

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
Ref :.....



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

**Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de
Doctorat en sciences : Chimie Industrielle
Option : Génie Chimique**

**Effet du substituant nitro sur l'extraction liquide-
liquide des métaux de transitions par la
N-(2-hydroxybenzylidène)aniline**

Présentée par :

Kouadria Yassine

Soutenue publiquement le : 22/10/2024

Devant le jury composé de :

| | | | |
|------------------------|------------|------------|----------------------|
| OMARI Mahmoud | Professeur | Président | Université de Biskra |
| BARKAT Djamel | Professeur | Rapporteur | Université de Biskra |
| BOUGUETTOUCHA Abdallah | Professeur | Examineur | Université de Sétif |
| CHEBLI Derradji | Professeur | Examineur | Université de Sétif |

A mes chers parents

A mes enfants

A toute ma famille

Remerciements

J'exprime ma profonde gratitude à monsieur **BARKAT Djamel**, professeur à l'université Mohamed Khider de Biskra de m'avoir encadré et accueilli dans son équipe du laboratoire de chimie moléculaire et environnement à l'université Mohamed Khider de Biskra, pour la liberté qu'il m'a laissée pour réaliser ce travail, pour les nombreux conseils qu'il m'a prodigués ainsi pour ces qualités humaines.

Je suis très honoré de la présence de monsieur **OMARI Mahmoud**, professeur et directeur du laboratoire de chimie moléculaire et environnement à l'université Mohamed Khider de Biskra, et je le remercie d'avoir bien voulu accepter de présider ce jury.

Mes sincères remerciements à monsieur **BOUGUETTOUCHA Abdallah**, professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie profondément monsieur **CHEBLI Derradji**, professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif, pour avoir accepté de juger ce travail et participer à ce jury de thèse.

Résumé

Résumé

Dans cette thèse, nous avons mis au point l'élaboration des ligands de type N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline. Ces derniers ont été complexés avec les ions métalliques tels que le Cu^{2+} , Co^{2+} et le Ni^{2+} . L'objectif est d'analyser comment le fragment nitro, ainsi que son emplacement en différentes positions par rapport à la fonction imine, influent sur l'efficacité de séparation des ions métalliques en milieu sulfate dans le chloroforme à une température de 25°C.

Les ligands produits ont été examinés à l'aide de la spectroscopie d'absorption UV, en utilisant des solvants ayant des polarités variées. Les observations ont révélé que N2HB2NA et N2HB4NA absorbent au-delà de 400 nm, tandis que N2HB3NA présente une absorption en deçà de 400 nm.

Une recherche a été entreprise pour examiner les réactivités acido-basiques dans deux systèmes distincts : l'un où les réactifs sont uniformément répartis (éthanol-eau) et l'autre où le système présente deux phases (chloroforme-eau), en utilisant une méthode de dosage pH-métrique. Les résultats obtenus ont permis d'établir les constantes d'acidité K_a pour chaque ligand.

La détermination structurale des complexes a été faite par différentes méthodes. Les géométries des complexes organométalliques dans la phase organique obtenus ont montré que chaque métal est lié à deux molécules d'agent complexant, donc sont de types CuL_2 , CoL_2 et NiL_2 . Les constantes d'extraction K_{ex} du Cu^{2+} , Co^{2+} et le Ni^{2+} ont permis d'établir l'ordre d'extraction croissant suivant:



Mots clés : ligands , fragment nitro, Comportement acido-basiques, la procédure de séparation, Cu^{2+} , Co^{2+} et le Ni^{2+} , Complexes organométallique.

Abstract

In this thesis, we have developed the synthesis of N-(2-hydroxybenzylidene)-nitroaniline ligands. These ligands have been complexed with metal ions such as Cu^{2+} , Co^{2+} , and Ni^{2+} . The objective is to analyze how the nitro fragment, as well as its position relative to the imine function, affect the efficiency of metal ion separation in a sulfate medium in chloroform at a temperature of 25°C.

The ligands generated were investigated through UV absorption spectroscopy using solvents of differing polarities. Results showed that N2HB2NA and N2HB4NA exhibited absorption beyond 400 nm, whereas N2HB3NA demonstrated absorption below 400 nm.

A study was conducted to investigate the acid-base behaviors in two distinct systems: one where the reactants are uniformly distributed (ethanol-water) and the other where the system exhibits two phases (chloroform-water), using a pH-metric titration method. The obtained results allowed for the determination of the acidity constants K_a for each ligand.

The structural determination of the complexes was performed using various methods. The geometries of the organometallic complexes in the organic phase obtained showed that each metal is bound to two molecules of complexing agent, thus they are of the types CuL_2 , CoL_2 , and NiL_2 . The extraction constants K_{ex} of Cu^{2+} , Co^{2+} , and Ni^{2+} allowed establishing the increasing order of extraction as follows:



Keywords: Ligands, nitro fragment, acid-base behavior, separation procedure, Cu^{2+} , Co^{2+} , and Ni^{2+} , organometallic complexes.

ملخص

في هذه الاطروحة ثلاث مأكبات لمشتقات قواعد شيف : (اورطو نترو انيلين N2HB2NA) ، (الميثا نترو انيلين N2HB3NA) و (البارا نترو انيلين N2HB4NA) قد صنعت و استعملت في فصل كل من النحاس الثنائي، الكوبالت الثنائي و النيكل الثنائي انطلاقا من طورين و طور واحد عند 25 درجة حرارة الغرفة و تبين اثر تغيير موضع النترو في حلقة الانلين على عملية الفصل . امتصاص هذه المركبات المصنعة للاشعة فوق البنفسجية في المذيبات مختلفة الأقطاب تم تحقيقها . مركبين و هما N2HB2NA و N2HB4NA تمتص في مجال اكبر تماما من 400 نانومتر بينما N2HB3NA تم الامتصاص في اقل من 400 نانومتر . سلوك (حمضية و قاعدية) المركبات السابقة في كل من النظام المتجانس و غير المتجانس قد درست . اعتمادا على النتائج المحصل عليها تم تحديد ثوابت الحموضة (K_a) لهذه القواعد و سمحت بترتيب أيها أكثر حموضة كما يلي :



صيغ المعقدات الناتجة هي من نوع CuL_2 ، CoL_2 و NiL_2 . مقادير الثوابت K_{ex} لاستخلاص النحاس (II)، الكوبالت (II) و النيكل (II) سمحت بترتيب قدرة الاستخلاص كالتالي :



كلمات البحث: اثر المستبدل ; المعقدات العضوية الفلزية; طريقة الفصل و الامتصاص ; سلوك (حمضية و قاعدية) ; استخلاص السائل- السائل; النحاس (II); الكوبالت (II); النيكل (II).

Sommaire



Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....02

Chapitre I

Etude bibliographique sur les agents complexant et la séparation des ions métalliques

| | |
|---|-----------|
| I.1- Les propriétés du cuivre, du cobalt et du nickel..... | 05 |
| I.1.1. Le cuivre..... | 05 |
| I.1.2 Le cobalt | 05 |
| I.1.3. Le nickel | 06 |
| I.1.4. Caractéristiques Physico-chimiques | 06 |
| I.2. Généralités sur la technique de séparation | 07 |
| I.2.1 Introduction..... | 07 |
| I.2.2 Principes fondamentaux de la technique de la séparation | 07 |
| I.2.3 Les facteurs à prendre en considération lors de la séparation | 08 |
| I.2.3.1 Coefficient de distribution: | 08 |
| I.2.3.2. Efficacité d'une extraction E: | 10 |
| I.2.3.3. Facteur de séparation α : | 10 |
| I.2.4 Fonctionnement de l'extraction..... | 11 |
| I. 2.4.1 Séparation par échange de cations : | 11 |
| I. 2.4.2 Séparation par chélation: | 11 |
| I. 2.4.3 Séparation par solvation:..... | 11 |
| I.2.4.4 Séparation par échange d'anions: | 12 |
| I. 2.5 Phénomène de synergie et antagonisme..... | 13 |
| I. 2.5.1 Définition..... | 13 |
| I. 2.5.2 Systèmes synergiques..... | 14 |
| I. 2.6 Les diluants et leur rôle..... | 15 |
| I.3 Eléments bibliographiques | 17 |
| I.3.1 Les principales catégories d'agents complexant..... | 17 |
| • Agents complexant acides: | 18 |
| • Agents complexant basiques: | 18 |
| • Agents complexant par solvation: | 18 |

| | |
|---|-----------|
| • Agents complexant par chélation: | 18 |
| I.3.2 Recherches bibliographiques concernant les méthodes de séparation des métaux..... | 19 |
| I.3.2.1 Molécules contenant de l'azote..... | 19 |
| • Séparation par des hydroxyoximes..... | 19 |
| • Séparation par des oximes..... | 21 |
| • Séparation par des pyrazolones..... | 22 |
| • Séparation par des hydroxy bases de Schiff..... | 24 |
| I.4 L'influence du fragment électroattracteur et électro-donneur | 30 |
| I.4.1 Les effets électroniques..... | 31 |
| • L'effet inductif : | 31 |
| • L'effet mésomère : | 31 |
| • La liaison hydrogène : | 32 |
| • L'influence sur l'acidité..... | 32 |
| I.4.2. Les effets stériques..... | 34 |
| • L'influence sur l'acidité : | 34 |

Chapitre II

Elaboration, description spatiale des ligands de type N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline

| | |
|--|----|
| II.1 Technique et appareillages utilisés: | 37 |
| II.2 Mode opératoire..... | 37 |
| II.2. 1 Synthèse de la N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée..... | 37 |
| II.2.2 Caractéristiques physiques..... | 39 |
| II.2.3 Spectroscopie infrarouge..... | 40 |
| II.2.4 Etude structurale et équilibre céto-énolique..... | 41 |
| II.2.4.1 Etude de l'effet du solvant | 49 |
| II.2.4.2 Effet de la position du substituant..... | 51 |

Chapitre III

Identification des sites acides et basiques dans les ligands de type

N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline

| | |
|--|-----------|
| III.1 Technique et appareillages utilisés: | 55 |
| III.1.1 dosage pH-métrique..... | 55 |
| III.1.1.1 Système contient des réactifs sont uniformément répartis | 55 |
| III.1.1.2 Système a deux phases | 55 |
| III.2 Discussion des résultats..... | 56 |
| III.2.1 La réactivité en milieu homogène..... | 56 |
| III.2.2 la réactivité en milieu à deux phases..... | 62 |

Chapitre IV

Analyse des mécanismes réactionnels lors de la séparation des

métaux par des ligands de type N₂HBNAs

| | |
|---|------------|
| IV.1 Partie expérimentale..... | 71 |
| IV.1.1 Produits et solutions..... | 71 |
| IV.1.2 Procédure d'extraction..... | 72 |
| IV.2. Discussion des résultats..... | 72 |
| IV. 2.1Effet du pH sur les mécanismes réactionnels..... | 72 |
| IV.2.2 Effet de la concentration du ligand sur les mécanismes réactionnels..... | 79 |
| IV.2.3 Taux d'extraction des ions métalliques..... | 88 |
| IV.2.4. Évaluation des trois agents complexant..... | 91 |
| IV.2.5 Etude comparative de séparation des ions métalliques. | 93 |
| Conclusion générale et perspective..... | 98 |
| Références bibliographiques..... | 101 |

Liste des figures et des tableaux

Liste des figures

Introduction générale

Figure 1 : Exemples de base de Schiff bidentate substituée.....02

Chapitre I

Figure 2 : Les isomères syn et anti d'une hydroxyoxime.....20

Figure 3 : Structure moléculaire d'un chélate métallique, (cuivre - l'acétylacétone)..... 21

Figure 4: Les formes syn et anti de l'oxime.....22

Figure 5 : Configuration des ligands employés dans l'extraction..... 26

Figure 6: La configuration chimique des complexes obtenus27

Figure 7: Structure de la N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée..... 30

Figure 8: Structure de salicylidène o-, m- et p-toluidine salicylidène.....30

Chapitre II

Figure 9 : Mécanisme réactionnel d'élaboration des ligands..... 37

Figure 10: Spectre IR du ligand N2HBA..... 41

Figure 11: Spectre IR du ligand N2HB2NA 41

Figure 12: Spectre IR du ligand N2HB3NA42

Figure 13: Spectre IR du ligand N2HB4NA42

Figure 14: Equilibre céto – énolique dans la N-(2-hydroxybenzylidène)aniline.....43

Figure 15 : Spectre UV de la N2HBA 45

Figure 16 : Spectre UV de la N2HB2NA46

Figure 17 : Spectre UV de la N2HB3NA46

Figure 18 : Spectre UV de la N2HB4NA47

Figure 19: Différence entre configurations de forme énol de la (N-salicylidène-2-aminopyridine) et de forme céto de la (N-salicylidène-2-chloroaniline).....48

Figure 20: Spectres UV des ligands dans le dioxane50

Figure 21: Spectres UV des ligands dans l'éthanol50

Figure 22: Spectre électronique de la N2HBNA dans dans le cyclohexane..... 51

Figure 23: La disposition spatiale des deux cycles dans la N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline.....53

Figure 24: La création de liaisons hydrogène dans la N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline.....53

Chapitre III

| | |
|--|----|
| Figure 25: Dosage pH-métrique de la N2HBA..... | 56 |
| Figure 26: Dosage pH-métrique de la N2HB2NA..... | 57 |
| Figure 27: Dosage pH-métrique de la N2HB3NA..... | 58 |
| Figure 28: Dosage pH-métrique de la N2HB4NA..... | 59 |
| Figure 29: Évaluation comparative de dosage des ligands protonés..... | 60 |
| Figure 30: Dosage pH-métrique de la N2HBA | 64 |
| Figure 31: Dosage pH-métrique de la N2HB2NA..... | 65 |
| Figure 32: Dosage pH-métrique de la N2HB3NA..... | 66 |
| Figure 33: Dosage pH-métrique de la N2HB4NA..... | 67 |
| Figure 34: Évaluation comparative de dosage des ligands dans [Eau (Na ₂ SO ₄ 0.33M) – chloroforme]..... | 68 |

Chapitre IV

| | |
|---|----|
| Figure 35: Séparation du Cu ⁺² par N2HB2NA..... | 74 |
| Figure 36: Séparation du Cu ⁺² par N2HB3NA..... | 74 |
| Figure 37: Séparation du Cu ⁺² par N2HB4NA..... | 75 |
| Figure 38: Séparation du Co ⁺² par N2HB2NA | 75 |
| Figure 39: Séparation du Co ⁺² par N2HB3NA | 76 |
| Figure 40: Séparation du Co ⁺² par N2HB4NA | 76 |
| Figure 41: Séparation du Ni ⁺² par N2HB2NA | 77 |
| Figure 42: Séparation du Ni ⁺² par N2HB3NA | 77 |
| Figure 43: Séparation du Ni ⁺² par N2HB4NA | 78 |
| Figure 44: Effet de la concentration du ligand (N2HB2NA) sur la séparation du Cu ⁺² | 79 |
| Figure 45: Effet de la concentration du ligand (N2HB3NA) sur la séparation du Cu ⁺² | 80 |
| Figure 46: Effet de la concentration du ligand (N2HB4NA) sur la séparation du Cu ⁺² | 80 |
| Figure 47: Effet de la concentration du ligand (N2HB2NA) sur la séparation du Co ⁺² | 81 |
| Figure 48: Effet de la concentration du ligand (N2HB3NA) sur la séparation du Co ⁺² | 81 |
| Figure 49: Effet de la concentration du ligand (N2HB4NA) sur la séparation du Co ⁺² | 82 |
| Figure 50: Effet de la concentration du ligand (N2HB2NA) sur la séparation du Ni ⁺² | 82 |
| Figure 51: Effet de la concentration du ligand (N2HB3NA) sur la séparation du Ni ⁺² | 83 |
| Figure 52: Effet de la concentration du ligand (N2HB4NA) sur la séparation du Ni ⁺² | 83 |

Liste des figures et des tableaux

| | |
|---|----|
| Figure 53: Spectre Infrarouge du complexe $[\text{Cu}(\text{N2HB2NA})_2]$ | 85 |
| Figure 54: Spectre Infrarouge du complexe $[\text{Co}(\text{N2HB2NA})_2]$ | 85 |
| Figure 55: Spectre Infrarouge du complexe $[\text{Ni}(\text{N2HB3NA})_2]$ | 86 |
| Figure 56: Géométries proposées du complexes $\text{ML}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (M = Cu, Co ou Ni)..... | 88 |
| Figure 57: Taux de séparation du Cu(II) en fonction du pH | 89 |
| Figure 58: Taux de séparation du Co(II) en fonction du pH | 90 |
| Figure 59: Taux de séparation du Ni(II) en fonction du pH | 90 |
| Figure 60: Évaluation comparative de l'extraction du Cu^{2+} | 92 |
| Figure 61: Évaluation comparative de l'extraction du Co^{2+} | 92 |
| Figure 62: Évaluation comparative de l'extraction du Ni^{2+} | 93 |
| Figure 63: Taux d'extraction des Cu^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} par N2HB2NA | 94 |
| Figure 64: Taux d'extraction des Cu^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} par N2HB3NA | 95 |
| Figure 65: Taux d'extraction des Cu^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} par N2HB4NA | 95 |

Liste des tableaux

Chapitre I

| | |
|---|----|
| Tableau 1: Principaux solvants utilisés dans les processus de séparation | 16 |
| Tableau 2: Les valeurs de $\log K_{\text{ex}}$ du zinc et du cadmium dans différents diluants..... | 23 |
| Tableau 3: pH de demi-extraction des cations métalliques..... | 24 |

Chapitre II

| | |
|--|----|
| Tableau 4: Les propriétés physiques des ligands de type N-(2 hydroxybenzylidène)aniline substituée..... | 39 |
| Tableau 5: Bandes de vibrations caractéristiques des ligands..... | 40 |
| Tableau 6 : Bandes principales des ligands dans le cyclohexane..... | 52 |

Chapitre III

| | |
|---|----|
| Tableau 7 : Les pKa des deux sites acides des ligands protonés..... | 61 |
| Tableau 8 : Les pK _A des ligands dans le (chloroforme-eau)..... | 69 |

Chapitre IV

| | |
|---|----|
| Tableau 9: Les différentes bandes caractéristiques des complexes CuL ₂ | 86 |
| Tableau 10: Les différentes bandes caractéristiques des complexes CoL ₂ | 86 |
| Tableau 11: Les différentes bandes caractéristiques des complexes NiL ₂ | 87 |
| Tableau 12: Valeurs des taux de séparation (E% _{ex}) des trois métaux par N2HBNA | 91 |
| Tableau 13: Valeurs (Log K _{ex}) d'extraction des métaux par N2HBNA de 0.02M..... | 93 |

Introduction générale



Depuis plusieurs années, la chimie des complexes suscite l'intérêt de beaucoup de chercheurs. La chimie de coordination fut découverte en 1893 par Alfred Werner. Elle s'accroît généralement sur les transformations des composés organiques à travers des métaux de transition.

En effet, le complexe organométallique est un assemblage poly-atomique formé d'un atome central (métallique), autour duquel des atomes, ions ou molécules sont liés par coordination [1]. Ces coordinats sont appelés ligands qui sont souvent des bases de Schiff.

Ces dernières sont nées des travaux d'Hugo en 1864, elles sont obtenues par condensation des cétones ou aldéhydes avec les amines primaires. L'étude des composés bases de Schiff (imines) a connu un essor considérable durant les trois dernières décennies, suite à la mise en évidence de leurs diverses applications dans plusieurs domaines d'une part et d'autre part à leurs activités pharmacologiques et biologiques.

En effet, le grand intérêt accordé à ces composés est lié principalement à leur procédé facile de préparation avec de bons rendements ainsi que leur pouvoir de coordination en solution ou à l'état solide [2].

Parmi les extractants envisagés, nous nous focalisons sur les ligands bidentés de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline, avec substitution dans la partie aniline (voir Figure 1). Leur synthèse aisée, leur stabilité et leur potentiel à agir comme des extractants efficaces sont des points d'intérêt majeurs.

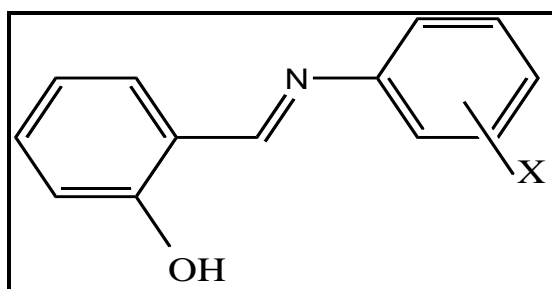


Figure 1 : Exemples de base de Schiff bidentate substituée.

Ce sont des ligands souvent utilisés dans la chimie de coordination du fait de leurs pouvoirs à stabiliser les métaux de transition et les éléments électrodonneurs. Ces ligands possèdent des groupes fonctionnels qui relient deux cycles, tel que le cycle de la molécule d'aniline substituée et le cycle de salicylaldéhyde. Cette configuration confère la capacité de former des composés chélatés avec les ions métalliques. Elles cèdent au métal central une paire d'électrons non liant, donc plus de stabilisation des complexes obtenues.

La procédure de récupération est un procédé permettant la séparation et la purification d'une ou plusieurs espèces chimiques. Elle repose initialement sur le transfert d'un soluté depuis une phase aqueuse (phase source) vers une phase organique non miscible. Ensuite, le soluté est transféré de la phase organique vers une deuxième phase aqueuse (phase réceptrice). Ce processus permet ainsi d'isoler les composés souhaités de la solution initiale.

En effet, l'extraction liquide-liquide a connu un développement majeur dans l'industrie nucléaire, notamment dans le retraitement des combustibles nucléaires pour la séparation et la récupération de l'uranium et du plutonium des produits de fission. Par la suite, cette approche a été élargie pour la récupération des cations métalliques [3].

Dans notre recherche, nous nous sommes concentrés spécifiquement sur la récupération des cations métalliques à savoir le Cu^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} en utilisant des ligands de type N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline. Notre objectif était de déterminer comment le changement de l'emplacement du fragment nitro influençait sur cette technique. Par conséquent, nous avons étudié les paramètres d'extraction les plus importants pour la récupération ces métaux en analysant les variations de pH et de concentration du ligand dans la phase organique.

Le présent manuscrit est divisé en quatre chapitres, outre une introduction et une conclusion générale.

D'abord le chapitre I est réservé à une étude bibliographiques sur les agents d'extractant et l'extraction des métaux en générale, dans laquelle nous donnerons une généralité sur les bases de Schiff, leurs complexes organométalliques, quelques métaux de transition, leurs propriétés physico-chimiques ainsi que leurs domaines d'applications.

Ensuite, le chapitre II concerne a élaboration, description spatiale des ligands de type N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline

Un troisième chapitre traite de l'identification des sites acides et basiques présents dans les ligands de type N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline.

Enfin, un quatrième chapitre a été réservé à l'analyse les mécanismes réactionnels lors de la séparation des ions métalliques par des ligands synthétisés, au cours duquel nous avons étudié de manière approfondie les résultats obtenus afin de préciser la configuration spatiale de complexe obtenu.

Nous terminons cette étude en présentant une synthèse globale récapitulant les résultats principaux et en abordant les perspectives futures.

Chapitre I

**Etude bibliographique sur
les agents complexant et la séparation des
ions métalliques.**

I.1- Les propriétés du cuivre, du cobalt et du nickel.

I.1.1-Le cuivre

Pendant des millénaires, le cuivre, un élément pur, a été trouvé, arborant une teinte rosée à pêche sur ses surfaces fraîchement exposées. Ce métal ductile se distingue par sa conductivité électrique et thermique exceptionnellement élevée, lui permettant une variété d'applications. De plus, il est utilisé comme matériau de construction et est présent dans de nombreux alliages. Les propriétés déterminantes, 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

Le cuivre est un élément du groupe IB avec l'or et l'argent. Les composés du cuivre existent dans différents états d'oxydation, principalement (Cu^{2+}), ce qui leur donne une teinte bleue ou verte caractéristique dans les minéraux qu'ils composent.

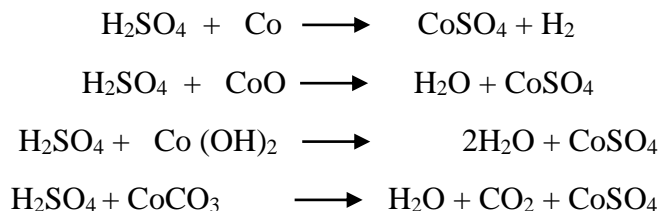
Le composé de formule ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$) est l'un des sels de cuivre les plus communément observés. Il se compose par un cation de cuivre (Cu^{2+}) associé à un anion de sulfate (SO_4^{2-}). Les formulations les plus répandues du sulfate de cuivre disponibles sur le marché sont soit hydratées, comme le pentahydraté ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$) avec une ou trois molécules d'eau, soit anhydre (CuSO_4).

I.1.2-Le cobalt

Georg Brandt a découvert le cobalt (Co) vers 1735, qui fait partie de la famille des métaux de transition. Il se caractérise par sa dureté, sa couleur grise et brillante, ainsi que son caractère ferromagnétique. À température ambiante, il ne montre aucune réaction avec l'eau ou l'air.

Le cobalt peut se trouver dans un état d'oxydation de +II (Co^{2+}), lequel est généralement perçu comme le plus stable. Le sulfate de cobalt est un composé inorganique ayant pour formule CoSO_4 , il s'agit du sel de cobalt bivalent de l'acide sulfurique. Les formes les plus couramment commercialisées de ce composé sont ses formes hydratées, telles que le heptahydraté ($\text{CoSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$) et le monohydraté ($\text{CoSO}_4, \text{H}_2\text{O}$).

Le composé de formule CoSO_4 Il est possible de le produire à partir de divers réactifs, comme le carbonate de cobalt, l'oxyde de cobalt (II), cobalt métallique (II) et l'hydroxyde de cobalt (II) [9-11]



I.1.3-Le nickel

Le nickel (Ni) est un métal blanc argenté, brillant, malléable, dur et ductile, découvert par Axel Fredrik Cronstedt en 1751. Il possède une résistance à la corrosion et est soluble dans les acides, à l'exception de l'acide nitrique (HNO_3), et ne réagit pas avec les alcalins. Ses propriétés mécaniques sont similaires à celles du fer, C'est pourquoi il est considéré comme un matériau essentiel dans l'élaboration de nombreux alliages, notamment les aciers contenant du nickel.

