductimétrie.....	20

CHAPITRE II

Fig.II.01: Synthèse du Ligand.....	23
Fig.II.02: Montage opératoire à reflux de la synthèse des ligands.....	24
Fig.II.03: La recristallisation de produit.....	24
Fig.II.04: Filtration	25
Fig.II.05: Les produits synthétisés (salicylidene o, m, p-toluidine)	25

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE II

Tab.I.01: exemple de Nomenclature pour quelque formule.....	13
Tab.I.02: Les principales caractéristiques du nickel et le cuivre.	15
Tab.I.03: conductivité molaire ionique à 25 °C.....	19

CHAPITRE III

Tab.II.01: Liste des réactifs utilisés.....	22
Tab.II.02: Liste des solvants utilisés.....	23

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Fig.I.01: La structure de sel de Zeise.....	04
Fig.I.02: Réaction générale de formation de base de Schiff.....	06
Fig.I.03: Nature de bases de Schiff.....	07
Fig.I.04: Complexe d'un ligand chélate.....	08
Fig.I.05: Complexe avec un ligand ponté (OH).....	08
Fig.I.06: Complexe avec ligand ambidenté.....	09
Fig.I.07: Complexe Chlorure de cobalt	09
Fig.I.08: Polyèdre de coordination de $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	10
Fig.I.09: Structure cristallographique de $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	11
Fig.I.10: Les complexes monométalliques (bimétalliques, trimétallique).....	12
Fig.I.11: Le complexe Agrégat.....	12
Fig.I.12: La cellule de conductimétrie.....	20

CHAPITRE II

Fig.II.01: Synthèse du Ligand.....	23
Fig.II.02: Montage opératoire à reflux de la synthèse des ligands.....	24
Fig.II.03: La recristallisation de produit.....	24
Fig.II.04: Filtration	25
Fig.II.05: Les produits synthétisés (salicylidene o, m, p-toluidine)	25

Fig.II.06: L'analyse par CCM des produits synthétisé	26
Fig.II.07: Conductimètre utilisé au cours de l'étude.	27
Fig.II.08: Bain thermostat à circulation.	27
Fig.II.09: Montage de l'étude par conductimétrie	28
Fig.II.10: Rapport molaire C_L/C_M du complexe $Cu-L_1$	30
Fig.II.11: Rapport molaire C_L/C_M du complexe CuL_2	31
Fig.II.12: Rapport molaire C_L/C_M du complexe $Cu-L_3$	32
Fig.II.13: Rapport molaire CL/CM du complexe NiL_1	33
Fig.II.14: Rapport molaire C_L/C_M du complexe NiL_2	34
Fig.II.15: Rapport molaire C_L/C_M du complexe NiL_3	35
Fig.II.16: Les différentes formes du complexe de Cu-Base de Schiff obtenus par dosage conductimétriqu.....	37
Fig.II.17: La forme du complexe de Ni-Base de Schiff obtenu par dosage conductimétrique.....	37

SOMMAIRE

Sommaire

Liste des Tableaux.....	I
Liste des Figure	II
Nomenclature.....	IV
Introduction générale	1

CHAPITRE I

I. Introduction.....	4
II. Historique.....	4
III. Définitions et Nomenclature	5
III.1.Ligands bases de Schiff.....	5
III.1.1.Classification des ligands	6
III.1.1.1.Les ligands chélatants	6
III.1.1.2.Les ligands pontants.....	8
III.1.1.3.Les ligands ambidentés.....	8
III.2.Les complexes.....	9
III.2.1.Les complexes métalliques	10
III.2.2.Types de complexes.....	11
III.3.Nomenclature et formule	12
IV. Généralité sur les métaux de transition	12
IV.1. Nickel.....	13
IV.2. Cuivre	13
V. Application Généraux Sur Les Complexes de Base de Schiff.....	14
VI. Les mesures Conductimétries.....	17
VI.1.Conductivité molaire ionique	17
VI.2.Mesures conductimétries.....	19

CHAPITRE II

PARIE 01 : Techniques expérimentales	22
I. Introduction.....	22
II. Objectif	22
III. Méthodologie de travail.....	22
IV. Les conditions expérimentales.....	22