Dans son état naturel, le nickel se présente sous forme d'un mélange de cinq isotopes stables. ^{58}Ni (68.25%), ^{60}Ni (26.10%), ^{61}Ni (1.15%), ^{62}Ni (3.60%), ^{64}Ni (0.90%) et de 6 autres instables [9]

I.1.4- Caractéristiques Physico-chimiques [12]

| | | | |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Le noyau | Cu | Co | Ni |
| Numéro de charge | 29 | 27 | 28 |
| Masse molaire (g/mol) | 63,546 | 58,9332 | 58.71 |
| Masse volumique (g/ml) à 20 °C | 8,96 | 8,9 | 8,902 |
| T : de fusion °C | 1085.70 | 1497 | 1445 |
| T : d'ébullition °C | 2562 | 2927 | 2732 |
| Distribution électronique | $[\text{Ar}] 3d^9 4s^2$ | $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ | $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ |
| La conductivité (S/m) | $59,6 \cdot 10^6$ | $17,2 \cdot 10^6$ | $14,3 \cdot 10^6$ |
| Conductivité thermique à 0-100 °C W/ (m.k) | 401 | 100 | 90.7 |

I.2 Généralités sur la technique d'extraction

I.2.1 Introduction

La technique d'extraction liquide-liquide (ELL), également connue sous le nom d'extraction par solvant, est une méthode couramment utilisée en chimie pour séparer et purifier les composés d'un mélange liquide. Cette technique repose sur la différence de solubilité des composés dans deux phases liquides non miscibles, généralement de l'eau et un solvant organique. L'agent d'extractant réagit avec le soluté grâce à des groupes fonctionnels appropriés [13]. Habituellement, le système (ELL) comprend :

- Une solution aqueuse des ions métalliques peut se présenter sous forme des ions libres soit des cations ou bien des anions ou de complexes, qu'ils soient chargés ou neutres, en fonction de la nature et de la composition de la phase aqueuse.
- Une phase organique, désignée couramment comme solvant, contenant un ou plusieurs agents d'extractants.

L'action de déplacer l'espèce de la phase aqueuse vers la deuxième est désignée sous le terme d'extraction, tandis que l'opération inverse est appelée désextraction.

Lorsque les réactifs et les conditions opératoires dans les systèmes d'ELL sont correctement sélectionnés, de très petites variations dans les propriétés de deux substrats peuvent entraîner des variations significatives dans leurs séparations [14].

I.2.2 Principes fondamentaux de la technique de séparation

Le concept de la technique de l'extraction consiste à rendre un sel ou un acide minéral soluble dans un solvant organique en le liant à un composé qui présente un groupement hydrophile et des radicaux hydrophobes.

La complexation se produit à l'interface entre les deux liquides en contact. À cette interface, on observe une concentration élevée d'agents d'extractants dont les groupements hydrophiles sont immergés dans la phase aqueuse. Cela génère une interface fortement polarisée qui attire les espèces (cations + anions) des sels ou des acides depuis la phase aqueuse [15].

L'extraction repose sur la répartition du soluté métallique M entre deux phases distinctes, aqueuse et organique, qui ne peuvent pas être combinées. Le potentiel chimique du soluté dans la phase organique augmente lors de ce transfert, tandis que le potentiel de la phase aqueuse diminue.

Lorsque deux phases sont en équilibre et que le potentiel chimique d'une molécule est égal dans les deux phases, cela signifie que les activités relatives de cette molécule sont proportionnelles, ce qui se traduit approximativement par une proportionnalité des concentrations de cette entité d'atomes dans les deux phases [16].

I.2.3 Les facteurs à prendre en considération lors de la séparation

I.2.3.1 Coefficient de distribution:

Quand une solution aqueuse contenant un soluté A est mise en contact avec un solvant liquide organique, le soluté se répartit des deux phases. Pendant ce transfert, la concentration chimique du soluté diminue dans la phase aqueuse et augmente dans la phase organique.

Par définition :

$$\mu_{A \text{ aq}} = \mu_{A \text{ aq}}^{\circ} + R. T. \log (a_{A \text{ aq}}) \quad (1)$$

$$\mu_{A \text{ org}} = \mu_{A \text{ org}}^{\circ} + R. T. \log (a_{A \text{ org}}) \quad (2)$$

Les notations $\mu_{A \text{ aq}}^{\circ}$ et $\mu_{A \text{ org}}^{\circ}$ représentent chacun le potentiel standard en phase aqueuse et le potentiel standard en phase organique, respectivement. Quant à a_A , elle désigne l'activité du soluté A.

À un état d'équilibre, si les deux potentiels du soluté A sont identiques ;

$$\mu_{A \text{ aq}} = \mu_{A \text{ org}} \quad (3)$$

D'où

$$\mu_{A \text{ aq}}^{\circ} + R. T. \log (a_{A \text{ aq}}) = \mu_{A \text{ org}}^{\circ} + R. T. \log (a_{A \text{ org}}) \quad (4)$$

Donc, conduit à la formulation : $\frac{a_{A \text{ org}}}{a_{A \text{ aq}}} = e^{-\left(\frac{\Delta\mu^{\circ}}{RT}\right)} = R = \text{Cte}$ (5)

La constante thermodynamique R est déterminante pour définir l'équilibre.

Les activités sont associées aux valeurs de $C_{A \text{ aq}}$ et $C_{A \text{ org}}$ du soluté A dans les phases par des équations de la forme $a_A = \gamma_A \cdot C_A$ où γ_A représente le facteur d'activité du substrat (A).

La constante d'équilibre peut donc être exprimée comme suit :

$$R = \frac{\gamma_{A \text{ org}}}{\gamma_{A \text{ aq}}} \cdot \frac{C_{A \text{ org}}}{C_{A \text{ aq}}} \quad (6)$$

Le coefficient de distribution D, aussi connu sous le nom de coefficient de partage, est défini par la relation suivante :

$$D = \frac{C_{A \text{ org}}}{C_{A \text{ aq}}} \quad (7)$$

Si D est mesuré dans les conditions d'équilibre, alors R peut être exprimé comme suit :

$$R = D \cdot \frac{\gamma_{A \text{ org}}}{\gamma_{A \text{ aq}}} \quad (8)$$

À de faibles concentrations, le facteur d'activité tend vers 1, ce qui implique :

$$\frac{\gamma_{A \text{ org}}}{\gamma_{A \text{ aq}}} \approx 1 \quad (9)$$

Ce qui signifie :

$$R = D \quad (10)$$

La dernière formule, qui lie les deux grandeurs R et D, est valide uniquement lorsque la présence qu'un seul soluté.

1.2.3.2 Efficacité d'une extraction E:

L'expression qui représente la fraction molaire f du soluté éliminé est la suivante :

$$f = \frac{C_{A \text{ org}} \cdot V_{\text{org}}}{C_{A \text{ org}} \cdot V_{\text{org}} + C_{A \text{ aq}} \cdot V_{\text{aq}}} \quad (11)$$

Où V_{org} et V_{aq} représentent les volumes de la phase organique et de la phase aqueuse.

Le "taux d'extraction" $E\% = f \times 100$ est également un paramètre fréquemment utilisé dans les analyses des mécanismes réactionnels pendant les processus de séparation. En introduisant le coefficient de distribution dans cette expression, on peut écrire :

$$E\% = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}}} \times 100 \quad (12)$$

Si les deux volumes sont égaux, alors la relation se simplifie à

$$E\% = \frac{D}{D + 1} \times 100 \quad (13)$$

I.1.3.3 Facteur de séparation α :

Le facteur de séparation, souvent désigné par le symbole α (alpha), est un paramètre utilisé pour évaluer l'efficacité de la séparation des solutés lors d'une technique d'extraction. Alors dans un système d'extraction, lorsqu'on effectue la séparation de deux solutés A_1 et A_2 , le facteur de séparation est défini comme suit :

$$\alpha_{A_1/A_2} = \frac{D_{A_1}}{D_{A_2}} \quad (14)$$

Ce paramètre reflète la capacité du système à récupérer les deux solutés. La sélectivité devient notable lorsque la valeur de α (alpha) s'éloigne considérablement de 1 [9].

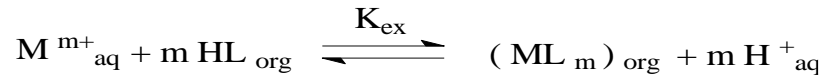
I. 2.4 Fonctionnement de la séparation

Le passage d'un soluté ionique d'une phase à l'autre se produit par le biais d'un mécanisme réactionnel s'effectue entre le soluté et l'agent complexant utilisé dans la technique de séparation. Selon les caractéristiques chimiques de ces agents et du mécanisme réactionnel en jeu, on distingue quatre types de séparation:

- la séparation par échange de cations,
- la séparation par chélation,
- la séparation par échange d'anions,
- la séparation par solvatation.

I.2.4.1 Séparation par échange de cations :

L'opération de séparation se fait à l'aide d'agents d'extraction, des acides organiques, caractérisés par la présence d'un groupe échangeur de proton ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, etc.....). La séparation d'un cation métallique M^{m+} par un agent d'élimination acide HL est décrite par l'équilibre :



Ainsi :

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{ML}_m]_{\text{org}} [\text{H}^+]_{\text{aq}}^m}{[\text{M}^{m+}]_{\text{aq}} [\text{HL}]_{\text{org}}^m} \quad (15)$$

D'où :

$$\log D = \log K_{\text{ex}} + m \log [\text{HL}]_{\text{org}} + m \text{pH} \quad (16)$$

I. 2.4.2 Séparation par chélation:

Dans le processus de séparation par chélation, l'agent complexant joue généralement un double rôle en agissant, comme une substance liquide permette de dissoudre et d'amener les réactifs en contact, et un autre échangeur de cations. Il comporte un groupe fonctionnel ou un site acide faible ($-\text{OH}$ ou $-\text{SH}$) ainsi qu'un groupe donneur (les atomes qui possèdent une densité électronique comme l'azote) capable de former une liaison avec le métal, ce qui permet l'extraction du métal sous forme de chélate métallique.

I. 2.4.3 Séparation par solvation:

Dans ce type, les agents complexant utilisés dans ce processus contiennent des groupes donneurs (S, N, O) sans proton labile. Grâce à ces sites, ces agents peuvent remplacer en partie ou totalement les molécules d'hydratation du cation et former des complexes avec le métal.

La récupération du cation métallique $\text{M}^{\text{S}+}$ par solvation a partir d'un système aqueux contenant l'anion minéral A^- ainsi que le agent de complexant L est exprimé par le bilan :



Et :

$$K_{\text{ex}} = \frac{[ML_m A_s]_{\text{org}}}{[M^{S+}]_{\text{aq}} [A^{-}]_{\text{aq}}^s [L]_{\text{org}}^m} \quad (17)$$

Notons que :

$$D = \frac{[ML_m A_s]_{\text{org}}}{[M^{S+}]_{\text{aq}}} \quad (18)$$

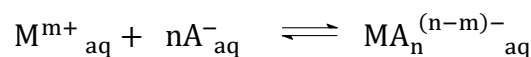
En effectuant un calcul mathématique simple, on peut obtenir l'expression de logarithme de D :

$$\log D = \log K_{\text{ex}} + s \log [A^{-}]_{\text{aq}} + m \log [L]_{\text{org}} \quad (19)$$

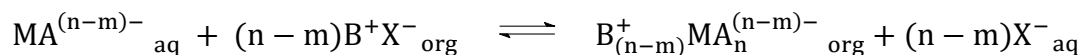
Selon la relation (19), le coefficient D augmente lorsque les deux quantités de molaire de ligand (L) et la quantité de molaire du (A^{-}) dans l'autre phase aqueuse augmentent. Donc Y a-t-il une relation de proportionnalité directe entre log D et les quantités du ligand et l'anion minéral.

I. 2.4.4 Séparation par échange d'anions

Des plusieurs milieux aqueux spécifiques, les anions et les cations métalliques ont la capacité de se présenter sous la forme de complexes anioniques.



La séparation des anions métallates implique l'association avec des cations organiques [phosphonium (R_4P^{+}), arsonium (R_4As^{+}) ...] sont accompagnés par avec un anion minéral X^{-} . L'équilibre du mécanisme réactionnel nécessite un échange d'anions afin de maintenir l'électroneutralité des phases impliquées.



Et :

$$K_{ex} = \frac{[B_{(n-m)}^+ MA_n^{(n-m)-}]_{org} [X^-]_{aq}^{(n-m)}}{[MA_n^{(n-m)-}]_{aq} [B^+ X^-]_{org}^{(n-m)}} \quad (20)$$

Toujours par simple calcul mathématique, on trouve :

$$\log D = \log K_{ex} - (n - m) \log [X^-]_{aq} + (n - m) \log [B^+ X^-]_{org} \quad (21)$$

Selon la dernière formule, une augmentation de la quantité de molaire du cation (B^+ , X^-) et une diminution de la quantité de l'anion X^- dans l'autre phase améliorent la valeur de $\log D$.

I. 2.5 Phénomène de synergie et antagonisme

I. 2.5.1 Définition

La définition du phénomène de synergie en extraction liquide-liquide est donnée par M. Taube [17]. La synergie est l'augmentation du coefficient de distribution d'un métal par utilisation d'un mélange de deux extractants. L'effet inverse est appelé synergie négative ou antagonisme. On quantifie le phénomène en déterminant le coefficient de synergie S :

$$S = \text{Log} \frac{D_{1+2}}{D_1 + D_2} \quad (22)$$

$S > 0$ synergie positive

$S < 0$ synergie négative

$S = 0$ pas d'effet

D_1 : coefficient de distribution obtenue avec l'extractant 1.

D_2 : coefficient de distribution obtenue avec l'extractant 2.

D_{1+2} : coefficient de distribution obtenue avec le mélange 1+2.

I. 2.5.2 Systèmes synergiques

T.V. Healy [18] établit la classification suivante pour tous les systèmes de synergie par association de deux ligands :

- Ligand échangeur de cations / Ligand neutre
- Ligand échangeur de cations / Ligand échangeur d'anion

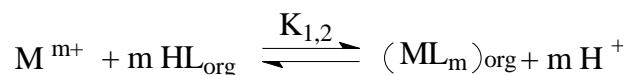
- Ligand échangeur d'anions / Ligand solvatant
- Deux Ligands échangeurs de cations
- Deux Ligands neutres
- Deux Ligands échangeurs d'anions.

Le mélange d'un extractant acide (HL), chélatant ou non et d'un extractant solvatant (S), constitue le système synergique le plus étudié et le mieux connu dans la littérature.

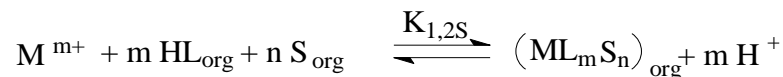
En effet, ce système répond à plusieurs critères proposés par N. Irving [19], permettant de prévoir la synergie:

- Un extractant acide est capable de neutraliser la charge du cation métallique;
- Le second extractant se substitue aux molécules d'eau de coordination du complexe métallique neutre, le rendant ainsi plus lipophile;
- Ce deuxième extractant est coordonné moins fortement que le premier;
- La coordination du métal est favorable;
- La configuration géométrique des agents complexant n'engendre aucune contrainte stérique susceptible de perturber le processus de séparation.

La procédure de séparation d'un métal dans un tel système est expliquée par les équilibres suivants :

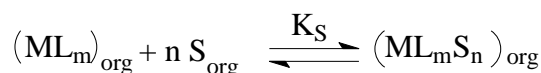


(Équilibre de séparation du métal M par un agent complexant HL seul)



(Équilibre de séparation du métal M par deux agents complexant HL+S)

De ces deux équilibres découle l'équilibre synergique suivant:



I.2.6 Les diluants et leur rôle

En général, on utilise des solvants, également appelés diluants, pour dissoudre et diluer les agents complexant. La dilution permet de régler la concentration de ces extractants au niveau optimal pour obtenir un bon rendement et une sélectivité accrue lors des extractions. Cependant, les solvants sélectionnés doivent avoir une inertie chimique élevée, être peu inflammables et posséder des caractéristiques physiques favorisant l'écoulement des liquides et la séparation des émulsions.

Les caractéristiques physico-chimiques les plus recherchées d'un solvant, qui favorisent la formation d'une phase organique continue qui ne peut pas être mélangée à la phase aqueuse, Il est possible de citer:

- une densité diffère de celle la phase aqueuse,
- une faible viscosité
- une tension interfaciale avec l'eau est élevée à un point tel qu'elle facilite efficacement la décantation.
- une faible volatilité
- un point éclair élevé.

Certains solvants peuvent être toxiques pour les humains ou l'environnement. Il est important de prendre en compte la toxicité lors du choix d'un solvant, en particulier dans les applications où le contact direct avec la peau ou l'inhalation est possible.

Les solvants les plus fréquemment utilisés incluent généralement les hydrocarbures aliphatiques, les aromatiques et les solvants chlorés. Le choix est souvent guidé par des considérations économiques et techniques. [20].

En fonction de leur interaction spécifique avec le soluté, Les solvants peuvent être classés comme suit :

- Solvants protiques (hydrogène mobile): les solvants protiques, qui sont généralement polaires, sont essentiels dans de nombreuses réactions chimiques et dans les processus de purification. Parmi les solvants protiques les plus courants, on trouve l'eau, divers alcools comme le méthanol, l'éthanol et le propanol, ainsi que des composés tels que l'ammoniac et des acides comme l'acide acétique.

- Solvants aprotiques dipolaires : sont des fluides organiques qui présentent à la fois des propriétés polaires et apolaires, mais qui ne contiennent pas d'ions hydrogène facilement échangeables. Des exemples courants de ces solvants comprennent l'acétonitrile, le diméthylsulfoxyde (DMSO), la diméthylformamide (DMF) et la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP).

- Solvants aprotiques apolaires : Ce sont des solvants organiques qui ne possèdent pas de groupes fonctionnels permettant la formation de liaisons hydrogène. De plus, ils sont non polaires, ce qui signifie qu'ils ne possèdent pas de dipôle permanent significatif. Des exemples de ces solvants aprotiques apolaires comprennent le benzène, le toluène, l'éther diéthylique (aussi connu sous le nom d'éthoxyéthane), le dichlorométhane (CH_2Cl_2) et le tétrachlorure de carbone (CCl_4).

Ces catégorisations ne sont pas strictes, et de nombreuses autres ont été suggérées.

En outre, la composition chimique du soluté joue également un rôle important. Par exemple, un acide gras comme l'acide stéarique présente à la fois des caractéristiques polaires (avec le groupement carboxylique) et apolaires (avec sa longue chaîne hydrocarbonée).

Quand les charges (électrons-noyaux) au sein d'une molécule ne sont pas localisées au même emplacement, la molécule présente un moment électrique, également appelé moment dipolaire (μ). Ce dernier caractérise en quelque sorte l'énergie de liaison, notamment celle des forces de Van der Waals.

Le constant diélectrique (ϵ) est un facteur très important pour la polarisabilité des molécules, ce qui influence l'affinité entre les solvants.

Le tableau 1 présente les solvants principaux généralement employés dans les procédés de séparation des cations.

Tableau 1: Principaux diluants utilisés dans les processus de séparation [21,22].

| Diluant | Solubilité dans l'eau à 25°C % | ϵ à 25 °C Constante diélectrique | μ (Debye) Moment dipolaire |
|--------------------------|--------------------------------|--|-----------------------------------|
| Tétrachlorure de carbone | 0.077 | 2.24 | 0 |
| <i>n</i> -Hexane | 0.001 | 1.9 | 0.089 |
| Benzène | 0,18 | 2.3 | 0 |
| Toluène | 0.052 | 2.4 | 0.29 |
| Chloroforme | 1.15 | 4.89 | 0.815(20°C) |
| Dichlorométhane | 1.290 | 8.91 | 1.1 |
| Ethylbenzène | 0.015 | 2.39 | 0.39 |
| <i>c</i> -Hexane | 0 | 2.02 | 0.0057 |

I.3 Éléments bibliographiques

La méthode de séparation liquide-liquide implique l'isolation des éléments d'une solution en les transférant sélectivement dans une autre solution qui ne se mélange pas avec la première.

Depuis les années 1940, l'extraction liquide-liquide a connu une expansion remarquable, offrant des possibilités industrielles cruciales comme la récupération, purification des solutions concentrées, et la concentration des métaux. C'est un aspect fondamental à considérer, à la fois pour maximiser la valeur des éléments extraits et pour assurer la préservation de l'environnement.

I.3.1 Les principales catégories d'agents complexant

Il y a diverses manières de classifier les agents utilisés dans la complexation, mais le plus crucial repose sur leur mode d'action dans le processus de séparation des éléments. Les agents les plus familiers peuvent être regroupés de la manière suivante : [23-32]:

- **Agents complexant acides**

Les agents complexant acides sont des composés chimiques qui ont la capacité de créer des complexes durables en se liant aux ions métalliques. Typiquement dérivés d'acides organiques, comme l'acide citrique, l'acide oxalique et l'acide tartrique, ou des acides phosphoriques, ils jouent un rôle essentiel dans la formation de ces liaisons chimiques stables. Les acides phosphiniques, comme l'acide di(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinique, les acides phosphoniques, tels que l'acide mono (2-éthylhexyl)phosphonique sont également des exemples d'agents extractants.

- **Agents complexant basiques:**

Les agents complexants basiques sont des substances chimiques qui forment des complexes stables avec les ions métalliques en solution, généralement en fournissant des atomes ou des groupes d'atomes capables de coordonner avec le métal. Parmi les agents complexants basiques couramment utilisés :

- 1- Les amines : Les amines sont des composés organiques contenant un groupe fonctionnel $-NH_2$. Ils peuvent former des complexes avec les métaux en fournissant des paires d'électrons libres sur l'atome d'azote.
- 2- Les ions hydroxyle ($-OH$) : ont la capacité d'agir en tant que ligands, formant des complexes avec les métaux en offrant une paire d'électrons pour la formation de liaisons.
- 3- Les ions cyanure (CN^-) : sont familiers pour leur capacité à créer des liaisons stables avec de multiples métaux, généralement engendrant des complexes qui sont fréquemment considérés comme extrêmement toxiques.

- **Agents complexant par solvation:**

Les agents qui forment des complexes par solvation sont fréquemment employés dans divers domaines de la chimie, notamment en chimie analytique, en chimie des métaux de transition et en chimie inorganique, afin de séparer, d'identifier et de mesurer les ions métalliques présents dans les solutions. Parmi ces agents, on trouve des exemples tels que les éthers couronnes, les amines à multiples fonctions et les alcènes à plusieurs atomes donneurs.

- **Agents complexant par chélation:**

Les agents de chélation sont fréquemment employés dans divers domaines, comme le traitement des eaux usées pour retirer les métaux lourds, ou dans les processus industriels de purification des métaux. Parmi les exemples courants de ces agents, on trouve les aminopolycarboxylates comme l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), les dithiocarbamates et les phénanthrolines.

Tout comme pour la classification des systèmes d'extraction, celle des agents d'extraction reste incomplète, car il existe toujours des agents spéciaux qui ne correspondent à aucune des catégories les plus générales définies.

Les agents extractants se distinguent non seulement par leurs modes d'action dans la séparation, mais également selon d'autres critères qui démarquent les meilleurs d'entre eux et justifient leur utilisation à grande échelle dans l'industrie. Ces caractéristiques incluent:

- Solubilité très limitée au cours de distribution de l'autre phase.
- Stabilité chimique adéquate pour une réutilisation sur plusieurs cycles de séparation.
- Grande capacité d'élimination des cations métalliques.
- Facilité de réextraction
- Non inflammable, non volatil et non toxique

I.3.2 Recherches bibliographiques concernant les méthodes de séparation des métaux.

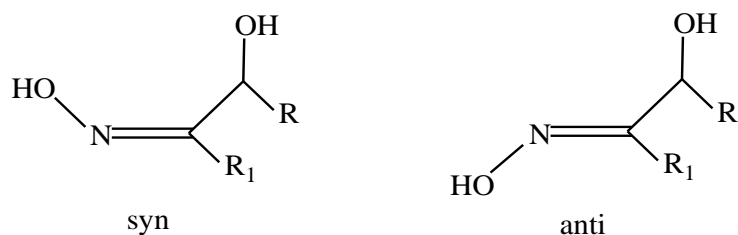
Plusieurs molécules ont la capacité de séparer le cuivre(II). Ce processus peut être réalisé par liaison ionique, solvation ou chélation. Ces méthodes ne s'excluent pas mutuellement et peuvent fonctionner en parallèle. Ainsi, il est courant qu'un agent d'extraction agisse comme un agent chélateur et comme un diluant dans le même processus. Dans tous les cas, les agents extractants se distinguent par le type de groupes attachés au métal.

I.3.2.1 Molécules contenant de l'azote

Lorsque la réaction de complexation avec l'ion métallique se fait par la création d'une liaison N-métal, le ligand complexant agit généralement comme solvant. Cela est dû au fait que les systèmes azotés ont généralement un pK_a relativement élevé. Cependant, la présence des atomes donneurs dans la molécule, tels que l'oxygène ou le soufre, peuvent également établir une liaison avec le métal. Parmi ces molécules, on retrouve principalement les hydroxy bases de Schiff, les hydroxyoximes et les pyrazoles.

- **Séparation par des hydroxyoximes**

Les hydroxyoximes sont caractérisées par la présence combinée de groupes oximiques et alcooliques, leur permettant ainsi d'agir à la fois comme chélatants (formation de liaison O-métal) et solvants (formation de liaisons N-métal et O-métal). En raison de leur configuration, les hydroxyoximes peuvent former des agrégats dans des diluants souvent peu polaires. Elles peuvent se présenter sous forme de deux isomères, syn et anti.



Avec $R_1 < R$ et R_1 ou R (Il s'agit d'un groupe hydroxyle).

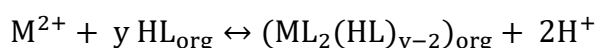
Figure 2 : Les isomères (anti et syn) d'une hydroxyoxime.

T. Sato et ses collaborateurs [33], ont examiné la séparation du Ni^{2+} dans une solution de HCl contenant des cations de Cu^{2+} et Co^{2+} en utilisant la 5-8-diéthyl-7-hydroxydodécane-6-oxime (LIX 63) dans du kérosène. Pour les trois métaux, l'efficacité de séparation est optimale à un pH d'environ 5. Les cations Cu^{2+} est séparé de manière plus efficace que les cations de Ni^{2+} , qui est lui-même mieux séparé que les cations du Co^{2+} . Le coefficient de partage des ions Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} augmente avec l'augmentation de la quantité de molaire utilisée de HCl, jusqu'à des limites de 4 à 5 mol.L⁻¹. Ceci indique que la quantité de molaire d'ions chlorure est un paramètre influent sur le rendement de la séparation dans un milieu fortement acide.

C. Parija et ses collaborateurs [34-35], ont démontré que dans un milieu de sulfate d'ammonium (à une concentration de 23,6 kg/m³), le nickel(II) (à une concentration de 20,5 kg.m⁻³) peut être extrait à l'aide de la LIX 84-I (à 40 % en volume) dans du kérosène, à des pH neutres ou basiques ($\text{pH}_{1/2}=7,3$). Le complexe formé n'est pas très stable, ce qui facilite sa désextraction. Cette dernière est réalisée à l'aide d'une solution d'acide sulfurique d'une concentration supérieure à 100 kg/m³.

K. Tait Brian [36], a examiné dans le toluène la séparation de métaux (dans une concentration de 0,02 mol/L) tels que Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} en présence de ($2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$), utilisant la N-phénylhydroxamique (0,25 mol/L). Leur étude a révélé que seul les cations du Cu^{2+} est séparé à pH ($\text{pH}_{1/2} = 2,3$). Les autres cations sont séparés à $\text{pH}_{1/2}$ qui est égaux ou supérieurs à 5. Concernant, pour le Ni^{2+} , le $\text{pH}_{1/2}$ est de 5,5.

Le mécanisme réactionnel de l'opération de séparation peut être décrit par la réaction générale suivante:



Ces chercheurs ont identifié la géométrie de complexe organométallique extrait pour chaque métal. Ils ont observé des composés de stoechiométrie ML_2 pour le manganèse, le cobalt, le zinc et le cadmium, ainsi que des complexes de stoechiométrie $ML_2(HL)$ pour le nickel et le cuivre.

D'autres chercheurs [37], ont également identifié les complexes suivants lors de la séparation des mêmes cations avec de l'acide N-phénylhydroxamique : CuL_2 , CoL_2 et $NiL_2(HL)$.

Lorsque le cuivre est extrait avec l'acétylacétone (HA), les deux atomes d'oxygène de l'agent complexant se lient au métal pour créer un chélate (voir figure 2). Dans cette situation, le mécanisme réactionnel est décrit comme étant similaire à celui d'un échange de cations.

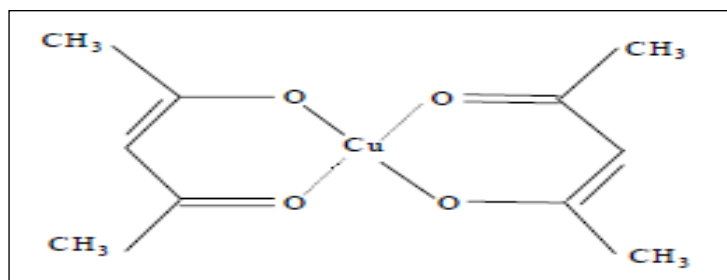


Figure 3 : Structure moléculaire d'un chélate métallique, (cuivre - l'acétylacétone).
[38].

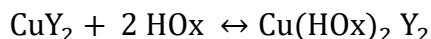
- **Séparation par des oximes**

Les oximes sont des molécules organiques qui contiennent le groupe fonctionnel $-C=N-OH$. Ils peuvent être utilisés pour la séparation de certains composés organiques, en particulier dans le cadre de la chimie analytique et de la purification des substances. Similairement aux hydroxyoximes, Les oximes peuvent exister sous deux formes isomériques : les formes syn et anti (voir figure 3).



Figure 4: Les formes anti et syn de l'oxime.

K. Inoue et ses collaborateurs [39], ont examiné la séparation de divers métaux, notamment les cations Cu^{2+} , dans des milieux chlorurés ou bromurés à l'aide d'un ligand complexant tel que la 2-éthylhexanal oxime (EHO). Ce dernier permet de récupérer le métal dans un acide de quantité molaire bien déterminé (0,2 mol/L). Toutefois, la vitesse de cette réaction est très lente, nécessitant entre 2 et 6 heures pour atteindre l'état final.



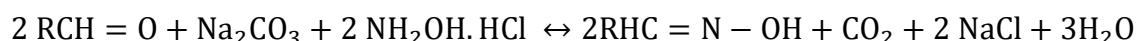
Où $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$

On note que, (HOx) désigne l'oxime.

En milieu fortement acide, il est également possible d'éliminer le nickel, mais dans une moindre proportion. De plus, une concentration en acide supérieure à 1,5 mol/L est requise. La séparation des ions de Cu^{2+} et du Ni^{2+} est donc possible, car à une concentration d'acide de 1,5 mol.L⁻¹, le taux de séparation du Cu^{2+} est de 50 %, tandis que celui du Ni^{2+} est de 0 %.

L'accroissement de l'acidité entraîne une élévation de la concentration des ions halogénés, favorisant ainsi le processus de séparation. Cependant, pour des concentrations d'acide très élevées, le taux de séparation diminue considérablement, indépendamment du métal. Les chercheurs expliquent ce phénomène par la présence de composés non extractibles tels que CuCl_3^- et CuCl_4^{2-} .

Cependant, une diminution aussi significative suggère plutôt une dégradation de l'agent complexant due à une acidité excessive ($[\text{H}^+] > 8 \text{ mol/L}$). Ce phénomène a été observé par L.D. Redden et ses collaborateurs [40] où la molécule de 2-éthylhexanal oxime utilisée comme un agent complexant. Dans des conditions de forte acidité, la molécule extractante, se dégrade, produisant l'aldéhyde correspondant, $\text{RHC}=\text{O}$. Toutefois, l'aldéhyde subit un mécanisme réactionnel selon l'équation suivante, permettant ainsi la régénération de l'oxime dégradée :



- **Séparation par des pyrazolones**

D. Barkat et ses collaborateurs [41,42], ont examiné la séparation des métaux de transition comme le cadmium(II) et le zinc(II) en milieu sulfate à l'aide de 1-phényl-3-méthyl-4-

benzoylpyrazol-5-one (HPMBP), en variant la quantité de molaire du ligand complexant, le type de diluant et sa quantité de molaire correspond a les cations dans la phase aqueuse.

Les constantes de séparation sont répertoriées (tableau 2)

Tableau 2: Les valeurs de $\log K_{ex}$ du Cd et du Zn dans différents diluants [43].

| Diluant | Chloroforme | MIBK | Toluène |
|---------|-------------|-------|---------|
| Cd | -9.06 | -6.11 | -9.01 |
| Zn | -6.17 | -3.76 | -6.11 |
| | | | -6.19 |

W. Mickler et ses collaborateurs [44], ont étudié la récupération de métaux tels que le nickel(II) à l'aide d'une molécule organique connue sous le nom de 4-acyl-5-pyrazolone.

M.C. Ogwuegbu et ses collaborateurs [45], ont étudié la récupération du Fe (III), Ni(II), et le Cu(II) (à une concentration de 0,02 M) par un agent complexant 1-phényl-3-méthyl-4-(p-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone (HNPz) à une concentration de 0,02 M, dans un système à deux phases (20% d'alcool benzylique et 80% de chloroforme).

La manipulation se déroule dans une cellule agitée pendant une période d'une heure. Les valeurs de pH des demi-séparations obtenues sont présentées.

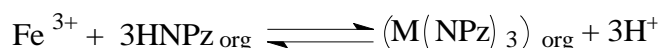
Tableau 3: pH de demi-séparation des métaux divalents.

| | Fe(III) | Ni(II) | Cu(II) | Co(II) |
|-------------------|---------|--------|--------|--------|
| pH _{1/2} | 1.8 | 3.1 | 1.9 | 4.0 |

Le mécanisme réactionnel:



Concernant le fer(III) on a:

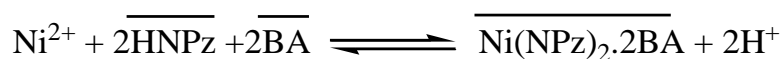


Le composé qui contient du nickel présente une couleur jaune, celui du cobalt est orange, celui du cuivre est vert-gris et le composé qui contient du fer est un couleur rouge-

bordeaux. Ces teintes sont souvent indicatives à l'existence de molécules d'eau dans les composés obtenus.

Les métaux précédents sont extraits de manière quantitative par HNpz, indépendamment du solvant employé : chloroforme, benzène ou éthylacétate. En revanche, la séparation du nickel dans ces diluants est limitée, même après le passage de large de temps. Par exemple, lorsque le solvant du chloroforme est utilisé seul, moins de 40% du nickel est récupéré lors de la séparation. Toutefois, en combinant du chloroforme (80%) avec de l'alcool benzylique (20%), il est possible d'extraire la totalité du nickel. De cette manière, la présence d'alcool benzylique induit un effet synergique, ce qui améliore le rendement de l'opération de la séparation.

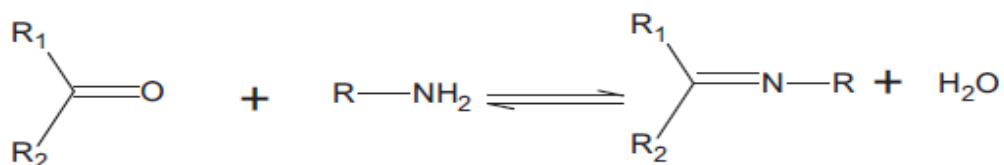
Le mécanisme de cette réaction :



avec BA désigne Alcool benzylique

- **Séparation par des ligands de type hydroxy bases de Schiff**

Les bases de Schiff sont des ligands largement exploités en chimie de coordination, du fait de la simplicité de leur préparation et la diversité de leurs applications. Elles forment des complexes stables avec la majorité des métaux de transition. Les ligands à bases de Schiff sont des composés ayant toujours un doublet libre d'électrons porté par l'atome d'azote qui lui confère un caractère nucléophile très fort, il permet d'attaquer facilement les centres actifs de faible densité électronique. Les premières réactions d'élaborations de ce type de composés (imine) ont été réalisées en 1864 par Schiff [46], qui a donné à ces composés leur nom (base de Schiff). La synthèse des bases de Schiff est réalisée généralement en milieu alcoolique et souvent au reflux. Dans le cas des bases de Schiff aliphatiques, la réaction se produit en milieu acide comme catalyseur. On obtient ces composés en condensant une amine primaire avec un aldéhyde ou une cétone selon le schéma réactionnel ci-dessous.



Selon ce mécanisme, il est observé que l'élimination de l'eau est essentielle pour favoriser l'établissement de la fonction iminique. Pour ce faire, l'éthanol absolu est utilisé comme solvant, formant un mélange azéotropique avec l'eau, ce qui favorise le déplacement de l'équilibre vers la formation de la fonction iminique. Cette opération est appelée autocatalyse [47].

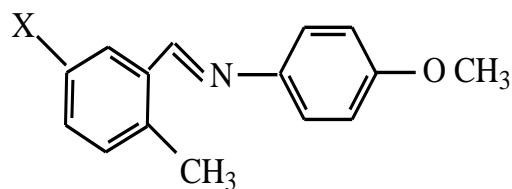
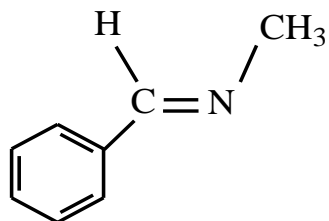
Au cours des récentes années, de diverses recherches ont été entreprises concernant la séparation des cations dans un milieu à deux phases en utilisant des bases de Schiff simples ou relativement complexes. Ces ligands et leurs complexes constituent une classe significative de chélateurs en chimie de coordination. Ces composés ont toujours été d'une grande importance dans divers domaines de la chimie, et des efforts considérables ont été déployés pour standardiser les méthodes de synthèse permettant d'obtenir ces ligands [48].

Les opérations de récupérations des métaux par les bases de Schiff et leurs dérivés a été examinée dans le but de comprendre l'influence d'un fragment sur les rendements de ces opérations. Un substituant, qui constitue une petite partie d'une molécule et est de moindre importance, influence les caractéristiques de la molécule de manière quantitative, mais ne modifie pas son caractère chimique général, celui-ci étant toujours régulé par le centre réactionnel [49].

Ces ligands sont des composés qui présentent invariablement un doublet d'électrons de valence non liante qui n'est pas impliqué dans une liaison covalente localisé dans l'atome d'azote, leur conférant ainsi un caractère nucléophile très marqué. Cela facilite leur réaction avec les sites actifs qui ont une faible densité électronique, tels les ions des métaux de transition comme le zinc, le cuivre, le cadmium, le nickel, le cobalt, [50]

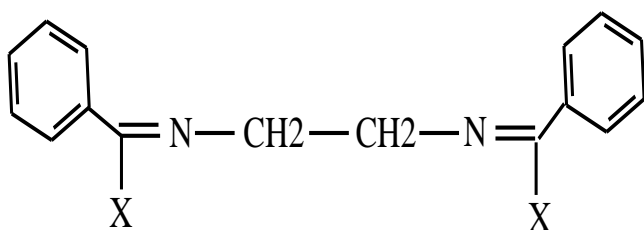
Les ligands des bases de schiff sont catégorisés en fonction du nombre de sites de liaison qu'elles possèdent. Ainsi, on distingue les mono-, bi-, tri-, tétra-, pentadentates et polydentates. Nous exposons ci-dessous quelques structures de bases de Schiff utilisées dans la technique de séparation de divers métaux :

Monodentates



X = Br, Cl

Bidentates



X = CH₃ , X = H

Tridentates

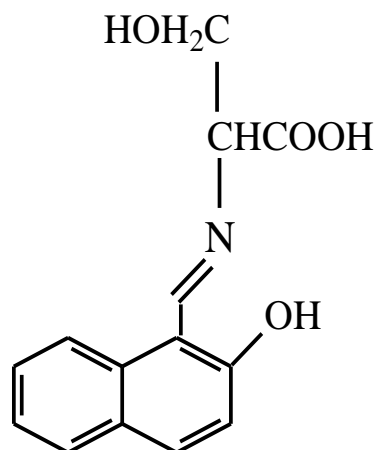
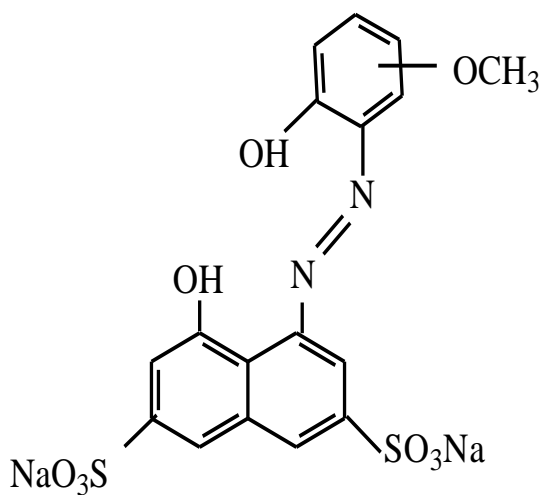


Figure 5: Configuration des ligands employés dans l'extraction [51].

S.Ershad et ses collaborateurs [51], ont examiné la réactivité électrochimique des complexes de type base de Schiff-Co(II) comprenant le groupement donneur N_2SO . Leur étude a été menée dans divers milieux non aqueux, tels que le mélange de solvants aprotiques acétonitrile (AN) et dichlorométhane-diméthylsulfoxyde (CH_2Cl_2 -DMSO), sur des électrodes solides (Pt, Au et GC), en utilisant le perchlorate de tétrabutylammonium comme électrolyte de support. Ils ont réussi à synthétiser et à caractériser trois complexes avec des ligands de Schiff asymétriques tétradentates, à savoir $Co(pytaOMe)$, $Co(pytaBr)$ et $Co(pytaNO_2)$. Ces composés ont révélé un ou deux pics d'oxydation quasi réversibles. De plus, ils ont déterminé les coefficients de transfert de charge (α) et les coefficients de diffusion (D) de ces composés dans différents solvants, tout en évaluant l'effet de la vitesse de balayage et de la constante diélectrique du solvant sur le comportement redox des composés.

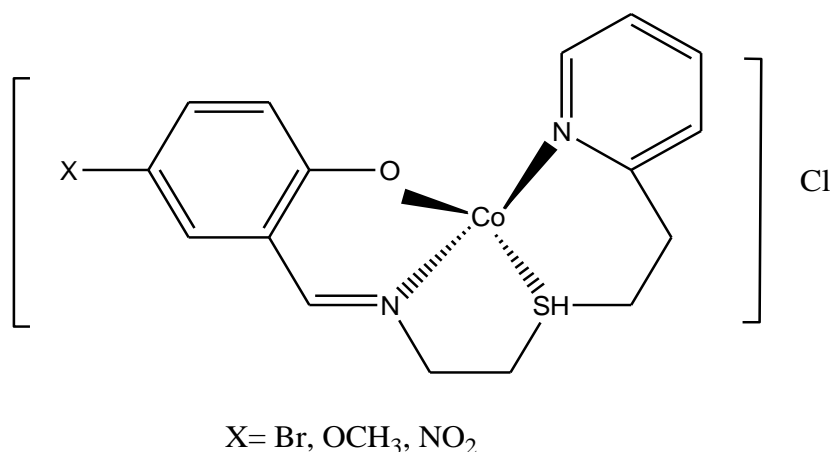


Figure 6 : La configuration chimique des complexes obtenus.

Les ligands synthétisés à partir de salicyaldéhyde et de l'aniline ont la capacité de créer des complexes avec les métaux à savoir, Ni(II) et Cu(II) dans des proportions variables en fonction de la concentration de ligand utilisé [52].

De nouveaux complexes impliquant le chloro-salicylidène-aniline et le Co(II) ainsi que le Cu(II) ont été synthétisés et évalués pour leur activité antibactérienne contre plusieurs souches bactériennes [53].

Les ligands substitués par le bis-phénol ont été employés pour la récupération des ions Mn^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} dans le nitrobenzène [54].

L'utilisation d'une di-base de Schiff de type acide sulfonamide comme extracteur chélatant pour l'extraction liquide-liquide de métaux divalents tels que $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ dans le chloroforme a été examinée [55].

Les ligands de type N,N' -bis(2-quinolylméthylidène)-1,2-diiminoéthane et N,N' -bis(2-pyridylméthylidène)-1,3-diimino-2,2-diméthylpropane ont été employés pour éliminations des métaux divalents $Pb(II)$, $Cd(II)$, $Zn(II)$ et $Cu(II)$. L'impact structural de ces molécules sur la séparation a également été étudié. Les résultats obtenus ont montré un excellent pouvoir de séparation pour le cuivre(II) par rapport aux autres espèces [56].

L'éliminations de espèces métalliques avec la N,N' -bis(2-hydroxyphénylméthyl)- N,N' -bis(2-pyridylméthyl)-1,2-éthanediamine et ses dérivés a été examinée [57].

Les ligands de type N,N' -bis(2-pyridylméthylidène)-1,2-diiminoéthane et ses analogues ont été employés pour la récupération d'espèces métalliques[58].

Les ligands neutre a été employés pour réaliser la technique de séparation des cations métalliques dans des diluants polaires et apolaires [59].

Les ligands de type sulfonamide ont été utilisés pour la récupération des cations métalliques dans des diluants polaires et apolaires [60].

La récupération des espèces métalliques par une di-base de Schiff dérivée de la 1,2-cyclohexanediamine et de l'O-phénylènediamine a été réalisée [61].

Deux types de ligands à cycle unique ont été employés par le procédé de séparation pour extraire des métaux de transition a savoir, le Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} et de Cu^{2+} dans le nitrobenzène, l'une avec un substituant thiophène et l'autre avec un substituant phénolique [62].

La complexation par point de trouble en utilisant le ligand chélatant bidenté, N -salicylidèneaniline, pour séparer le cuivre (II), en présence du surfactant non ionique Lutensol A7N. La méthode repose sur la formation d'un complexe organique de cuivre (II) soluble dans la phase micellaire du surfactant non ionique. Après formation, le complexe est extrait dans la

phase contenant une concentration élevée de surfactant, à une température dépassant le point de trouble [63].

J. Aggett et ses coll [64], ont investigué l'élimination du cuivre(II) à l'aide d'un ligand complexant comme le bis(salicylaldéhyde)-o-phénylènediimine, dans un milieu sulfuré, en observant les variations de pH et en tenant compte de la nature du solvant utilisé .

M. Masateru et ses coll [65], ont réalisé l'opération de la séparation du cuivre (II) en utilisant l'acide benzoïque substitué en trois positions de méthyle. Leur objectif était de déterminer l'effet de l'emplacement de groupes méthyle (qui sont des donneurs) sur l'opération de séparation du cuivre dans 1-octanol à une température de 25°C.

La technique d'extraction pour le cuivre(II) dans un milieu sulfaté a été effectuée par D. Barkat et ses coll [66]. Cette étude est basée sur l'actions des ensembles des agents complexants de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline pendant l'obtention du Cu(II) et basée sur l'influence du pH, de la quantité de l'agent complexant et du type de solvant.

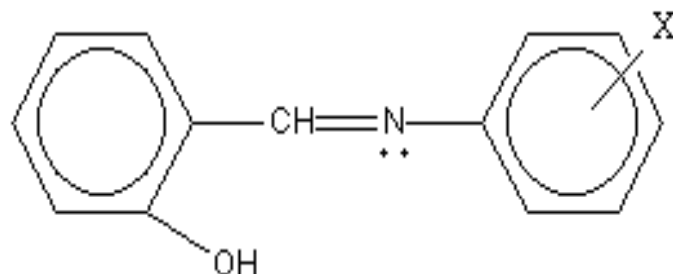
Le processus de séparation du cuivre (II) par de nouvelles molécules extractantes, à savoir les hydroxy bases de Schiff, a été étudiée en fonction de la force ionique, quantité de l'agent extractant et du pH. La géométrie des composés organométalliques obtenus est de type $CuL_2(HL)$, et les constantes d'extraction varient en fonction de l'emplacement du fragment sur la partie aniline [67].

Y. Boukraa et ses coll [68], ont également étudié le processus de la récupération du nickel (II) du cuivre (II), du cobalt (II) par des ligands de type salicylidèneaniline dans différents diluants. Ils ont déterminé les différentes stœchiométries des complexes organométalliques extraits en utilisant la méthode d'analyse des tangentes des fonctions linéaires. Le principal mécanisme d'action de la salicylidèneaniline lors de la séparation des métaux est l'échange cationique.

La procédure de complexation par des ligands de type N-(2- hydroxybenzylidene)aniline à été effectué en fonction du nature du diluant, la température, quantité du ligand et en fonction du pH [69].

Nous avons été incités à sélectionner N-(2-hydroxybenzylidène)aniline comme agent d'extractants potentiel en raison de plusieurs éléments, parmi lesquels

- Leur processus d'élaboration relativement simple ainsi que leur stabilité,
- Leur capacité de créer des complexes stables avec les ions métalliques, facilitant ainsi une extraction efficace et une récupération ultérieure des métaux.



X= H, Cl, Br, C₂H₅

figure 7 : Structure de N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée.

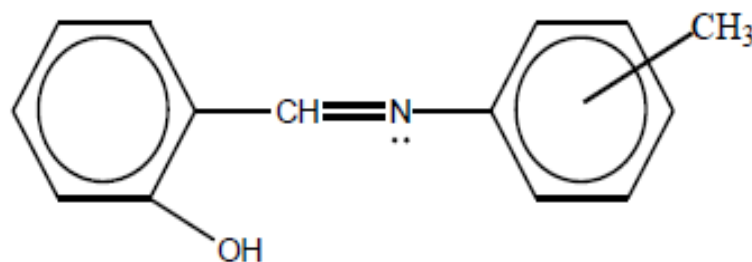


Figure 8: Structure de
salicylidène o-, m- et p-toluidine salicylidène.

Les domaines d'applications des complexes bases de Schiff ne sont pas limités aux travaux en laboratoire; en fait, il s'est étendu à l'échelle industrielle, englobant des domaines tels que la biologie, la pharmacologie, la catalyse et le magnétisme. Cela en fait l'une des technologies innovantes les plus exploitées dans le domaine de la recherche. Dans la synthèse chimique, les bases de Schiff sont utilisées comme intermédiaires dans différentes réactions, tandis que leurs complexes métalliques agissent en tant que catalyseurs pour des processus tels que l'oxydation, la réduction, l'époxydation, l'hydrolyse et les réactions électrophiles.

I.4 Effet du fragment électroattracteur et électro-donneur

Selon une étude menée par O.Exner et T.M.Krygowski [70], il est possible de donner une définition du terme « substituant ou un fragment ». Les deux définitions suivantes sont avancées par ces auteurs :

- Un fragment représente une fraction d'une entité des atomes pouvant être incorporée via une réaction chimique élémentaire, prenant la place d'un d'hydrogène spécifique.
- Un fragment est une petite portion d'une entité qui modifie quantitativement ses propriétés sans altérer sa nature chimique générale, laquelle demeure régulée par le centre réactionnel.

En se basant sur les définitions précédentes, un fragment en chimie désigne une entité ou un groupe d'atomes capable de remplacer un autre entité ou groupe d'atomes à l'intérieur d'une molécule. Ce terme est souvent utilisé dans les discussions en chimie organique. Les fragments introduits peuvent modifier les caractéristiques d'une molécule, influençant ainsi sa réactivité, sa stabilité et d'autres propriétés.

Il est largement accepté que l'effet d'un fragment résulte d'une combinaison de divers facteurs. En général, on classe les effets de substitution en deux catégories principales : les effets électroniques et les effets stériques.

I.4.1 Les effets électroniques

L'influence de ces actions peut varier en intensité, et les changements qu'ils induisent sur un centre réactif dépendent de leur mécanisme d'action et du type d'électrons (σ ou π) qu'ils influencent. De manière générale, l'impact d'une action est plus marqué lorsque le groupe responsable est situé à proximité immédiate du centre concerné. Ainsi, la proximité joue un rôle crucial, et les interactions résultant de liaisons sont plus prononcées que celles impliquant des distances plus importantes [71].

a. L'effet inductif :

Lorsque deux atomes A et B, de différente électronégativité, forment une liaison, les électrons ont tendance à se déplacer vers l'atome qui possède une densité électronique plus élevée, entraînant une augmentation de la polarité de la liaison. En conséquence, les deux atomes A et B acquièrent une charge partielle, créant ainsi un moment dipolaire électrique. Ce

phénomène de polarisation de la liaison et ses effets sont connus sous le nom d'effet inductif [71]. Dans les effets inductifs, on distingue les effets donneurs (+I), où un atome ou un groupe d'atomes cède des électrons, et les effets attracteurs (-I).

b. L'effet mésomère :

Selon l'IUPAC, l'effet mésomère correspond à l'influence exercée (sur les constantes de réaction, etc.) par un fragment, du fait du chevauchement des orbitales p ou π du fragment avec celles du reste de l'entité moléculaire [71]. Ce phénomène est également connu sous le nom d'effet de résonance.

L'effet mésomère, qui ne concerne que les électrons relativement mobiles, présente une intensité et une influence bien plus marquées que l'effet inductif. Toutefois, étant donné que la formation d'une liaison p nécessite également une liaison s, l'effet mésomère se superpose à l'effet inductif. Lorsque les deux effets sont de même signe, ils se renforcent mutuellement ; en revanche, si les signes sont opposés, c'est généralement l'effet mésomère qui prédomine et impose son influence dans presque tous les cas [72].

c. La liaison hydrogène :

La liaison hydrogène exerce une influence significative sur les caractéristiques des composés organiques, telles que leur capacité de réagir, notamment en ce qui concerne leur acidité. La liaison intermoléculaire la plus forte se produit lorsqu'une entité contient un atome d'hydrogène lié à un atome X extrêmement électronégatif en interaction avec un autre atome Y possédant un doublet électronique non liant.

- **L'influence sur l'acidité [72] :**

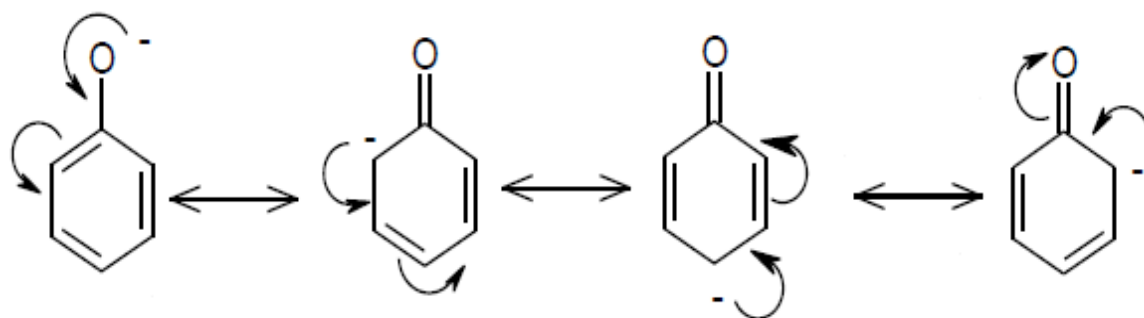
En analysant de manière plus approfondie le groupe hydroxyle, notamment la liaison O-H, nous observons que lorsque cette liaison possède une densité électronique élevée, sa rupture est difficile, ce qui se traduit par un pKa élevé. En revanche, si la liaison est pauvre en électrons, sa rupture est facilitée, entraînant ainsi un pKa plus bas.