IV.1.Les réactifs.....	22
IV.2.Les solvants.....	23
IV.3.Les matériels utilisés	23
IV.4.Synthèse de bases de Schiff	23
IV.4.1.Réaction.....	23
IV.4.2.Mode opératoire.....	23
IV.4.3.Recrystallisation	24
IV.4.4.Filtration	25
IV.4.5.Méthode d'analyse.....	25
IV.4.5.1.Chromatographie sur couche mince.....	25
IV.5.Préparation des complexes.....	26
IV.5.1.Dispositif expérimental	26
IV.5.2.Préparation de la solution mère du nickel et du cuivre.....	27
PARIE 02 : Résultats et Discussions	29
I. Détermination de la stœchiométrie des complexes.....	29
II. Complexes de Cuivre(II).....	29
II.1.Complexes de cuivre avec le ligand L1	29
II.2.Complexes de cuivre avec le ligand L2	30
II.3.Complexes de cuivre avec le ligand L3	31
III. Complexes de Nickel (II)	32
III.1.Complexes de nickel avec le ligand L1	32
III.2.Complexes de nickel avec le ligand L2.....	33
III.3.Complexes de nickel avec le ligand L3.....	34
IV. Discussions.....	35
IV.1.Comparaison entre les deux cations métalliques.....	36
IV.2.Structure du complexe.....	36
V. Conclusion	38
Conclusion générale	40
Référence	42
Annexe.....	48

BIBLIOTHEQUE
DE REFERENCE

References Bibliographies

- [1] M. Proetto, W.Liu , A.Hagenbach , U.Abram , R.Gust; *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2012, 53, 168-175.
- [2] M. Nath; P Kumar Saini; A.Kumar; *Journal of Organometallic Chemistry*. 2010, 695,1353–1362.
- [3] Mohammed Qasim Mohammed; *Journal of Basrah Researches (Sciences)*. 2011,37 , 116-130.
- [4] K.C. Emregul, R.Kurtaran, O. Atakol ; *Corrosion Science*. 2003,45 , 2803–2817.
- [5] K. Butsch, T.Gunther, A.Klein, K.Stirnat, A.Berkessel, Jorg Neudorfl. *Inorganica Chimica. Acta*. 2013, 394, 237–246.
- [6] K.C. Gupta, A.K. Sutar. *Reactive & Functional Polymers*. 2008, 68, 12–26,
- [7] F.Z. Chiboub Fellah , J-P.Costes, F.Dahan, C.Duhayon, G.Novitchi, J-P.Tuchagues, L.Vendier. *Inorganic Chemistry*. 2008, 47, 6444.2010, 29 ,2111–2119.
- [8] S. Sarkar, S.Biswas, K.Dey. *Spectrochimica.Acta.Part A*. 2008, 71, 1555–1561
- [9] S. Sain, R.Saha , G.Mostafa, M.Fleck, D.Bandyopadhyay. *Polyhedron* . 2012,31, 82–88
- [10] Jon A Mc Cleverty, Thomas J Meyer , *Comprehensive coordination chemistry II* ,A B P Lever.
- [11] W. C. Zeise, *Pogg. Ann.*, (1827), 9, 632.
- [12] J. A. Wenderlch and D. P. Millor, *Acta Cristallogr.*, (1954), 7, 130.
- [13] J. A. J. Jarvis, B. T. K. Kilbourn and P. G. Owston, *Acta Cristallogr.*, (1971), 27b, 366.
- [14] A.W. Parkins, Poller, R.C. *An Introduction to Organometallic Chemistry*; Oxford University Press, Inc.: New York, NY, (1986); 21, 36, 63, 75, 104.
- [15] H. Iving, R.J.P. Williams, *J. Chem. Soc.* 1953,3192-3210
- [16] R. H. Holm, G. N. Everett, A. Chakravorty, *Prog. Inorg. Chem.* 1966, 7, 83.
- [17] R. H. Holm, M. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* 1971, 14, 241. [18]. A. H. KHENICHE, memoire de magister, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF M'SILA, Algerie.
- [18] Prof. Franzpeter Emmenegger, *Les réactions de transfert de ligands*, Université de Fribourg Département de Chimie.