Comment modifier la quantité d'électrons dans une liaison? Pour modifier la richesse en électrons d'une liaison, il suffit d'ajouter des fragments électrodonneurs ou électroattracteurs à proximité. Par exemple, Un fragment électroattracteur tel que le groupe NO₂ diminuera la

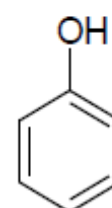
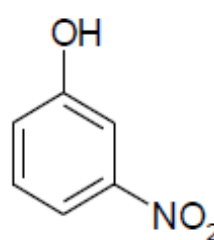
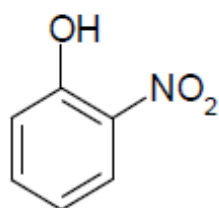
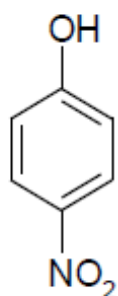
quantité d'électrons dans la liaison O-H, Cela facilite ainsi sa rupture. À l'inverse, Le Méthyle, un fragment électrodonneur, aura l'effet contraire.

Pour évaluer la résistance d'une liaison O-H, on se réfère à la base conjuguée. Si l'atome d'oxygène possède une densité électronique élevée, la base conjuguée sera plus stable. Une base plus stable conduit à un pKa plus élevé. Le phénol, avec un pKa de 9.92, est utilisé comme référence dans ce contexte.

En outre, La polarité négative de l'ion phénolate est répartie de manière à présenter des charges formelles négatives aux positions ortho et para.



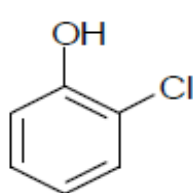
Si en plaçant un groupement attracteur d'électrons à ces positions, la charge négative sera encore plus étendue, ce qui augmentera la stabilité de la base conjuguée et donc renforcera l'acidité, entraînant ainsi un pKa encore plus faible.



$$pK_a = 7.15 < pK_a = 7.24 < pK_a = 8.29 < pK_a = 9.93$$

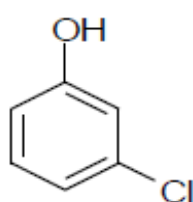
En analysant la situation de manière similaire mais en substituant le groupement nitro (qui agit par mésomérie) par un fragment inductif attracteur tel que le chlore, on observe des conclusions similaires. Cependant, il est important de souligner que l'effet inductif diminue à mesure que le nombre de carbones entre le substituant et la charge négative augmente. Par

conséquent, la position para n'est plus privilégiée pour conférer au phénol sa plus grande acidité.



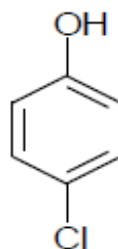
pka = 8.57

<



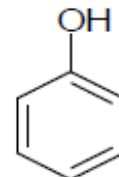
pka = 9.13

<



pka = 9.42

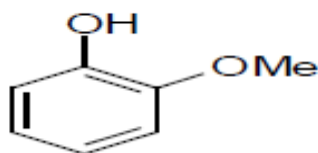
<



pka = 9.93

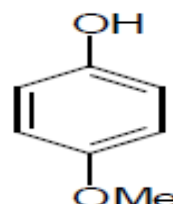
Par ailleurs, il est important de noter que :

- L'effet mésomère est plus prononcé que l'effet inductif, ce qui entraîne une variation de pKa entre un groupe attracteur inductif et un groupe attracteur par mésomérie.
- Les fragments électrodonneurs, tels que le groupe méthoxy (OMe), entraînent des valeurs de pKa plus élevées que celle du phénol.



pka = 9.93

<



pka = 10.20

I.4.2. Les effets stériques

Ces sont intrinsèquement liés directement à la géométrie moléculaire. Ils résultent de l'encombrement spatial induit par des fragments volumineux ou des contraintes angulaires lorsque les angles adoptés par la structure moléculaire diffèrent considérablement des valeurs normales associées à l'état d'hybridation des atomes. En général, les effets stériques sont moins significatifs que les effets électroniques, classés dans l'ordre décroissant d'importance : effet mésomère, inductif et liaison d'hydrogène.

- **L'influence sur l'acidité**

Des groupes fonctionnels importants existent dans les structures chimiques des molécules, peuvent entraver ou empêcher l'accès d'un réactif externe à un site de la molécule, le rendant ainsi inactif. Par exemple, dans le cas des amines tertiaires où l'azote est lié à trois groupes volumineux (comme l'isopropyle), leur basicité est réduite car le proton a du mal à accéder aux électrons non liant de l'azote. Les pKa pour ces molécules sont les suivantes : la triisopropylamine = 9,32 et est égale 9.81 pour la triméthylamine.

En raison de leur grande importance, l'impact des fragments donneurs ou attracteurs d'électrons sur l'acidité des bases de Schiff a fait l'objet de recherches approfondies [73-75] Kilic et al [76], ont réalisé des études sur l'acidité des salicylidènes d'aniline, constatant que l'intensification de l'acidité varie en fonction de la nature et de la localisation du fragment. Leurs conclusions concordent avec les observations faites pour la benzylidène-o-hydroxyaniline, les différentes substitutions dans la salicylidènes d'aniline, ainsi que la 2-hydroxy-1-naphtalidèneaniline [74].

Chapitre II

**Elaboration, description spatiale des
ligands de type
N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline**

La réaction entre l'aniline et l'aniline substituée en trois positions par un groupe nitro avec l'aldéhyde salicylique nous a permis de synthétiser plusieurs ligands de type N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline. L'objectif est d'explorer l'impact du substituant nitro et de sa emplacement par rapport à la fonction imine sur la structure, l'acidité et la capacité d'extraction ou la coordination avec les ions métalliques.

II.1 Technique et appareillages utilisés:

Les matériels avec lesquels nous avons utilisé durant nos travaux au laboratoire sont listés cidessous.

- les points de fusion de nos ligands ont été évalués à l'aide d'un instrument de point de fusion Buchi Melting Point B-540.
- les spectres IR ont été enregistrés sous forme de pastilles spectrophotomètre SHIMADZU FTIR-8400S entre 400 – 4000 cm^{-1} .
- Les bandes IR comprises entre 400 et 4 000 cm^{-1} ont été mesurées sous forme de pastilles de KBr à laide du spectrophotomètre SHIMADZU FTIR-8400S.
- Les spectres UV de nos ligands ont été mesurés en utilisant un spectrophotomètre SHIMADZU UV mini 1240 dans du chloroforme, à l'aide de cuves en quartz d'une épaisseur de 1 cm. Les mesures ont été effectuées sur une région de longueurs d'onde allant de 500 à 200 nm, de concentration 10^{-4} M.

II.2 Mode opératoire

II.2.1 Elaboration de la N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline

Le mécanisme de la réaction de synthèse est le suivant :

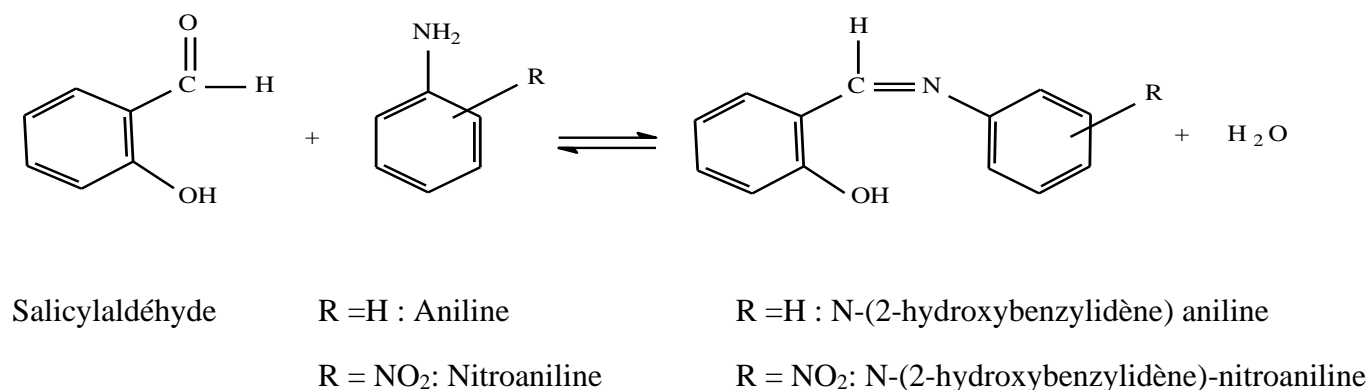
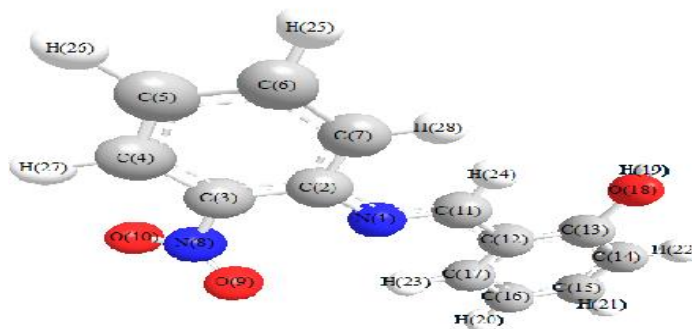


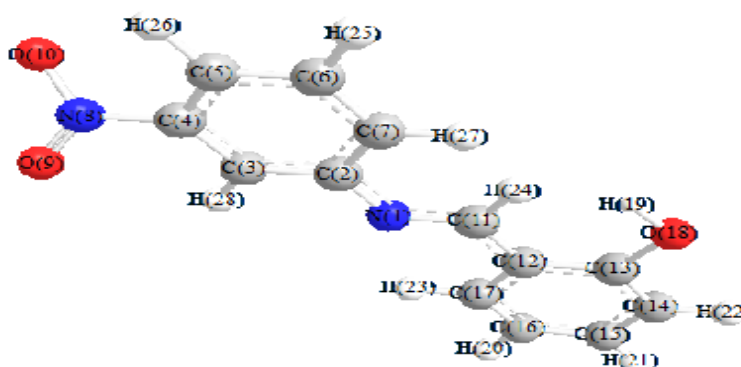
Figure 9 : Mécanisme réactionnel d'élaboration des ligands.

La synthèse des bases de Schiff est réalisée généralement en milieu alcoolique et souvent au reflux. Dans le cas des bases de Schiff aliphatiques, la réaction se produit en milieu acide comme catalyseur. Les bases de Schiff ont été fabriquées selon la méthode suivante [77]. Selon le mécanisme d'élaboration, des quantités équimolaires des réactifs sont dissoutes dans le moins d'éthanol pur possible, le mélange est ensuite porté à reflux et agité pendant environ deux heures. Après refroidissement à température ambiante, le mélange est concentré par évaporation du solvant. Le solide résultant est filtré puis cristallisé deux fois dans le minimum d'éthanol pur. Ensuite, il est placé dans un dessiccateur contenant du chlorure de calcium pendant une journée.

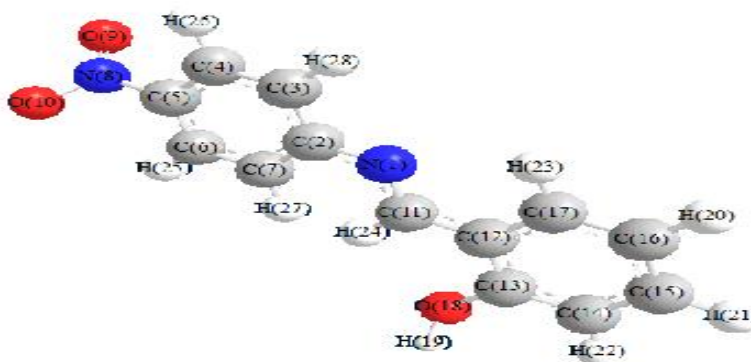
Nous notons que la couleur de chaque ligand varie en fonction de la position du groupe nitro dans la partie aniline. Les schémas ci-dessous, présentent les images des composés.



N2HB2NA



N2HB3NA



N2HB4NA

II.2.2 Caractéristiques physiques

Tous les ligands ont été obtenus avec des rendements assez satisfaisants, allant de 55 à 80 %. Les températures de fusion ainsi que les quantités de produits correspondent généralement à celles publiées pour certaines ligands telles que la N-(2-hydroxybenzylidène)aniline non substituée [78].

Tableau 4: Propriétés physiques des ligands synthétisés.

| ligands | Taux de synthèse | Apparence et coloration | T° de fusion (C°) |
|---------|------------------|-------------------------|-------------------|
| N2HBA | 80 | Cristaux jaunes | 50 |
| N2HB2NA | 62 | Poudre orange | 53 [63] 65[67] |
| N2HB3NA | 66 | Paillettes jaunâtres | 119 |
| N2HB4NA | 75 | Paillettes jaune-orange | 146 |

II.2.3 Spectroscopie infrarouge

Des méthodes analytiques classiques telles que la spectroscopie infrarouge ont été utilisées pour identifier les structures de nos composés. Les résultats obtenus, résumés dans le tableau 5, sont conformes à données publiées dans la littérature pour des ligands similaires [79].

Les bandes spectrales observées dans les bases de Schiff bidentates, sont généralement liées aux groupes fonctionnels caractéristiques. Parmi celles-ci, on trouve les vibrations de l'hydroxyle (OH) situées approximativement entre 3000 et 3500 cm^{-1} , les vibrations aromatiques C=C autour de 1500-1600 cm^{-1} , et les vibrations de l'aniline (N-H) entre environ 3100 et 3500 cm^{-1} . La présence et l'intensité de ces vibrations peuvent être influencées par la structure spécifique du ligand ainsi que par son environnement moléculaire.

Parmi les principales bandes caractéristiques de nos composés, les plus notables sont celles correspondant aux groupes hydroxyles du phénol. En effet, toutes les bases de Schiff possèdent un ensemble équivalent centré autour de 3430 cm^{-1} correspondant au OH phénolique.

Les bases de Schiff sont facilement caractérisées par infrarouge du fait de la fréquence de vibration du groupe azométhine (C=N) comprise entre 1603 –1680 cm^{-1} . Le composé non substitué est caractérisé par une bande proche de 1616 cm^{-1} liée à la vibration de valence de la double liaison (C = N). Concernant les ligands substitués en nitro, la bande de vibration de valence de la double liaison (C = N) varie de 1600 à 1630 cm^{-1} en fonction de l'emplacement du groupe nitro dans la partie aniline.

En plus de ces deux caractéristiques principales, la bande à 1453 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation des liaisons (C=C) et indiquent généralement la présence de deux entités moléculaires aromatiques. Les vibrations des liaisons C-H dans ces squelettes aromatiques sont identifiées par deux bandes relativement intenses à 720 et 760 cm^{-1} , respectivement. Les différentes vibrations sont consignées dans le tableau 5. Les spectres illustrés par les figures (10 à 13)

Tableau 5: Bandes de vibrations caractéristiques des ligands

| ligands | $\nu(\text{C}=\text{N})$ | $\nu(\text{OH})$ |
|---------|--------------------------|------------------|
| N2HBA | 1616[65] | 3445[66] |
| N2HB2NA | 1630[64] | 3430 |
| N2HB3NA | 1604[67] | 3480 |
| N2HB4NA | 1612 | 3440 |

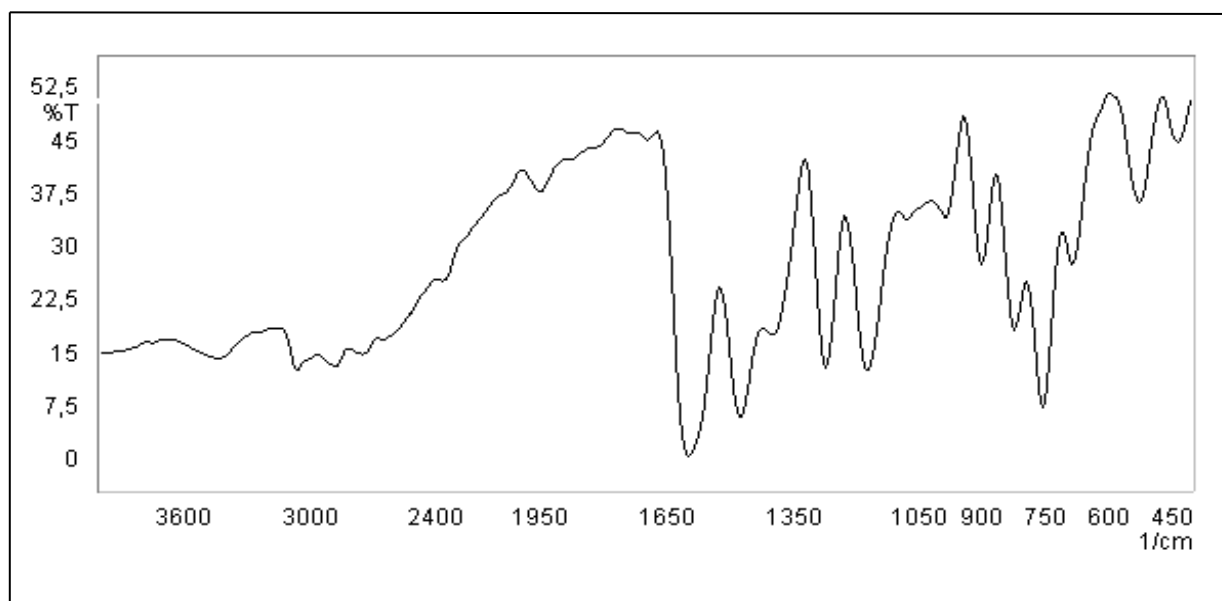


Figure 10 : Spectre IR du ligand N2HBA

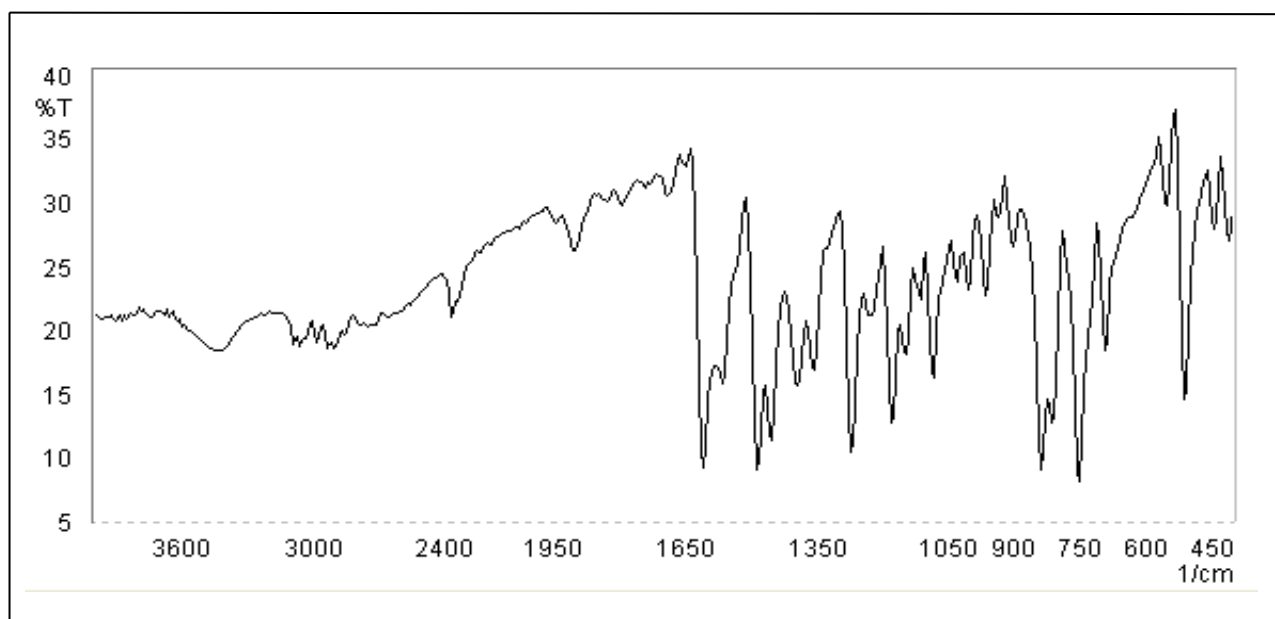


Figure 11 : Spectre IR du ligand N2HB2NA

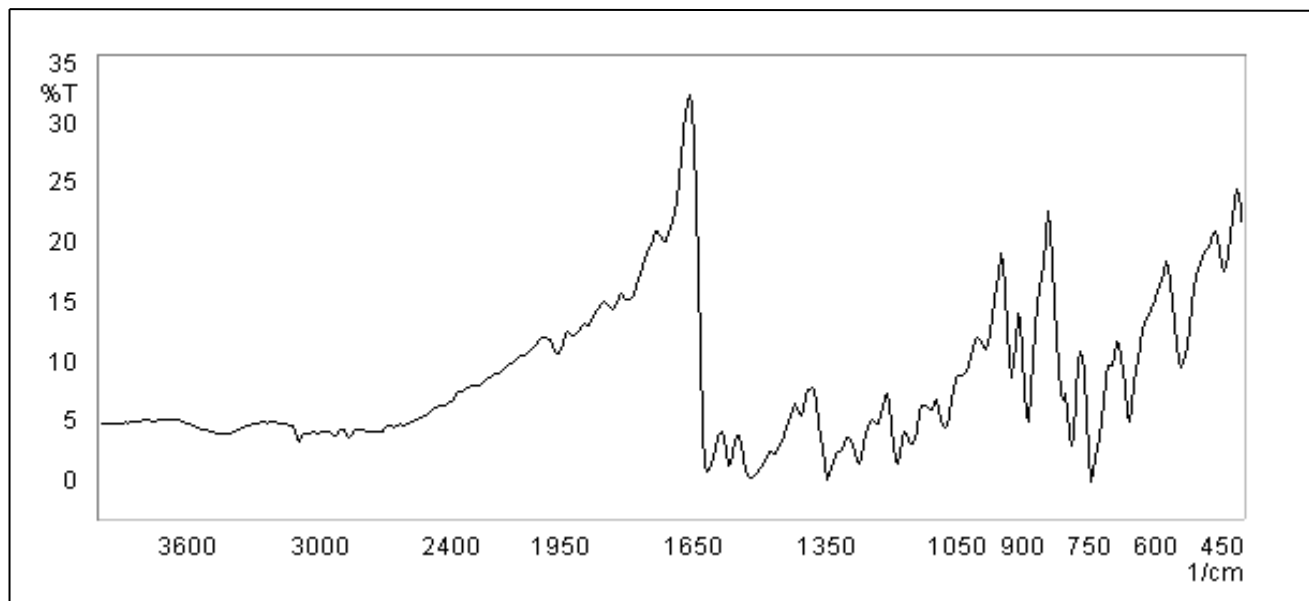


Figure 12 : Spectre IR du ligand N2HB3NA

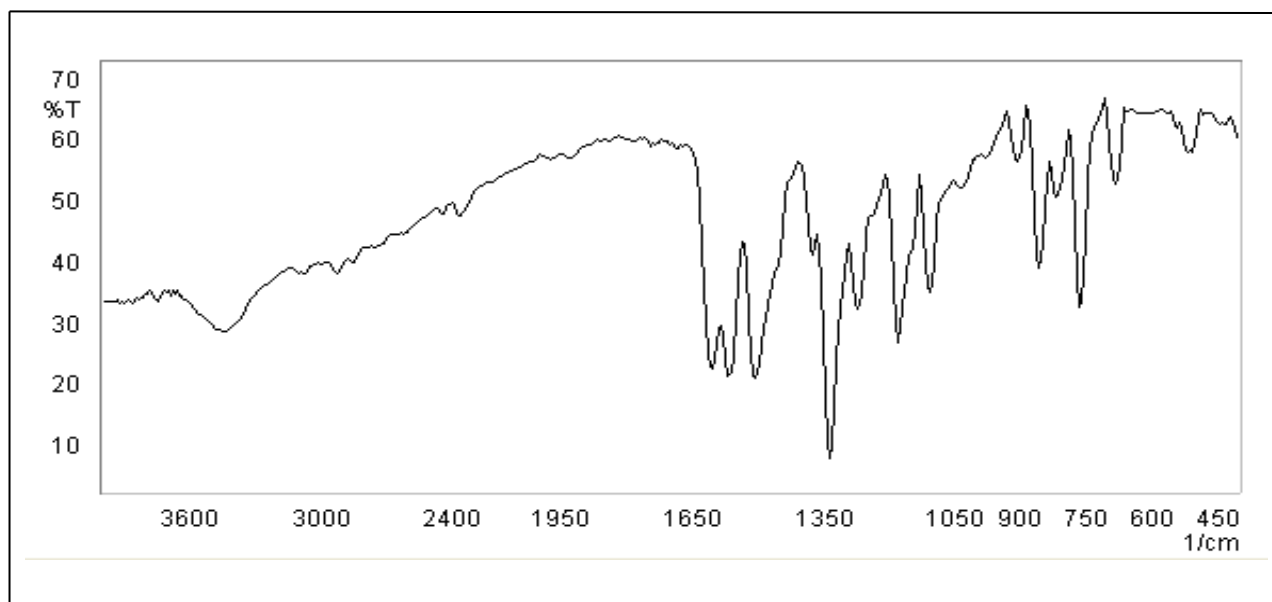


Figure 13 : Spectre IR du ligand N2HB4NA

II.2.4 Etude structurale et équilibre céto-énolique

Dans les bases de Schiff, l'équilibre tautomérique entre les formes énol et cétone est observé. La forme énol est généralement favorisée par la présence d'un groupe hydroxyle (OH) attaché à un carbone en position α par rapport au groupe carbonyle (C=O), ce qui facilite la délocalisation du doublet électronique. La forme cétone, quant à elle, représente la configuration céto classique, avec le groupe carbonyle (C=O) non protoné. Cet équilibre tautomérique peut avoir des répercussions sur les caractéristiques physico-chimiques du ligand ainsi que sur son comportement réactionnel.

Les ligands de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline peuvent sous certaines conditions créer un équilibre entre les deux formes précédents.

Seniar et coll. [80,81], ont observé une photocoloration réversible de l'aniline salicylidène accompagnée d'un transfert intramoléculaire de protons (Figure 14).

Après un demi-siècle depuis que Seniar et ses collaborateurs ont fait leur découverte, Cohen et al. [82,83]. Ils ont mené une analyse méthodique des ligands bases de Schiff. Ils ont identifié deux catégories d'aniline salicylidène à température ambiante : l'un est majoritairement jaune, tandis que le second est rouge orangé, avec un changement de couleur réversible en variation de la température.

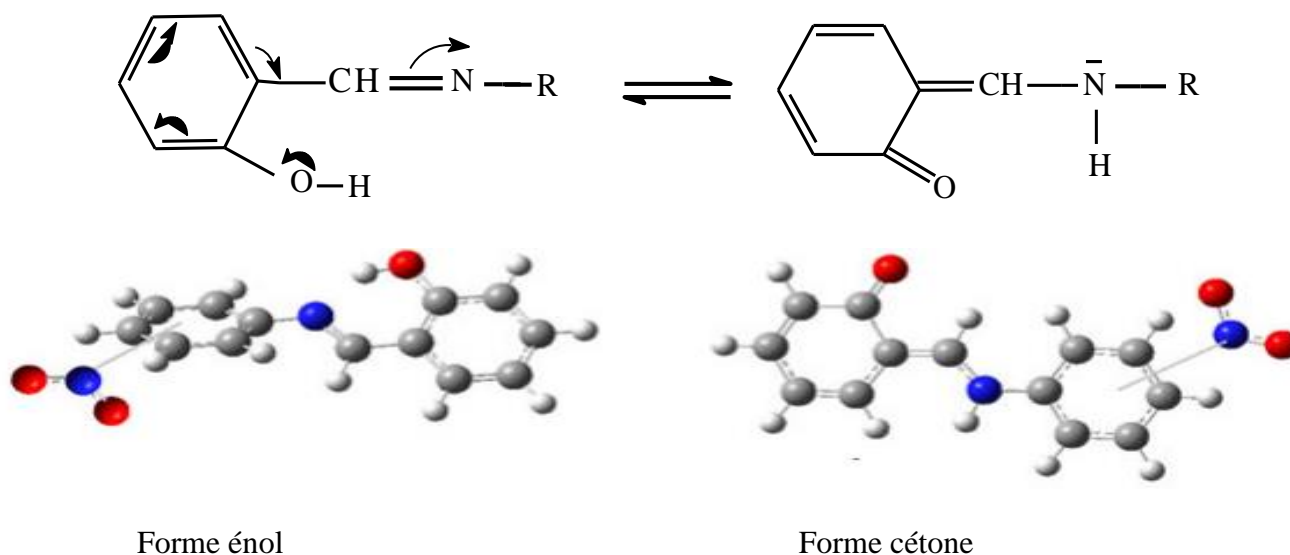


Figure 14 : Equilibre céto – énolique dans la N -(2-hydroxybenzylidène)aniline.

Ces dernières années, plusieurs recherches ont abordé l'équilibre tautomérique de la N-aniline salicylidène [84-87].

Le changement entre ces deux formes peut être influencé par les conditions environnementales telles que la température et le pH, et aussi par des acides ou des bases, donc influencé directement par la nature des fragment introduits dans les anneaux.

Les différentes techniques d'analyses spectrales tels que : la spectroscopie infrarouge (IR) et l'ultra-violet (UV) ont permis de spéculer sur la nature des espèces présentes. Le transfert de proton intramoléculaire entre la forme énol stable jaune (avec un groupe OH) et la forme cétone orange-rouge (avec un groupe NH) est responsable de ces deux caractéristiques. La forme stable est l'énol, qui absorbe en dessous de 400 nm, et une forme cétonique métastable apparaît, caractérisée par une large bande d'absorption centrée autour de 500 nm [88-92].

R. S. Selman[93], a démontré l'existence de ces deux formes en solution organique de l'hydroxybase de Schiff par absorption de ces dernières dans le domaine UV-visible de 250-500 nm.

L'étude de la structure et de l'équilibre céto-énolique de la N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée a été réalisée. Les fragments à savoir, le méthyl, le nitro et le chlore sont utilisés en position ortho, méta et para dans la molécule de l'aniline pendant la synthèse des ligands. Les spectres électroniques ont été effectués dans un domaine de 200 - 500 nm dans des diluants de différentes polarités. Les spectres indiquent que, tous le composés absorbent entre 200 et 400 nm, à l'exception des substituants nitro en position ortho et para qui absorbent au-delà de ce domaine de fréquences [94].

D.Barkat [15], à examiné comment la géométrie de la N-(2-hydroxybenzylidène)aniline est influencée par la nature du diluant et du substituant. Les fragments utilisés dans la molécule d'aniline lors de la synthèse comprennent orthométhyle, orthométhoxy, paraméthoxy et métachloro. Le mode d'absorption de ces composés est identique dans les spectres électroniques en deçà de 400 nm. Par conséquent, l'analyse de l'influence du nature du diluant et du substituant sur la géométrie de ces ligands révèle qu'aucun de ces produits n'a connu aucune modification dans son mode d'absorption.

R, Hadjeb [95], à illustre l'influence du fragment introduit sur la géométrie de l'anilinesalicylidene. Les fragments utilisés, le méthyl, le nitro et le chloro, localisées en ortho, méta ou para sur la molécule d'aniline. Les spectres électroniques ont été enregistrés entre 200 à 500 nm dans des solvants présentant différentes polarités. Les résultats ont montré une

absorption entre 200 à 400 nm, à l'exception des composés substitués en nitro qui ont absorbé au-delà de ce domaine de fréquences. Ces composés se distinguent par une configuration où les deux noyaux benzéniques ne sont pas dans même plans les uns des autres.

Y. Boukraa [96], étudie l'effet des substituants et des solvants sur les mêmes ligands. L'aniline, initialement utilisée dans la condensation lors de la synthèse, a été modifiée par l'incorporation de groupes méthyle, nitro et le brome aux positions ortho, méta et para. Une analyse spectroscopique UV a été menée sur une plage de longueurs d'onde allant de 200 à 400 nm, en utilisant divers solvants, qu'ils soient polaires ou non polaires. Les résultats indiquent une absorption observée en dessous de 400 nm. En conclusion, il a été déduit que les ligands ne présentent qu'une seule forme tautomère, suggérant ainsi que les solvants n'ont pas d'incidence sur la structure des composés.

Les composés ont été soumis à l'analyse des spectres électroniques, menée spécifiquement dans le chloroforme, couvrant une gamme de longueurs d'onde s'étendant de 200 à 500 nm. L'objectif principal était de mettre en lumière l'influence du fragment nitro, réputé pour son fort pouvoir attracteur, ainsi que l'effet de son emplacement par rapport à la fonction imine dans l'aniline. Tous les spectres ont été obtenus à partir d'échantillons de concentration égale 10^{-4} M.

Pour mieux comprendre les structures de nos composés, nous avons mené une étude UV pour découvrir le mécanisme de complexation avec les ions métalliques lors des réactions de séparation.

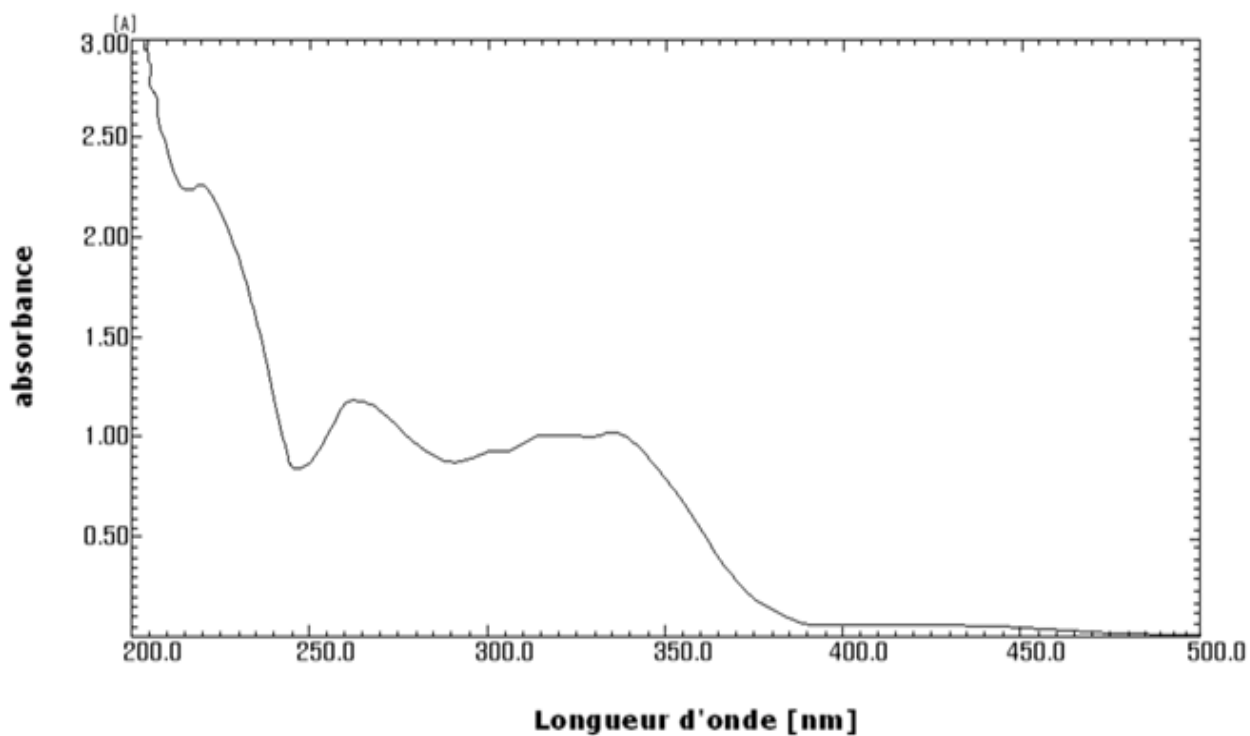


Figure 15 : Spectre UV de la N2HBA

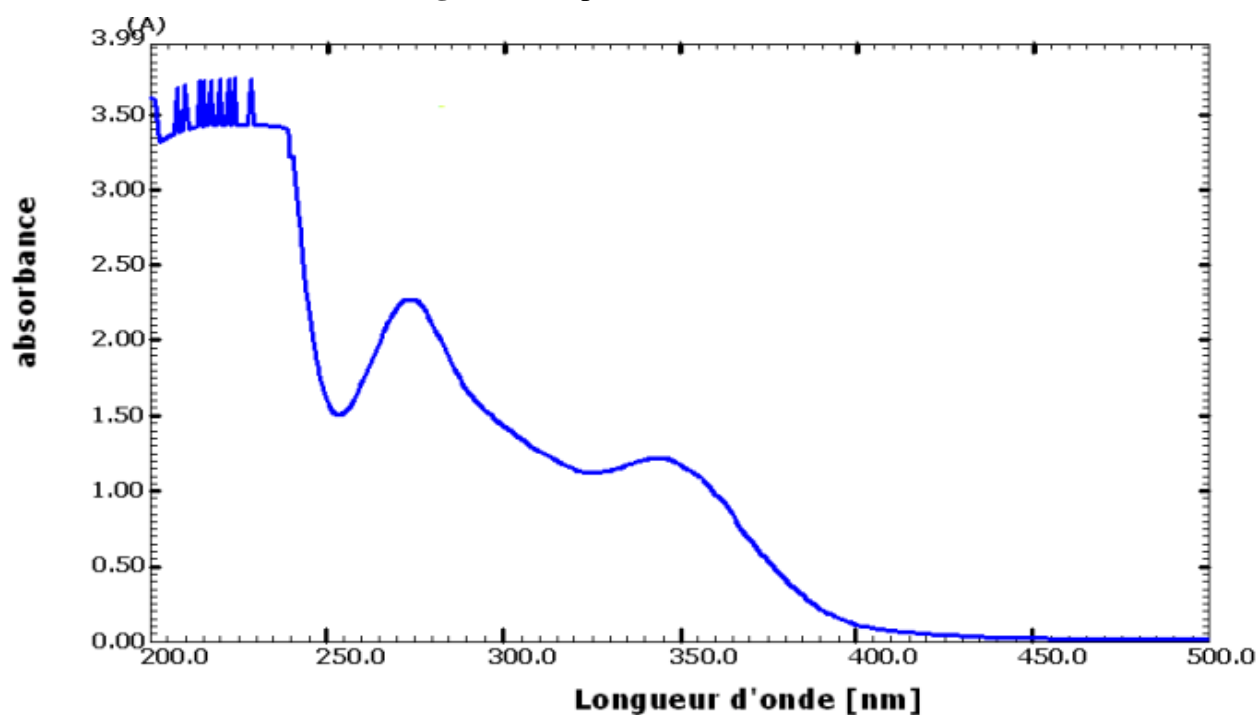


Figure 16 : Spectre UV de N2HB3NA

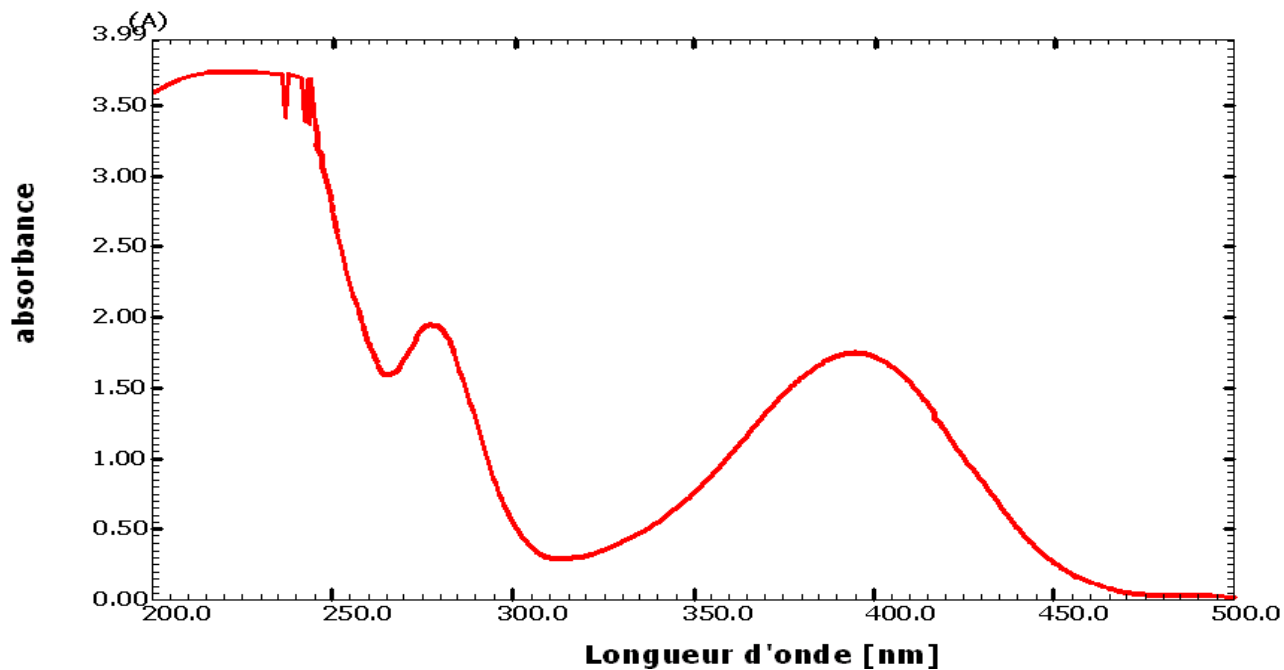


Figure 17 : Spectre UV de N2HB2NA

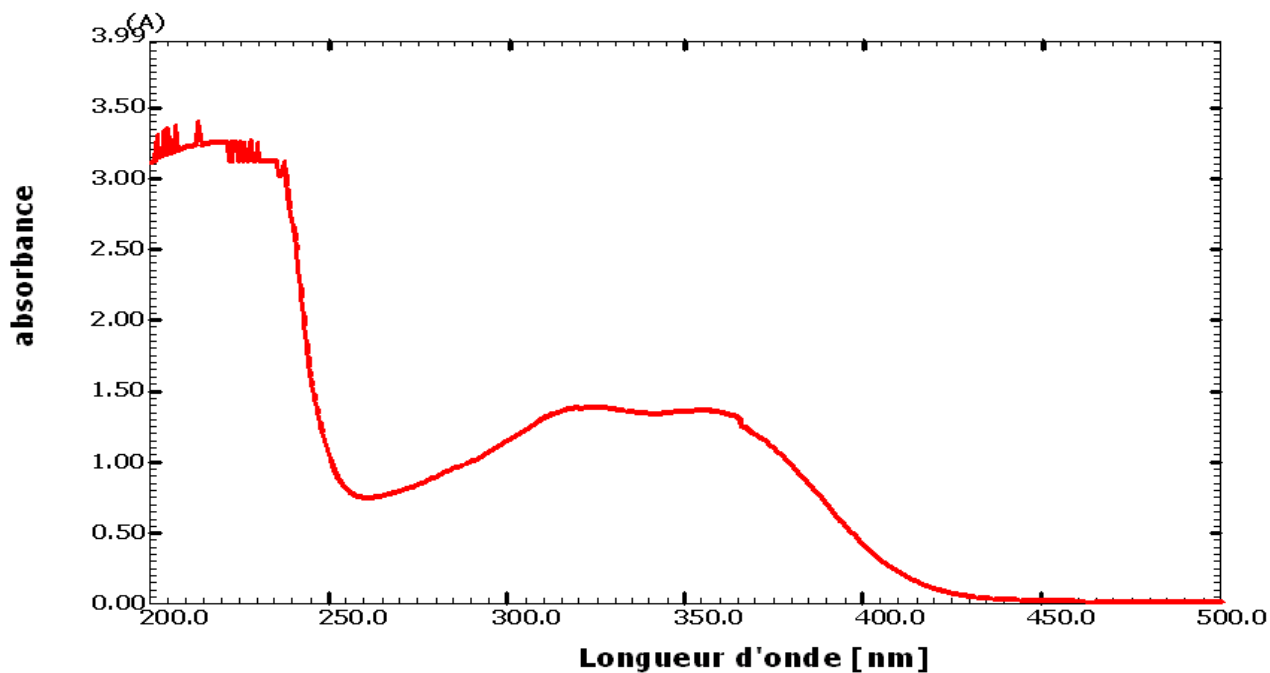


Figure 18 : Spectre UV de N2HB4NA .

A noter que l'absorption pour les ligands N2HBA et N2HB3NA est inférieure à 400 nm, ce qui signifie que leurs structures exclusivement énolique.

Par contre, les deux ligands N2HB2NA et N2HB4NA absorbent au-dessus de 400 nm, ces composés sous forme cétone (en équilibre avec la forme énol) [97 – 98].

Il existe une relation apparemment étroite entre les deux formes de ligands et leur structure géométrique. Dans les composés de la forme énolique, les entités sont organisées de manière planaire et cristallisent étroitement grâce à des interactions intermoléculaires, par contre les composés de forme cétone, le cycle aromatique de l'aniline n'est pas aligné avec la molécule, et il y a un angle de rotation d'environ 45° entre les deux anneaux [99].

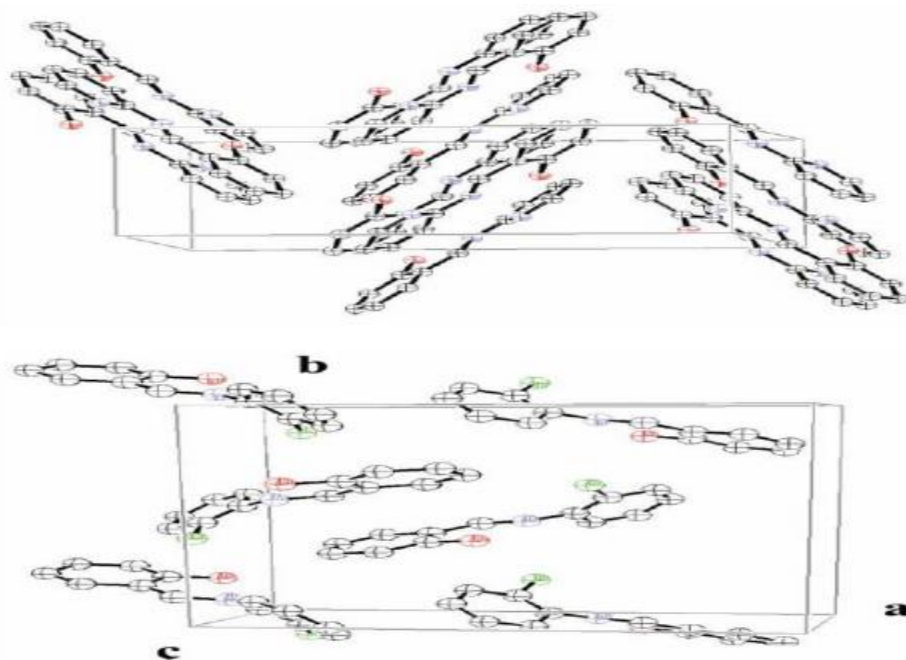


Figure 19 : Différence entre configurations de forme énol de la (N-salicylidène-2-aminopyridine) et de forme cétone de la (N-salicylidène-2-chloroaniline)[100].

Les ligands employés dans notre travail affichent trois bandes principales, tel que décrit par plusieurs auteurs pour l'anilinesalicylidène et la salicylidèneaminopyridine [99, 101].

Après ses recherches, R.S. Selman [101], a identifié plusieurs facteurs observés empiriquement qui affectent cet équilibre et le poussent vers la forme cétonique. Ces facteurs incluent :

- Le remplacement de l'aldéhyde salicylique par des atomes de chlore en position ortho et para de l'hydroxyle.

- Les propriétés du solvant (tels que les solvants protiques et ceux présentant une polarité élevée) qui favorisent l'adoption de la forme cétonique.

L'analyse structurale réalisée par spectroscopie électronique est séparée en deux parties : la première examine l'effet du solvant, tandis que la seconde se focalise sur l'influence de la localisation du fragment nitro sur la géométrie de nos ligands.

II.2.4.1 Etude de l'effet du solvant

Nous avons également obtenu les spectres électroniques de nos composés dans la plage de longueurs d'onde de 200 à 500 nm, en utilisant des divers diluants de polarités variées, à savoir l'éthanol et le dioxane.

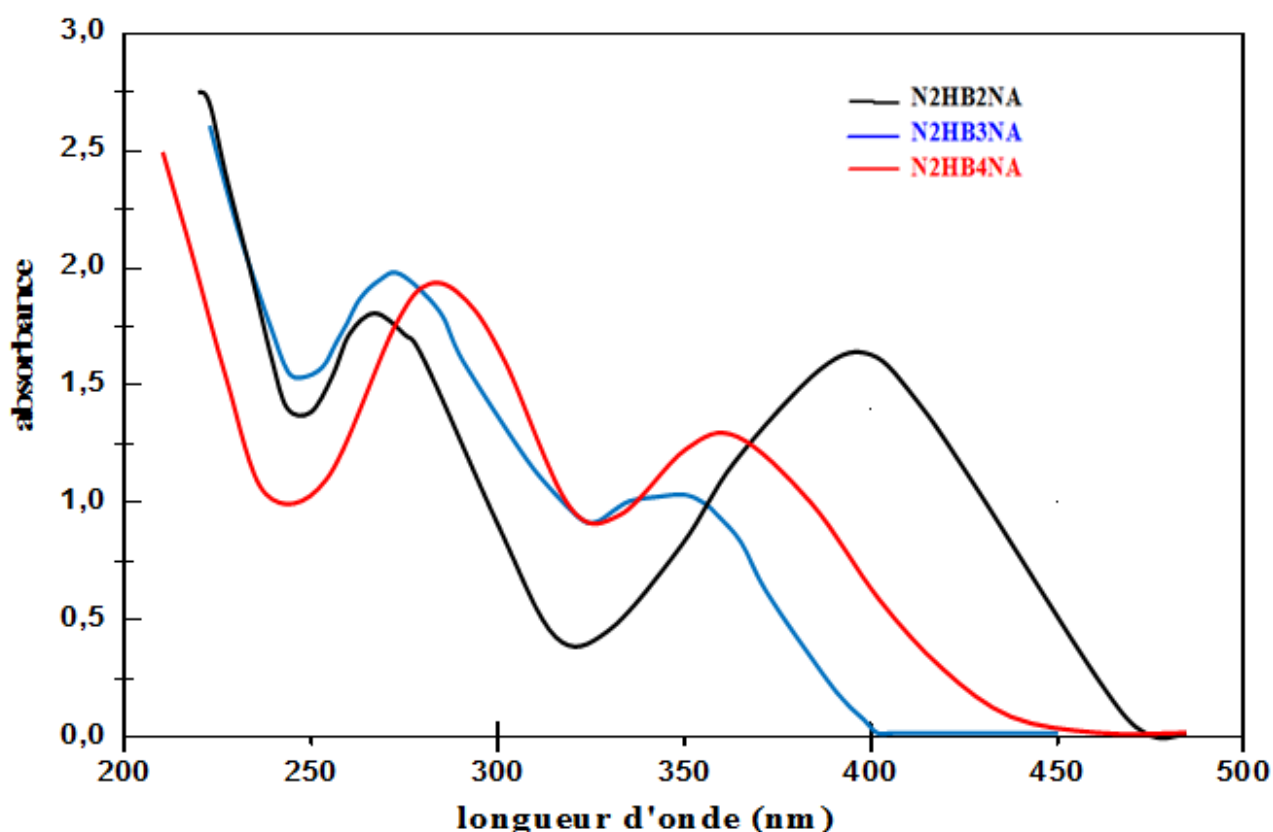


Figure 20 : Spectres UV des ligands dans le dioxane

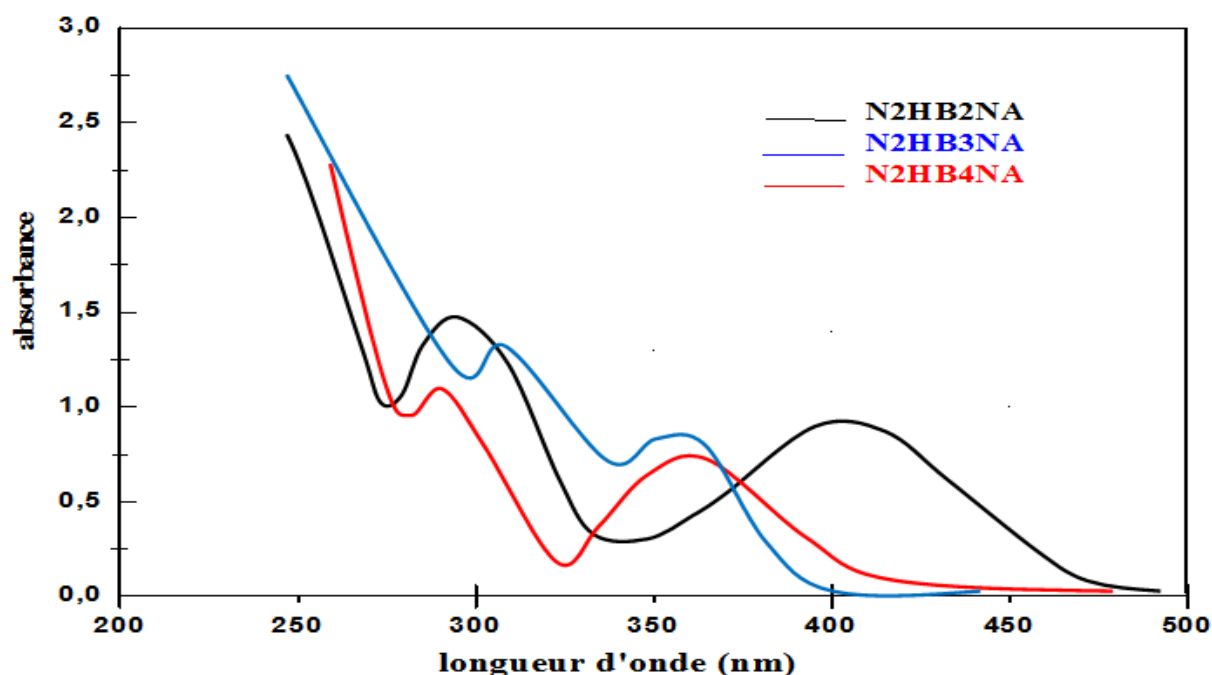


Figure 21 : Spectres UV des ligands
dans l'éthanol.