- [19] Y. Ma, Y. Fan, D.Y. Wang, Chem. Abstr. 2005, 143, 3996.
- [20] M.BOUKEBBOUS KHALED . étude de complexes métalliques des ligands soufrés, azotés et d'autres molécules halogènes . 2009
- [21] J.C.-Bunzli ; cours ; Laboratoire de chimie supramoléculaire des lanthanides, BCH 1402 CH-1015 Lausanne.
- [22] S. F. A. Kettle ; Physico-chimie inorganique, une approche basée sur la chimie de coordination, traduction française, De Boeck Université, Paris, (1999).
- [23] D.F. Shriver et P.W. Atkins ; Chimie inorganique, Traduction française, De Boeck Université, Paris, (2001).
- [24] P. H. Walton; Beginning Group Theory for Chemistry, Workbooks in Chemistry, Oxford University Press, Oxford, (1998).
- [25] Prof. J.-C. Bünzli, Chimie de coordination, Chimie de coordination-2005/6 Ch.1
- [26] Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry (3e édition - IUPAC «vert») <http://www.iupac.org/web/ins/110-2-81>
- [27] Nomenclature of Inorganic Chemistry (IUPAC «rouge») http://old.iupac.org/publications/books/rbook/Red_Book_2005.pdf
- [28] « transition element [archive] », IUPAC, Compendium of Chemical Terminology (« Gold Book »), 2e éd. (1997). Version corrigée en ligne: (2006-).
- [29] David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, 2009, 90e éd., 2804 p., Relié (ISBN 978-1-420-09084-0)
- [30] R. prunet, D. Bourdinet D. PrévotEAU. Structure de la matière, Chimie inorganique. Sciences et technologies de laboratoire. Edition (1996).
- [31] F. Z. CHIBOUB FELLAH, thèse de doctorat des Universités de Toulouse et de Tlemcen, l'Université Paul Sabatier – Toulouse et l'Université Aboubaker Belkaid - Tlemcen – Algérie, 2008.
- [32] M. HAKIMI, A. NEZHADALI, A. NAEMI, E-Journal of Chemistry, Vol. 5, No.3, 2008, 551-556.
- [33] W. C. Vosburg, G. R. Cooper, J. Am. Chem. Soc., 63, 1941, 437.
- [34] Gode. F, Pehlivan. E, Journal of Hazardous Materials B119, 2005, 178-182.
- [35] I. Jullien, G. Gavend, Le cuir origine et fabrication, Centre technique du cuir, Lyon, 1980.
- [36] P. Atkins, L. Jone, Le bloc d : métaux de transition in: chimie : molécule, matière, métamorphose. 3eme édition, De Boeck Université, Paris, 1998.

- [37] A. Benhadji, mémoire de magister, UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES, Algérie, 2008.
- [38] S.Kumar, D.Nath Dath, P.V.Saxena, J.of Scientific and Industrial Reserch, 68, 2009,187.
- [39] A.Nishinaga, T. Yamada, H.Fujisawa, K.Ishizaki, J.Mol Catal. 1988, 48, 249-64.
- [40] H.Chakraborty, N.Paul, M.L.Rahman, Trans Met Chem. (Lond). 1994, 19, 524-526.
- [41] Y. Ma, Y. Fan, D.Y. Wang, Chem. Abstr. 2005, 143, 3996.
- [42] F. Z. Chiboub Fellah, thèse de doctorat ; Université de Tlemcen ; Algerie, 2008.
- [43] G. Leniec, S.M. Kaczmarek, J. Typek, B. Kołodziej, E. Grech, W. Schilf. Solid State Sciences. 2007, 9, 267-273
- [44] Grégory BOISIER; Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuses de l'environnement :applications aux couches d'anodisations colmatees, Thèse doctorat; (2008).
- [45] Shlin Kumar, Durga Nath Dar, P N Saxena; application of metal complexes of Schiff bases-A review Journal of Scientific & Industrial Research, vol 68, March 2009, pp.181-187.
- [46] Oudjedi Damerdji .Etude conductimétrique de complexes de chrome et de cuivre avec deux ligands à base de Schiff.2012
- [47] A.I. Popor, J .M.Lehn,in:G.A.Melson(Ed.), coordination chemistry of macrocyclic(, Plenumaez press,New fork,1985.
- [48] B. LE NEINDRE, Directeur de recherches au CNRS Laboratoire des interactions moléculaires et des hautes pressions Université Paris-Nord, Techniques de l'Ingénieur 2007.
- [49] M. Ashram, E.Al-Jaafreh, J InclPhenomMacrocyclChem, 2008, 62, 75–80.
- [50] G. H. Rounaghi, S. Tarahomi, M. Mohajeri, J InclPhenomMacrocyclChem, 2009, 63, 319–325.
- [51] S.Almi,R Benakcha and D Barkat ; Extraction Behavior of copper (II) with salicylidene aniline and salicylidene toluidine isomers in chloroform from sulfate medium , syntheses and reaction in inorganic , Metal-Organic , and Nano-Metal chemistry, (2016) 46,274-279
- [52] A. AIDI and D. BARKAT, Solvent extraction of copper (II) from sulfate medium with N-(2-hydroxybenzylidene)aniline, 2010, 4136–4144.