L'analyse des spectres obtenus pour nos ligands dans le dioxane et l'éthanol révèle que la N2HB3NA absorbe en dessous de 400 nm. Il est observé que ce composé existe principalement sous forme énolique pure. Cette stabilité de forme est vraisemblablement attribuée à la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre le doublet non liant de l'azote et le groupe hydroxyle phénolique.

De plus, l'identification des bandes d'absorption au-dessus de 400 nm dans les spectres électroniques du N2HB2NA et du N2HB4NA dans le dioxane et l'éthanol indique la présence de la forme cétonique en équilibre avec la forme énol. Cette observation peut s'expliquer par la l'emplacement du fragment nitro dans les deux positions para et ortho, qui contribue à la conjugaison de l'entité aniline aromatique dans chaque ligand en raison de son effet attracteur inductif ou mésomère. Cela entraîne une diminution de la densité électronique autour de l'atome d'azote, puis autour de l'anneau de l'aldéhyde salicylique, affaiblissant ainsi la liaison hydroxyle. Par conséquent, l'hydrogène est libéré ce qui favorisant ainsi la forme cétonique

Afin de confirmer l'adoption des deux formes précédentes par les ligands, nous utilisons le cyclohexane comme solvant de dilution. En raison de sa nature apolaire et non protonique, ainsi que de ses propriétés qui n'ont pas d'impact sur la géométrie de nos composés et sur l'équilibre étudié donc, l'effet principal que nous cherchons à mettre en évidence est celui du groupe nitro. Après avoir analysé nos différents spectres, nous avons conclu que la présence de cette structure

en position ortho est observée, tandis que pour les positions méta et para, seule une forme structurale est détectée, à savoir la forme énol (Figure 22).

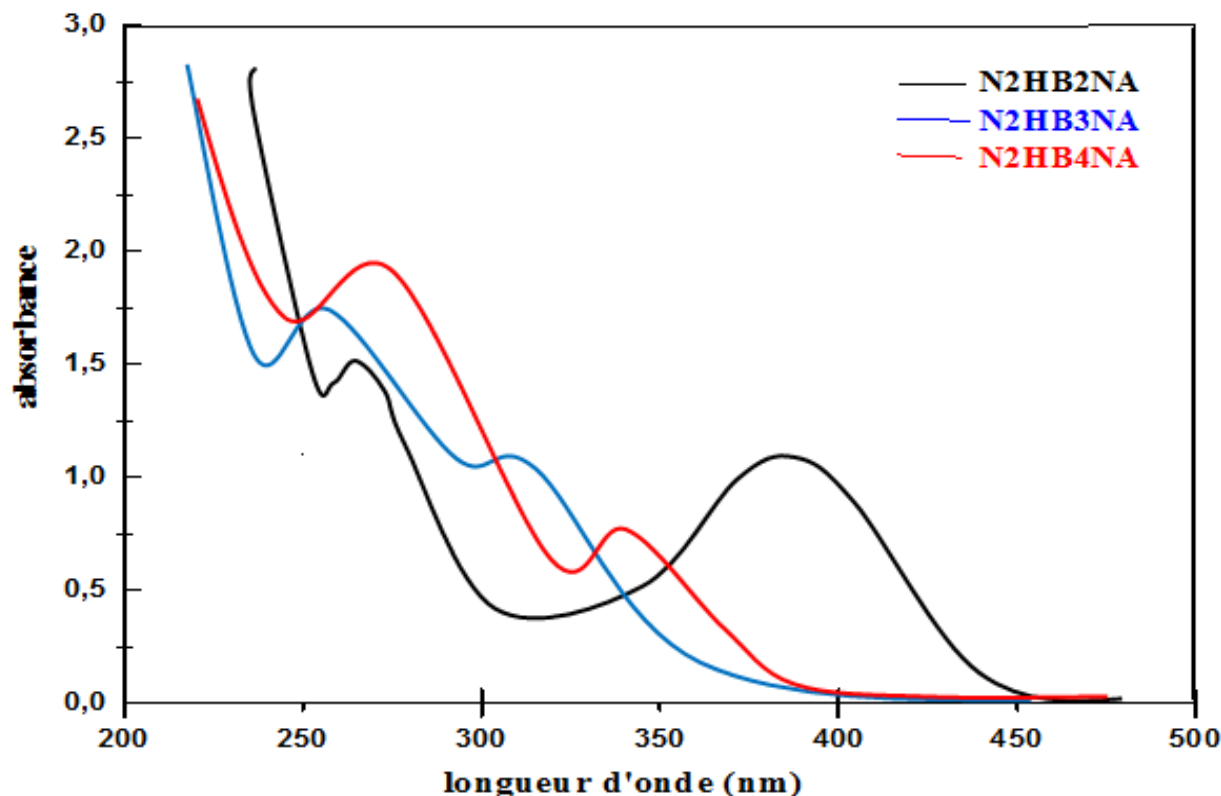


Figure 22 : Spectres électroniques des ligands dans le cyclohexane.

Aucune différence dans le mode d'absorption n'a été observée dans les spectres de tous les composés. Le solvant semble donc avoir un effet nul, contrairement aux résultats obtenus pour les benzylidéneanilines [102].

II.2.4.2 Effet de la position du substituant

Les auteurs soulignent que l'effet électronique est un facteur important pour la présence de forme cétonique dans les ligands de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline. Cependant, ils notent que les facteurs d'effet stérique ne jouent pas un rôle significatif à cet égard.

Les valeurs maximales de longueur d'onde (λ_{\max} en nm) des bandes UV observées sont répertoriées dans le tableau 6. Ces données sont basées sur les spectres présentés dans la figure 22.

Tableau 6 : Bandes principales des ligands dans le cyclohexane.

| ligands | Bande I λ_{\max} (nm) | Bande II λ_{\max} (nm) | Bande III λ_{\max} (nm) |
|----------------|---|--|---|
| N2HB2NA | 378 | 278 | 250 |
| N2HB3NA | 330 | 268 | 240 |
| N2HB4NA | 360 | 315 | 234 |

La disposition du spectre de nos composés révèle qu'ils présentent une structure où les deux anneaux ne sont pas dans le même plan.

En déterminant les longueurs d'onde maximales, il est évident que la modification du l'incorporation du fragment sur l'anneau d'aniline impacte uniquement les modifications apportées aux groupes I et III, la transition correspondant à la bande II restant inchangée à 268 nm [15]. Sauf pour N2HB4NA, qui absorbe à 315 nm.

Dans ce cas, nous confirmons que les bandes I et III correspondent au fragment ϕ_N affecté par différents substituants, tandis que la bande II fait référence au fragment aldéhyde inchangé. Les deux parties absorbent donc séparément et n'interagissent pratiquement pas. Ce mode d'absorption n'apparaît que si l'on considère également les deux unités (aldéhyde + azométhine) d'une part et l'aniline substituée d'autre part à deux niveaux différents.

Il existe deux configurations possibles pour nos ligands, la plus probable étant la forme trans, qui peut expliquer la formation de liaisons hydrogène dans ces composés.

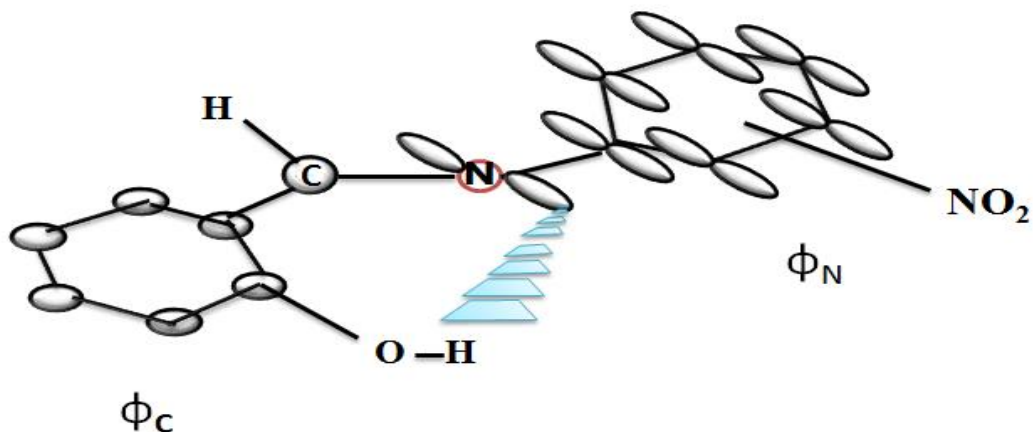


Figure 23 : La disposition spatiale des deux cycles
dans la N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline

La stabilité des N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline peut être affectée par des conditions appropriées. Le doublet non liant de l'atome d'azote, joue un rôle important dans la stabilité des molécules, en établissant une liaison avec l'hydroxyle de la molécule aldéhyde salicylique. La formation de cette liaison peut être confère a une stabilité remarquables dans les géométries des ligands de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline (voir figure 24)

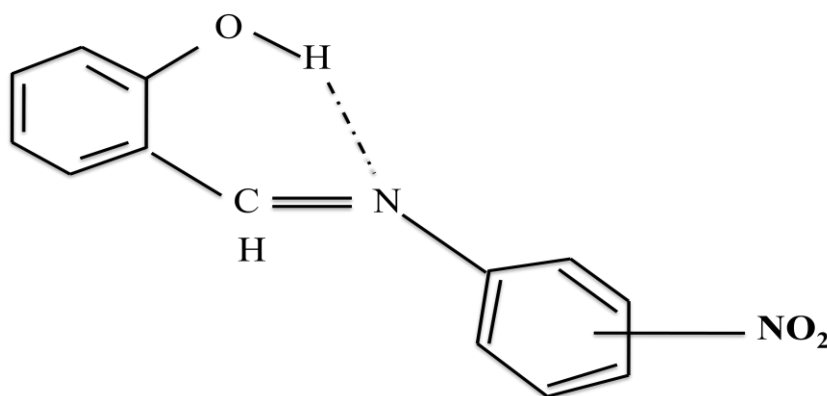


Figure 24: La création de liaisons hydrogène dans
la N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline.

Chapitre III

**Identification des sites acides et basiques
dans les ligands de type
N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline**

Suite à des études structurales réalisées sur les mêmes ligands., nous commençons à étudier leur comportement en phase liquide-liquide. Leur comportement acido-basique dans les des systèmes homogènes et hétérogènes est étudié par dosage pH-métrique.

Ces études complètent nos études sur la structure des bases de Schiff car elles permettent de mieux caractériser la géométrie moléculaire en retrouvant les diverses sites acides et basiques dans les ligands élaborés et de évaluer leurs forces relatives et la réactivités en faisant varier l'emplacement du fragment nitro sur l'entité d'aniline.

III.1 Technique et appareillages utilisés:

Nous avons choisi d'utiliser la méthode traditionnelle de dosage pour évaluer soit les comportements, soit les réactivités des ligands élaborés. Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre avec une précision de 0,02 unité.

III.1.1 dosage pH-métrique

III.1.1.1 Système contient des réactifs sont uniformément répartis

Cette première analyse avec des ligands pré-protonés a été réalisée comme la procédure opérationnelle suivante :

Un dispositif de verre thermorégulée, comporte 30 ml d'une solution concentré d'acide chlorhydrique $2 \cdot 10^{-2}$ M et de force ionique unitaire $[\text{NaCl}] = 1\text{M}$, sont combinés avec 30 ml où le ligand (10^{-2} M) soluble dans une solution d'éthanol. À température ambiante, le mélange est maintenu sous agitation pendant environ demi-heure, afin d'atteindre l'équilibre de protonation où la fonction imine devient sous la forme $(-\text{N}^+\text{H}=\text{O})$

On ajoute lentement le titrant de soude de concentration 10^{-1} M à la solution contenant le ligand protoné, tout en agitant ou en mélangeant constamment.

III.1.1.2 Système a deux phases

Un dispositif de verre à température contrôlée, comporte de 30 ml où le ligand à 10^{-2} M soluble dans le chloroforme est mélangé avec 30 ml d'une solution aqueuse de Na_2SO_4 à 0,33 M, puis le mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique. Continuez à mesurer le pH de la solution après chaque ajout de titrant de soude 0,1 N. À chaque pH atteint, le mélange est agité magnétiquement pendant 30 minutes.

III.2 DISCUSSION DES RESULTATS

III.2.1 La réactivité en milieu homogène

Les figures (25 à 28) présentent les courbes de dosage par la soude des divers ligands protonés dans un milieu homogène.

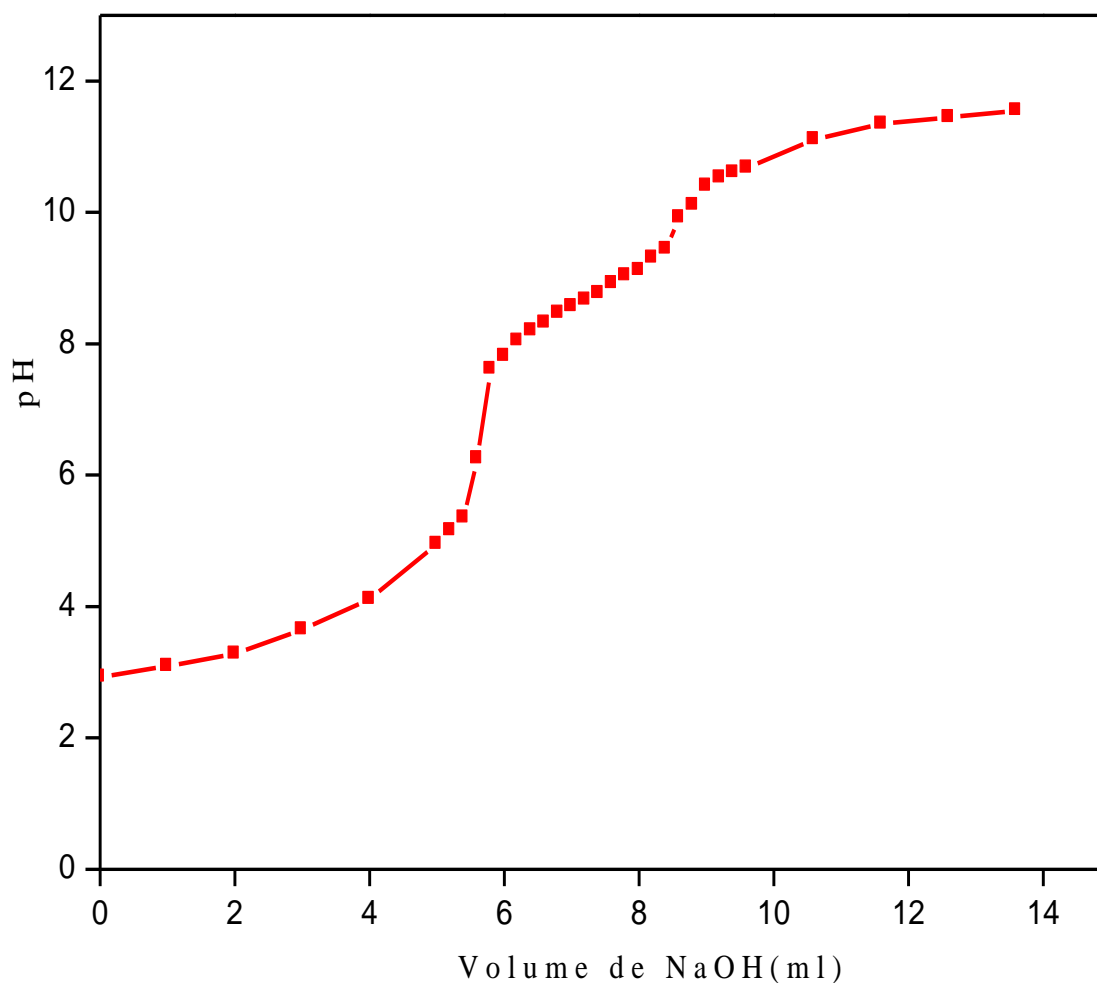


Figure 25 : Dosage pH-métrique de la N2HBA

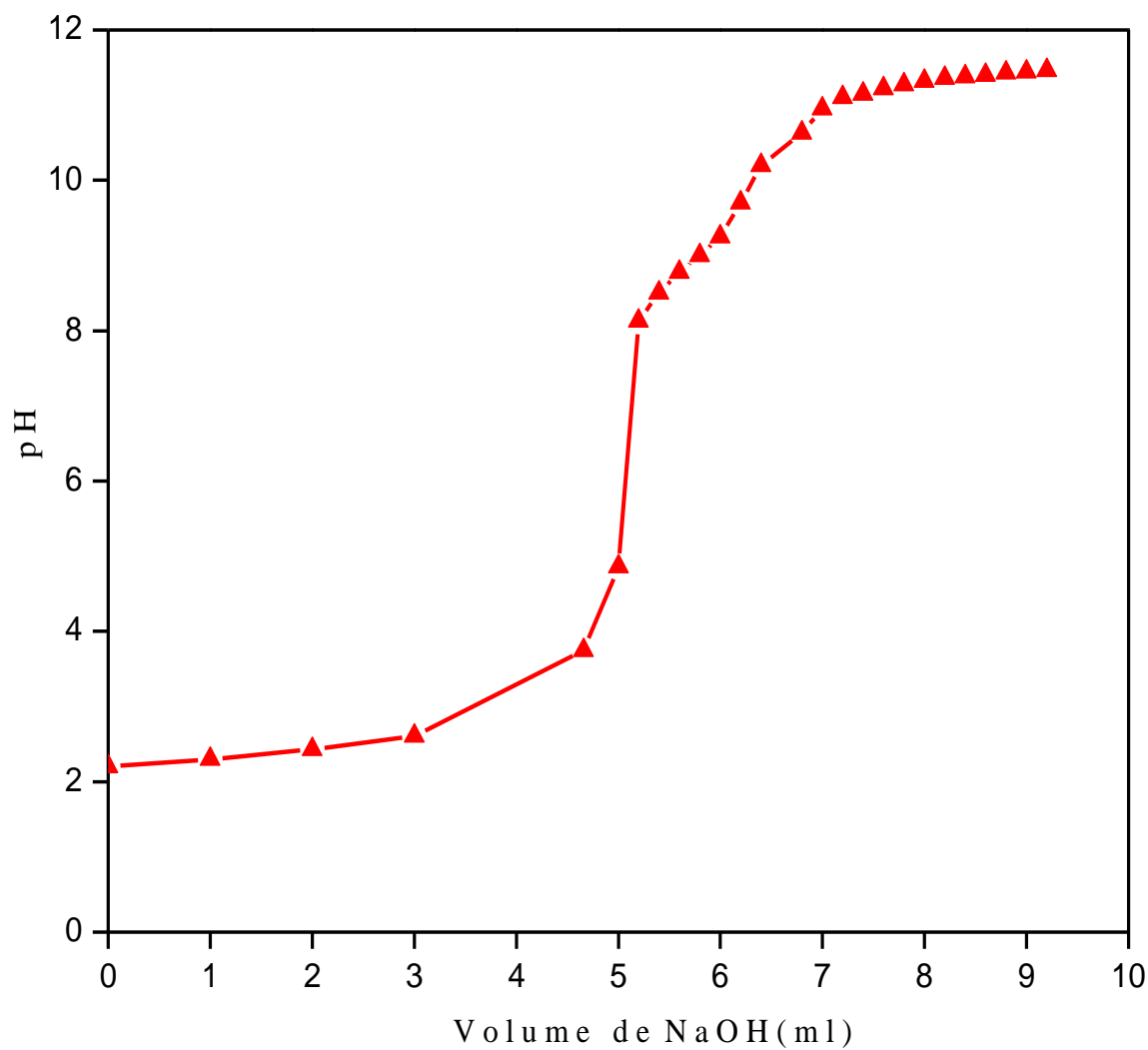


Figure 26 : Dosage pH-métrique de la N2HB2NA

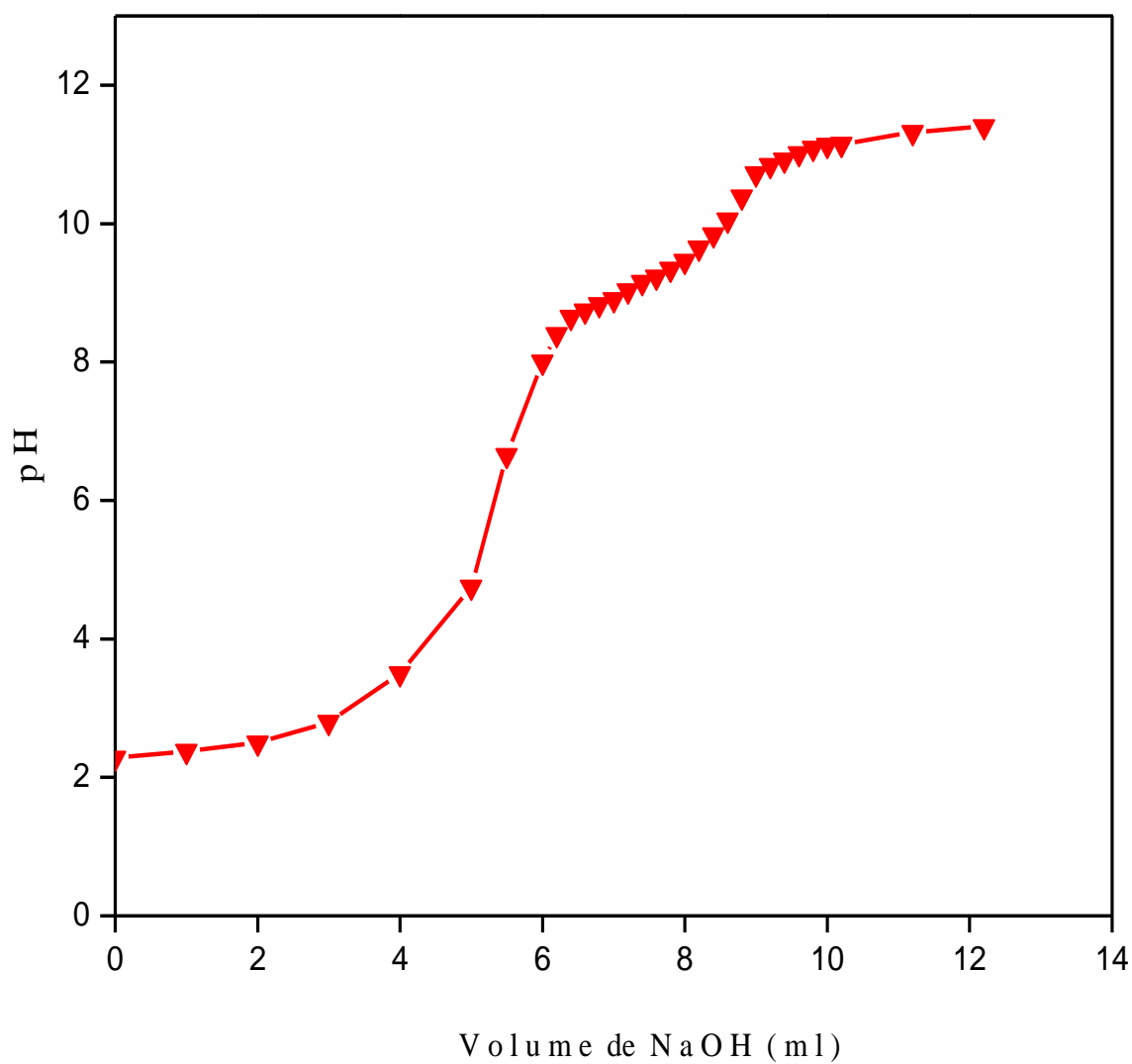


Figure 27 : Dosage pH-métrique de la N2HB3NA

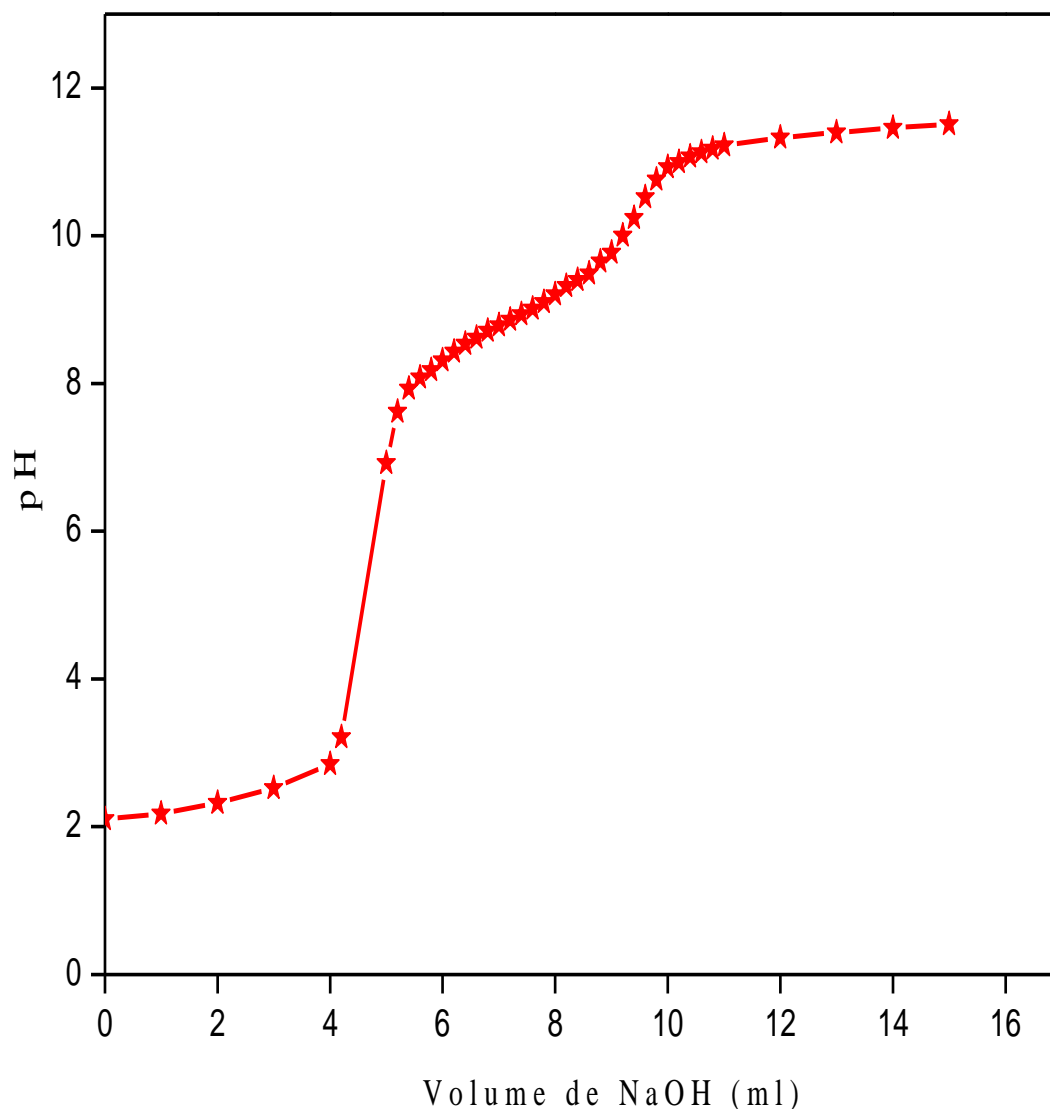


Figure 28 : Dosage pH-métrique de la N2HB4NA

En se basant sur la forme de courbes obtenues, Nous constatons que ces courbes sont spécifiques et ressemblent pas aux résultats du dosage des acides forts par des bases fortes. Indiquant que tous les ligands protonés ont deux sites acides bien définis. Le premier point correspond à la neutralisation du groupe ($C = N^+ H$) à de faibles valeurs de pH, suivie de la neutralisation du l'hydroxyle OH à des valeurs de pH plus élevées.

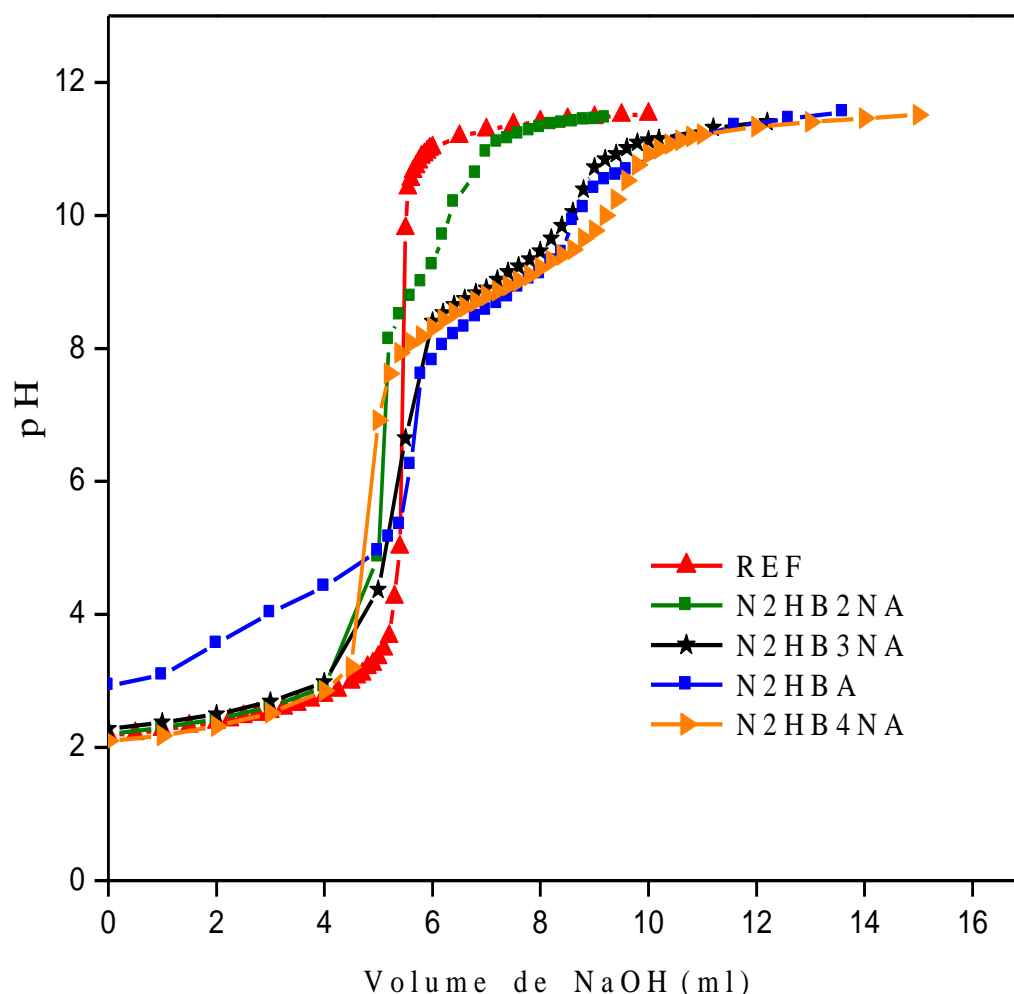


Figure 29 : Évaluation comparative de dosage des ligands protonés.

Dans les ligands de type N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline, deux sites importants se trouvent, un groupe phénolique (-OH), où l'atome d'hydrogène peut être éliminé dans des conditions appropriées, formant ainsi un site acides phénoliques chargés négativement et un groupe amine (C = NH) qui comporte un double d'électron libre et par la suit une densité électronique considérable. Ces sites acide et basique, sont prêts à réagir avec d'autres réactifs appropriés, jouant un rôle important dans diverses réactions chimiques et complexes de coordination.

Les variations dans le placement du groupement nitro dans les ligands peuvent avoir un impact direct sur leur acidité.

Grâce à l'utilisation des courbes de titrage générées, il est possible d'effectuer une détermination directe des valeurs de pKa pour différents composés. Les conclusions tirées sont ensuite récapitulés dans le tableau 7.

Tableau 7 : Les pKa des deux sites acides des ligands protonés.

| Equilibre | N2HBA | N2HB2NA | N2HB3NA | N2HB4NA |
|---|-------|-----------|---------|---------|
| Déprotonation de (C = N ⁺ H) | 3.92 | 2.65 | 2.71 | 2.44 |
| Déprotonation de (OH) | 8.82 | 8.78 | 8.88 | 8.91 |
| | | 8.71 [69] | | |

Les valeurs de pKa présentent une similarité notable entre elles. Cependant, les légères différences observées nous permettent de déterminer, pour les ligands protonés, l'ordre croissant d'acidité selon [72]:

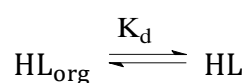


Nous faisons remarquer qu'après la neutralisation du groupement (>C=N⁺-), l'atome d'azote forme une liaison hydrogène avec l'hydroxyle phénolique à l'aide de son doublet libre récupéré. La solidité de cette dernière devrait théoriquement s'affaiblir avec l'effet électro-attracteur de fragment incorporé. Le nitro, qui a une forte affinité pour les électrons, attire fortement les électrons du reste de la molécule, ce qui affaiblit la liaison hydrogène associée à l'hydroxyle et la rend plus susceptible d'être déprotonée. Donc, la forte affinité du groupe nitro présent dans nos ligands pour les électrons est associée à la position ortho.

Plusieurs recherches ont été menées sur les constantes de protonation des ligands du type N-(2-hydroxybenzylidène) aniline. Les propriétés acides ou basiques d'une substance dans un milieu particulier sont affectées par les effets électroniques du fragment introduit et par leur emplacement dans la structure [73].

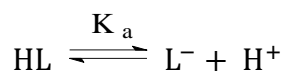
III.2.2 la réactivité en milieu à deux phases

Dans un système biphasique [eau (Na₂ SO₄ 0.33M) – chloroforme], l'action acide-base de la N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline a été étudiée. Les titrages ont été effectués en deux phases pour garantir la reproduction la plus précise des conditions de séparation des ions métalliques ou bien la procédure de complexation. Dans un milieu biphasique, l'une aqueuse et l'autre organique, Le fonctionnement d'un ligand HL est influencé par les mécanismes réactionnels partiels suivants :



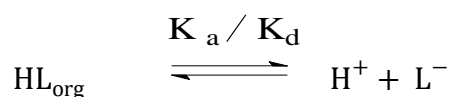
K_d , représente la constante de distribution de HL.

$$K_d = \frac{[\text{HL}]_{\text{org}}}{[\text{HL}]} \quad 23$$



K_a , signifie la constante de dissociation de l'acide

$$K_a = \frac{[\text{L}^-][\text{H}^+]}{[\text{HL}]} \quad 24$$



$\frac{K_a}{K_d}$, signifie la constante d'acidité dans un système biphasique.

$$\frac{K_a}{K_d} = \frac{[\text{H}^+][\text{L}^-]}{[\text{HL}_{\text{org}}]} \quad 25$$

L'expression de (d) devient :

$$d = \frac{[\text{HL}]_{\text{org}}}{[\text{L}^-]} \quad 26$$

D'où:
$$\log d = -\text{pH} + \log \frac{K_d}{K_a} \quad 27$$

La fonction $\log d = f(\text{pH})$ est linéaire, la valeur de $\log \frac{K_d}{K_a}$ est déterminée par son intersection avec l'axe pH.

Si $d=1$ on trouve :
$$\text{pH} = \text{p}K_A = \log \frac{K_d}{K_a} \quad 28$$

La détermination de la valeur de $\text{p}K_A = \log \frac{K_d}{K_a}$ résulte d'une observation directe de la valeur du pH sur la courbe de dosage.

Les graphiques de dosage qui montrent le pH en fonction du volume de soude ajouté révèlent une seule onde d'acidité qui correspond au pont d'équivalence entre les deux quantités de moles entre le ligand et la soude.

Les figures (30 à 34) illustrent les courbes de dosage obtenues.

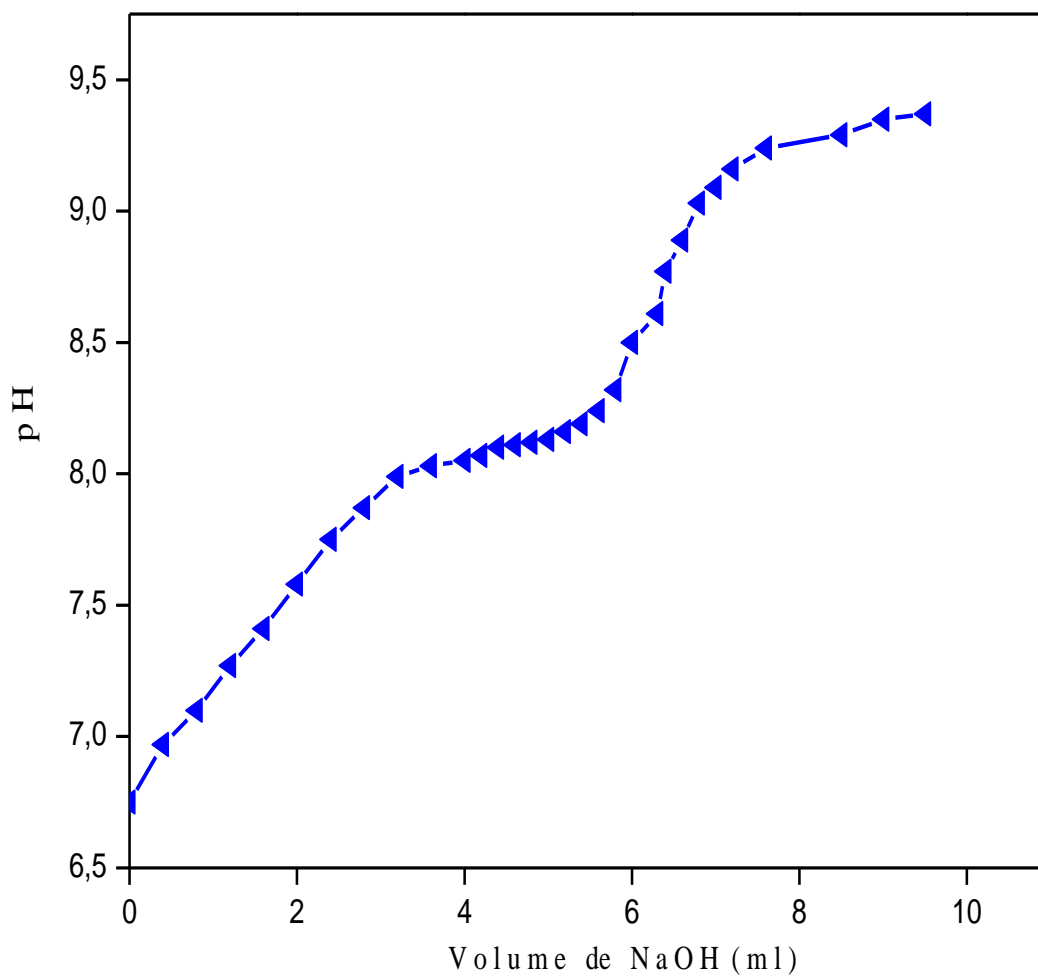


Figure 30 : Dosage pH-métrique de la N2HBA

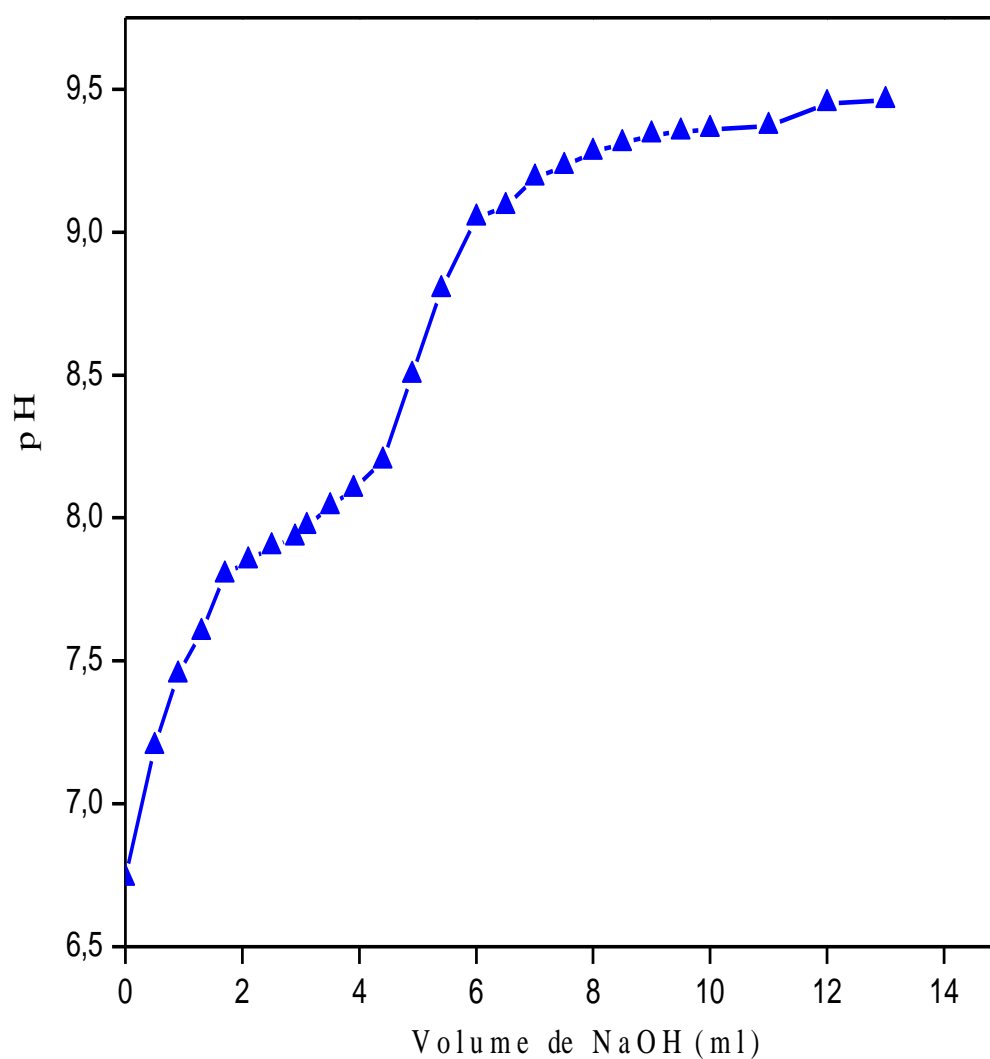


Figure 31 : Dosage pH-métrique de la N2HB2NA

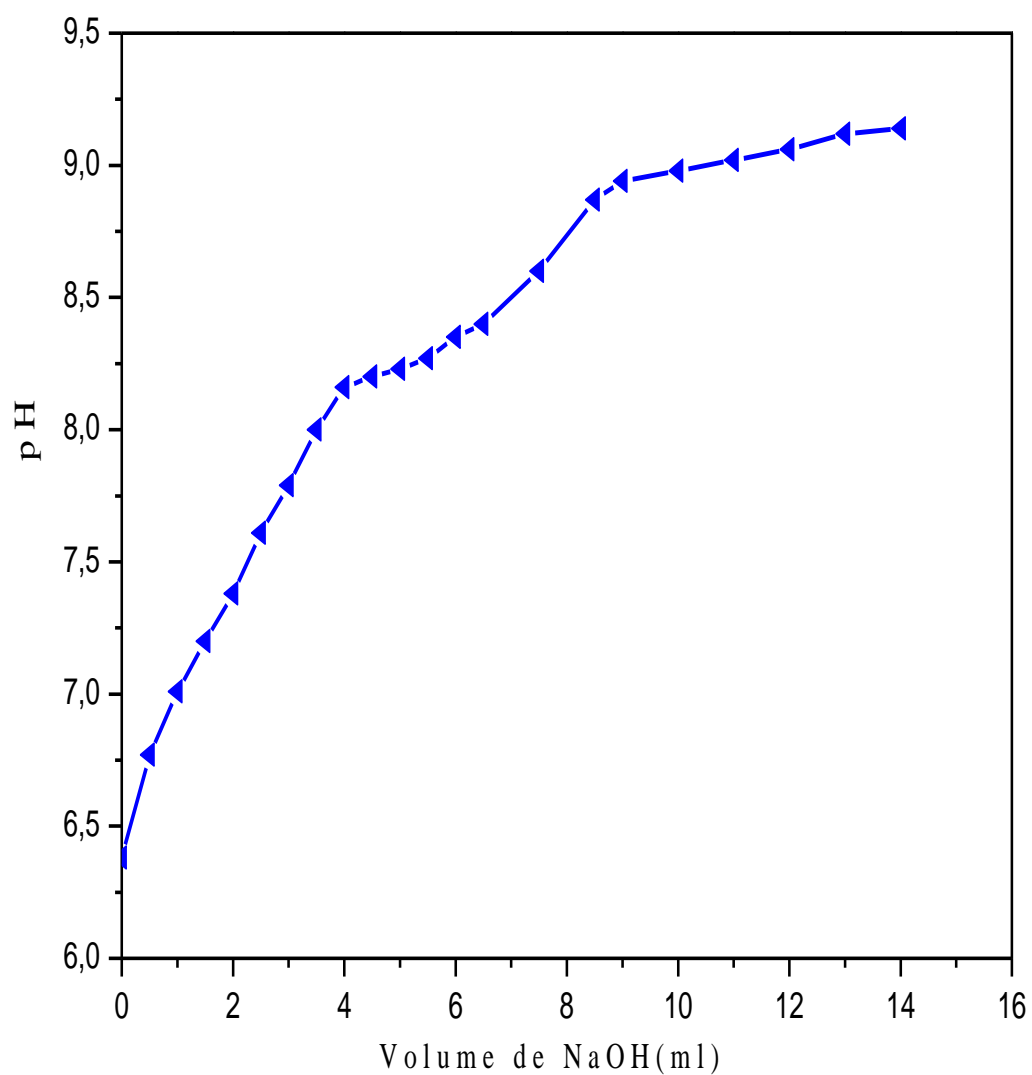


Figure 32: Dosage pH-métrique de la N2HB3NA

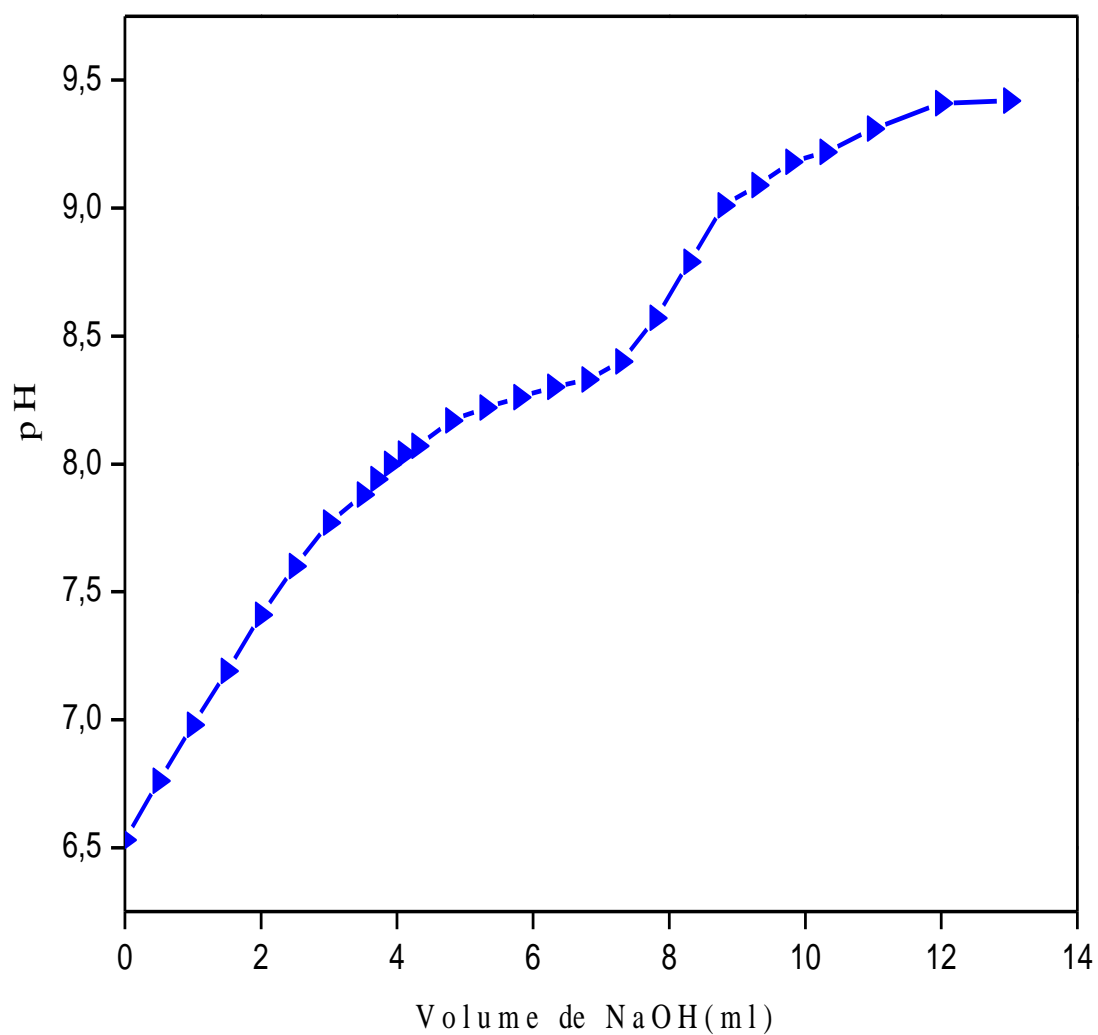


Figure 33 : Dosage pH-métrique de la N2HB4NA

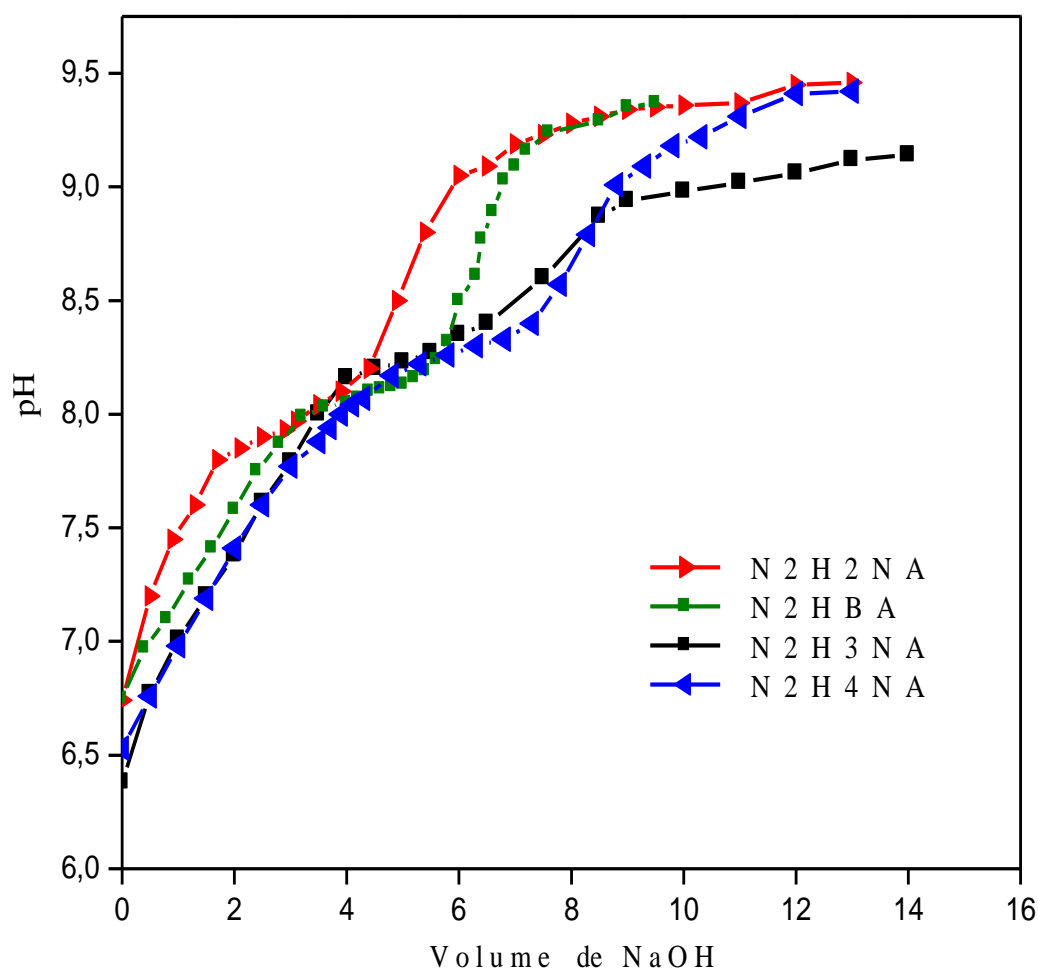


Figure 34 : Évaluation comparative de dosage des ligands dans [Eau ($\text{Na}_2 \text{SO}_4$ 0.33M) – chloroforme].

Selon les informations tirées des graphiques, il est clair que chaque ligand présente une seule site d'acide, qui concerne la déprotonation du groupe phénolique OH.

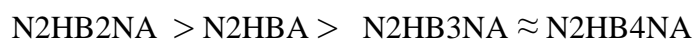
Selon les observations de la figure 34, les formes de courbes présentent une similarité notable entre elles, à l'exception La courbe d'estimation pour la déprotonation du groupe OH du ligand substitué en nitro dans la position ortho, présente un écart significatif par rapport aux autres ligands.

Les valeurs de pK_A (pH de neutralisation) sont établies en les lisant directement sur les courbes de titrage, ce qui permet une détermination simple. Les résultats sont ensuite récapitulés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Les pK_A des ligands dans un système biphasique

| Equilibre | N2HBA | N2HB2NA | N2HB3NA | N2HB4NA |
|-----------------------|-------|---------|---------|---------|
| Déprotonation de (OH) | 7.95 | 7.90 | 7.99 | 8.01 |

En se basant sur les valeurs de pK_A (pH de neutralisation) indiquées dans le tableau 8. et qui illustrent la neutralisation du groupe phénolique OH dans le système biphasique. En analysant ces valeurs ainsi que l'emplacement du substituant nitro sur la partie aniline, on peut conclure l'ordre d'acidité croissante est le suivant :



Nous avons noté précédemment que, une formation d'une liaison intramoléculaire entre l'hydroxyle de la partie aldéhyde salicylique et les électrons libres de l'atome d'azote. Le composé N-(2-hydroxybenzylidène)-2-nitroaniline présente une acidité élevée par rapport aux autres ligands. Cela peut être attribué que l'emplacement du fragment nitro dans la position ortho, qui diminue la densité électronique dans cette liaison, favorisant ainsi sa rupture. Par conséquent, la liaison O-H devient moins électronique, ce qui facilite également sa rupture, entraînant ainsi un pK_a plus bas.