- [53] A. T. Mubarak, *J. Solution Chem.*, 2004, 33 (2), 149.
- [54] A. T. Mubarak, *J. Solution Chem.*, 2004, 33 (8), 104.
- [55] A. El-Dissouky, A. A. El-Bindary, A. Z. El-Sonbati, A. S. Hilali, *Spectrochim. Acta* A.2001, 57, 1163.
- [56] A. A. El-Bindary, A. Z. El-Sonbati, H. M. Kera, *Can. J.Chem.*1999, 77, 1305.
- [57] A. Z. El-Sonbati,A. A. El-Bindary, R. M. Ahmed, *Journal of Solution Chemistry*,2003,Vol. 32 No. 7.

ANNEXE

Annexe

Tab.01: Constante de Formation du Complexe CuL_1

N°	C_L/C_M	Λ ($\mu\text{s}/\text{cm}^2$)
01	0,1	150,5
02	0,2	145,1
03	0,3	140,8
04	0,4	142
05	0,5	145
06	0,7	144,3
07	0,8	143,3
08	0,9	142,5
09	1	141,8
10	0,1	150,5

Tab.02: Constante de Formation du Complexe CuL_2

N°	C_L/C_M	Λ ($\mu\text{s}/\text{cm}^2$)
01	0,1	208
02	0,2	202
03	0,3	193,2
04	0,4	188,7
05	0,5	185,7
06	0,6	184
07	0,7	183
08	0,9	180

Tab.03: Constante de Formation du Complexe CuL_3

N°	C_L/C_M	Λ ($\mu\text{s}/\text{cm}^2$)
01	0,1	206
02	0,3	203
03	0,5	202
04	1	200,5
05	1,2	200
06	1,7	199,7
07	2,2	198,8
08	0,1	206

Tab.04: Constante de Formation du Complexe NiL₁

N°	C _L /C _M	Λ (μs/cm ²)
01	0,1	210
02	0,2	201
03	0,4	180
04	0,6	177,2
05	0,7	175
06	0,8	175,1
07	0,9	174,7
08	1	174,8
09	1,1	175,1
10	1,2	175
11	1,3	175
12	1,4	171,8
13	1,5	171,7
14	1,6	172,7
15	1,7	171,1
16	1,8	171
17	1,9	171,2
18	2	170,8

Tab.05: Constante de Formation du Complexe NiL₂

N°	C _L /C _M	Λ (μs/cm ²)
01	0,1	208
02	0,3	202
03	0,5	197,4
04	0,9	196,1
05	1	194,5
06	1,1	193,8
07	1,7	191,2

Tab.06: Constante de Formation du Complexe CuL₃

N°	C _L /C _M	Λ (μs/cm ²)
01	0,2	208
02	0,3	209
03	0,4	210
04	0,7	211
05	1	210
06	1,3	208
07	1,5	207
08	1,7	206