Chapitre IV

**Analyse les mécanismes réactionnels
lors de la séparation des métaux par des
ligands de type N₂HBNA**

Lorsqu'un ion est entouré 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.

Toutes les recherches menées sur nos ligands ont porté sur leur équilibre entre la forme cétone et énol, leur arrangement spatial, leur réactivité acido-basique dans les systèmes homogène et hétérogène, ainsi que leur répartition dans le système chloroforme-eau, ce qui a permis de déterminer leurs constantes d'acidité. Ces investigations ont révélé leurs capacités de séparation les ions métalliques.

La méthode de séparation des métaux de transition à l'aide des composés de type salicylidèneaniline substituées a été examinée en détail dans plusieurs études [103-105]. tandis que les ligands de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituées par un groupement nitro dans l'ortho-, méta- ou para-aniline, ces molécules n'ont pas été étudiées comme des agents complexant lors des techniques de séparations des cations métallique.

Dans notre chapitre, nous nous concentrons sur l'analyse des mécanismes réactionnels impliqués dans la séparation des cations en utilisant des molécules organiques de type N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline. Nous avons mené une étude sur l'effet du pH et de la concentration de ligand, respectivement.

L'objectif de ces recherches est de perfectionner les paramètres d'extraction tout en explorant les proportions et les stœchiométries des substances extraites et en définissant les constantes d'extraction conditionnelles.

.IV.1 PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1.1 Produits et solutions

- La solution de cuivre a été préparée à partir de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) (Fluka) et sulfate de sodium (Na_2SO_4) (Fluka) utilisé comme milieu ionique.
- La solution de cobalt a été préparée à partir de sulfate de cobalt ($\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) (Fluka) et sulfate de sodium (Na_2SO_4) (Fluka) utilisé comme milieu ionique.
- La solution de nickel a été préparée à partir de sulfate de nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) (Fluka) et sulfate de sodium (Na_2SO_4) (Fluka) utilisé comme milieu ionique.
- N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline (N2HBNA) ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$) : $M_r = 242 \text{ g/mol}$.

- La solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration (10^{-1} M) de même force ionique.

IV.1.2 Procédure d'extraction

Dans un dispositif de verre à température contrôlée, 25 ml d'une solution aqueuse contenant 100 ppm de cuivre (II), 400 ppm de cobalt (II) et 100 ppm de nickel (II) sont mélangés avec 25mL de chaque ligand 0,01, 0,02 et 0,04 M soluble dans le chloroforme. Le mélange des deux phases est assuré par agitation magnétique. Le pH de la phase aqueuse est varié en ajoutant au système l'hydroxyde de sodium 0,1 M de même force ionique unitaire.

Après 30 minutes, lorsque l'équilibre d'extraction étant largement atteint, nous prélevons des échantillons de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du métal au pH considéré.

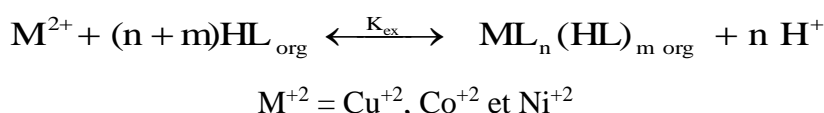
La concentration du cuivre (II), le cobalt (II), le nickel (II) dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations du métal dans la phase aqueuse avant et après l'extraction. Le cuivre (II), le cobalt (II), le nickel (II) absorbe respectivement à $\lambda_{\max} = 810\text{nm}$, $\lambda_{\max} = 511\text{nm}$, $\lambda_{\max} = 720\text{nm}$.

On note que, les concentrations initiales du nickel(II), cobalt(II) et cuivre(II) dans la phase aqueuse égale respectivement $6,8 \cdot 10^{-3}$, $6,78 \cdot 10^{-3}$ et $1,57 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

IV.2. DISCUSSION DES RESULTATS

IV. 2.1 Effet du pH sur les mécanismes réactionnels

Dans un solvant organique de chloroforme, la technique de séparation des métaux par un agent complexant de type N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline notée HL_{org} est donnée par l'équilibre :



Afin d'aboutir à une relation permettant de calculer log D, Nous rappelons la relation qui permet de calculer K_{ex} .

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{ML}_n(\text{HL})_m_{\text{org}}] [\text{H}^+]_{\text{aq}}^n}{[\text{M}^{m+}]_{\text{aq}} [\text{HL}]_{\text{org}}^{n+m}}$$

En effectuant un calcul mathématique simple, on peut obtenir l'expression finale qui permet de calculer la constante de distribution pour chaque métal.

$$\log D_{\text{Cu}} = (n + m) \cdot \log[\text{HL}]_{\text{org}} + \log K_{\text{ex}} + n \text{ pH} \quad (36)$$

$$\log D_{\text{Co}} = (n + m) \cdot \log[\text{HL}]_{\text{org}} + \log K_{\text{ex}} + n \text{ pH} \quad (37)$$

$$\log D_{\text{Ni}} = (n + m) \cdot \log[\text{HL}]_{\text{org}} + \log K_{\text{ex}} + n \text{ pH} \quad (38)$$

Dans le chloroforme à 25°C et à $[\text{HL}]_{\text{org}}$ constant, l'influence du pH sur l'évolution de $\log D$ a été réalisée pour la technique de séparation des métaux en milieu sulfate de force ionique unitaire par nos agents complexants à des quantités de molaires bien déterminées.

Nous avons présenté dans les figures (35-43) ci-dessous les courbes ($\log D = f(\text{pH})$), toutes les courbes sont des fonctions linéaires avec une tangente voisine de 2. Cela indique qu'il y a un échange de deux protons entre l'agent complexant et l'ion métallique.

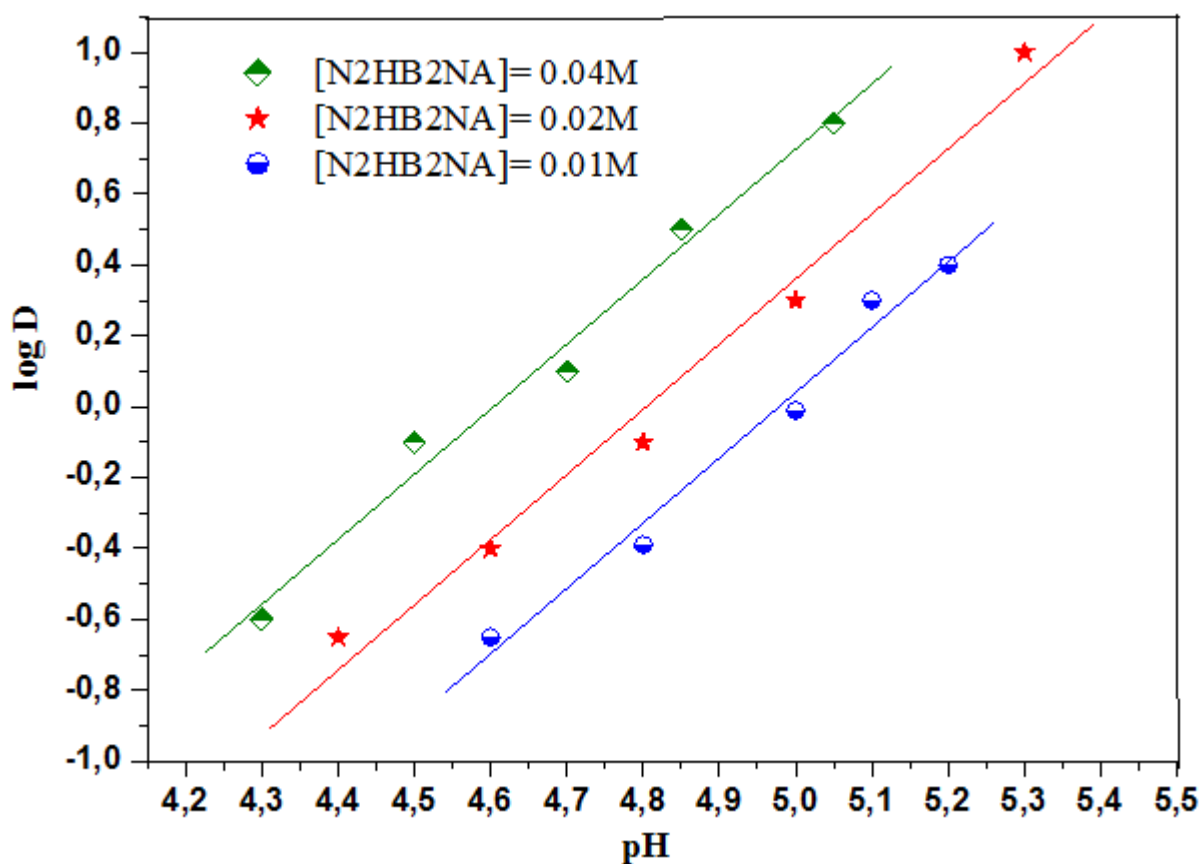


Figure 35 : Séparation du Cu^{+2} par N2HB2NA.

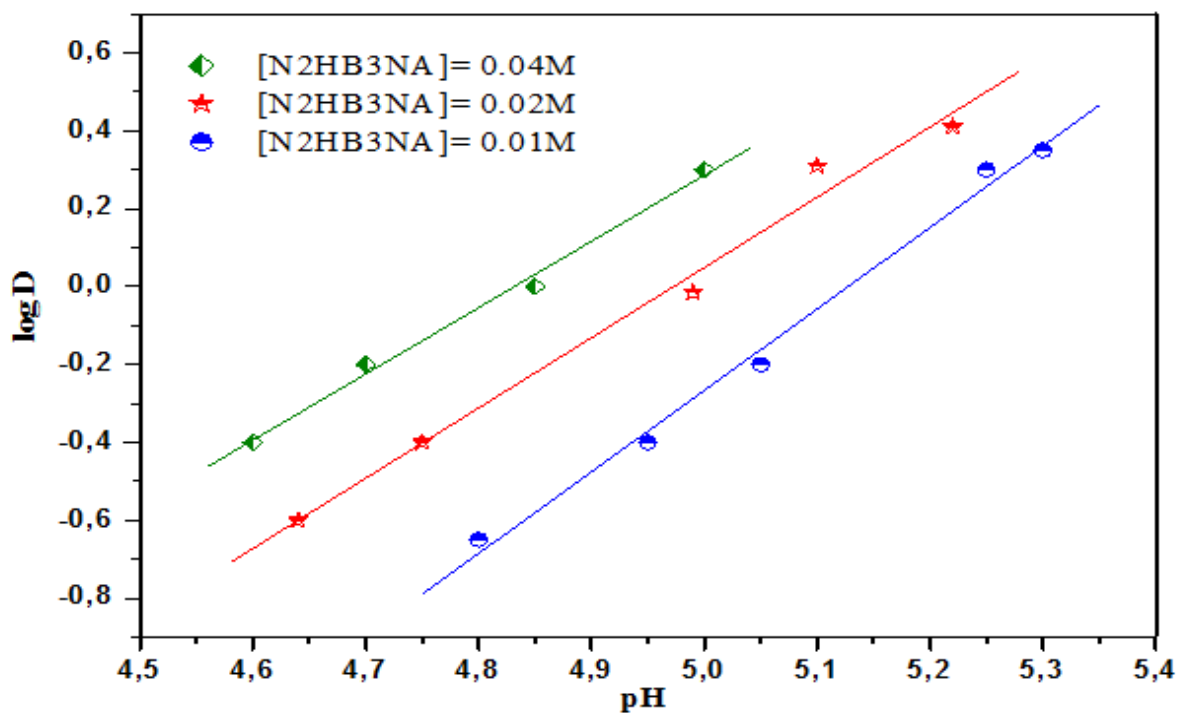
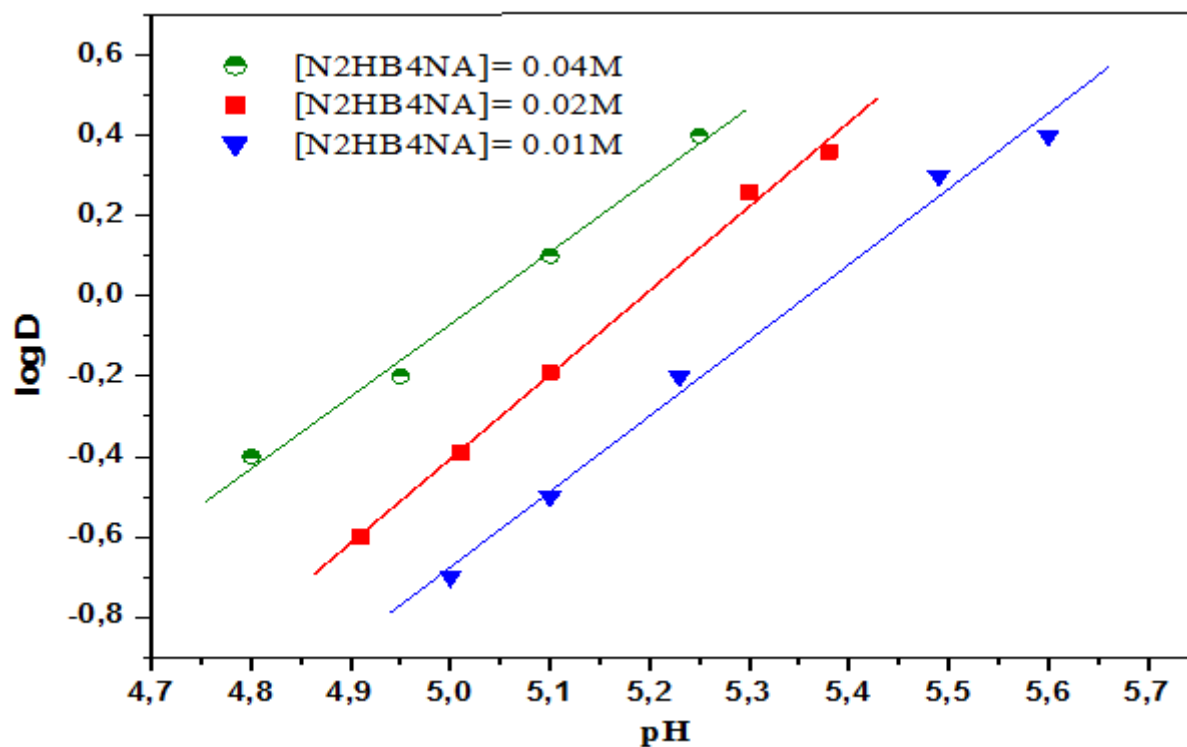
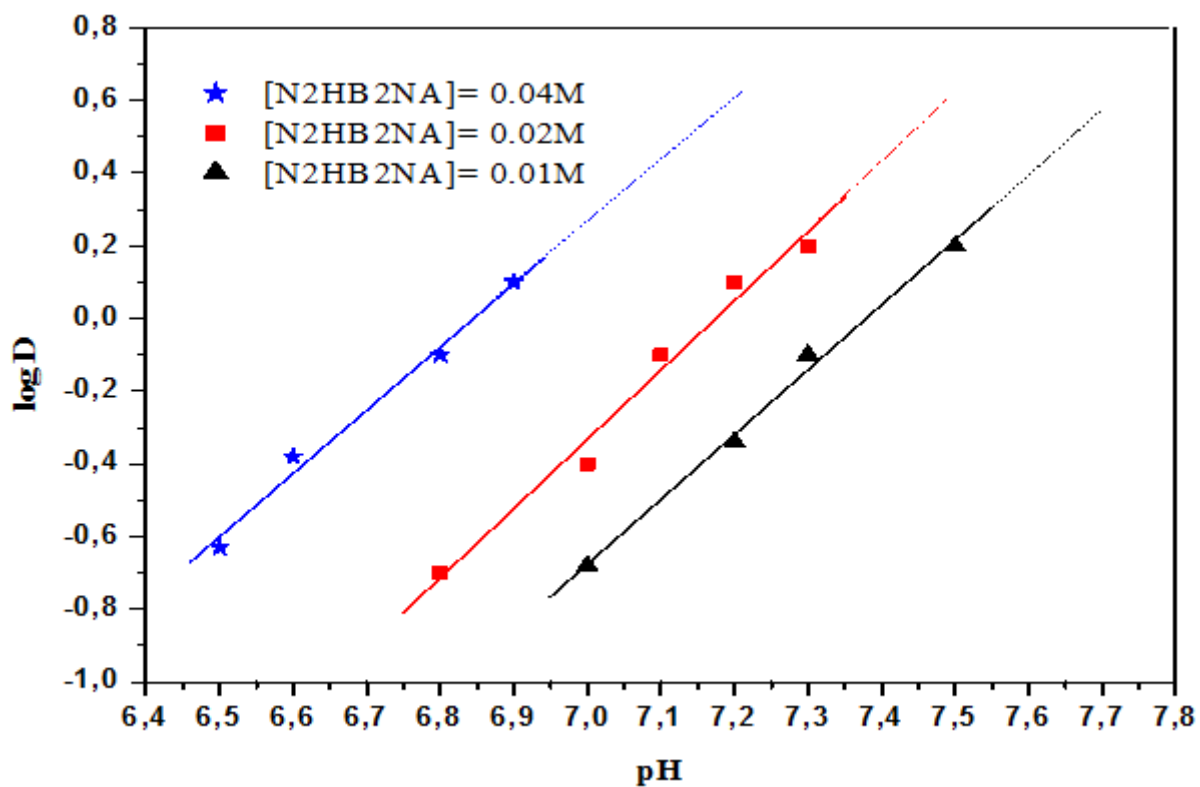


Figure 36 : Séparation du Cu^{+2} par N2HB3NA.

Figure 37 : Séparation du Cu^{2+} par N2HB4NA .Figure 38 : Séparation du Co^{2+} par N2HB2NA .

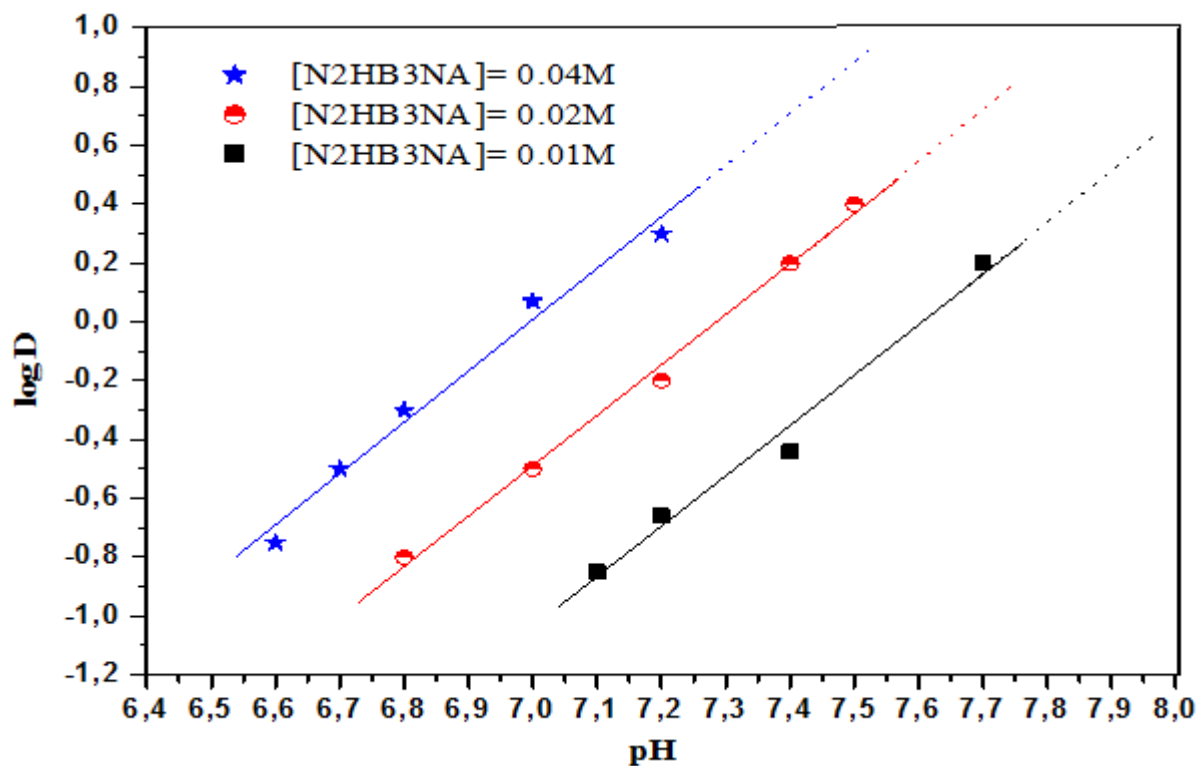


Figure 39 : Séparation du Co^{+2} par N2HB3NA .

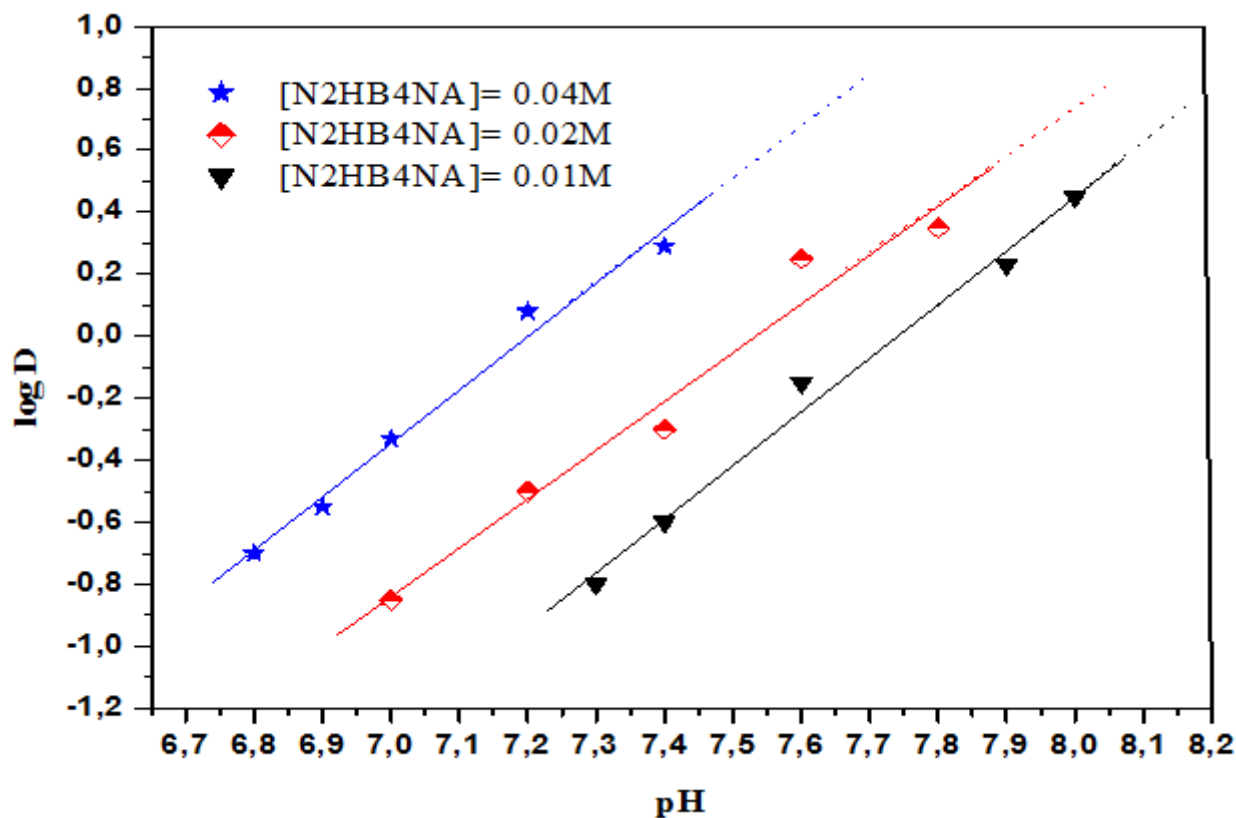


Figure 40 : Séparation du Co^{+2} par N2HB4NA .

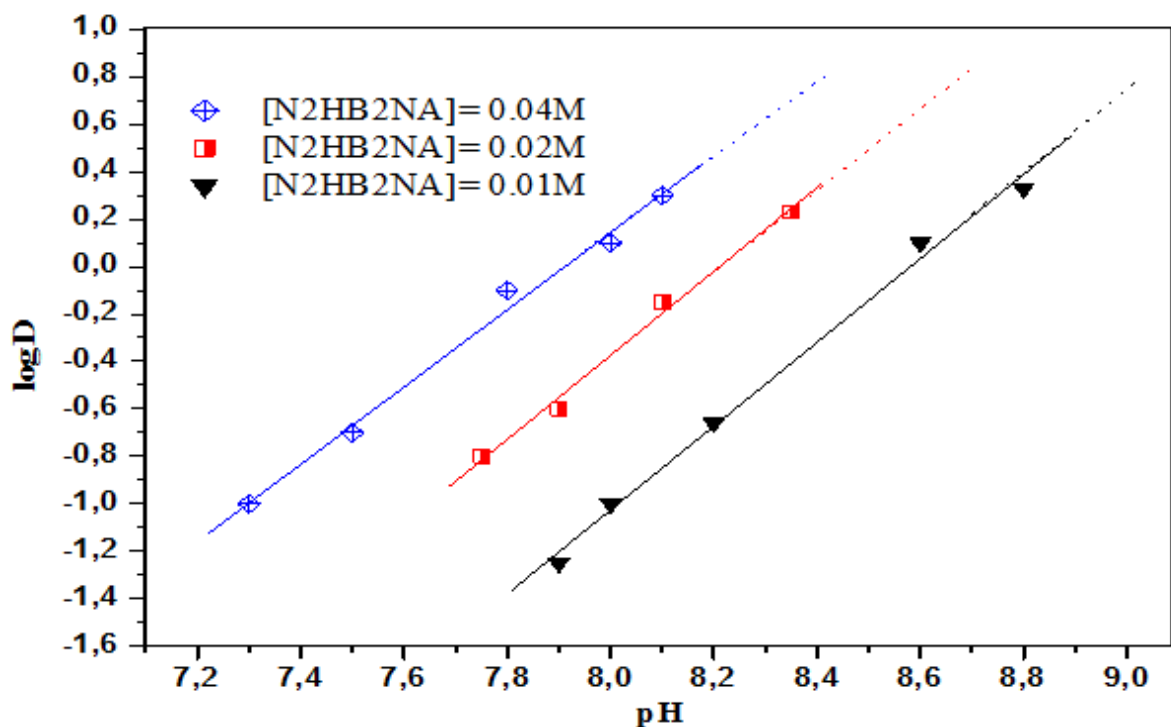


Figure 41 : Séparation du Ni²⁺ par N2HB2NA.

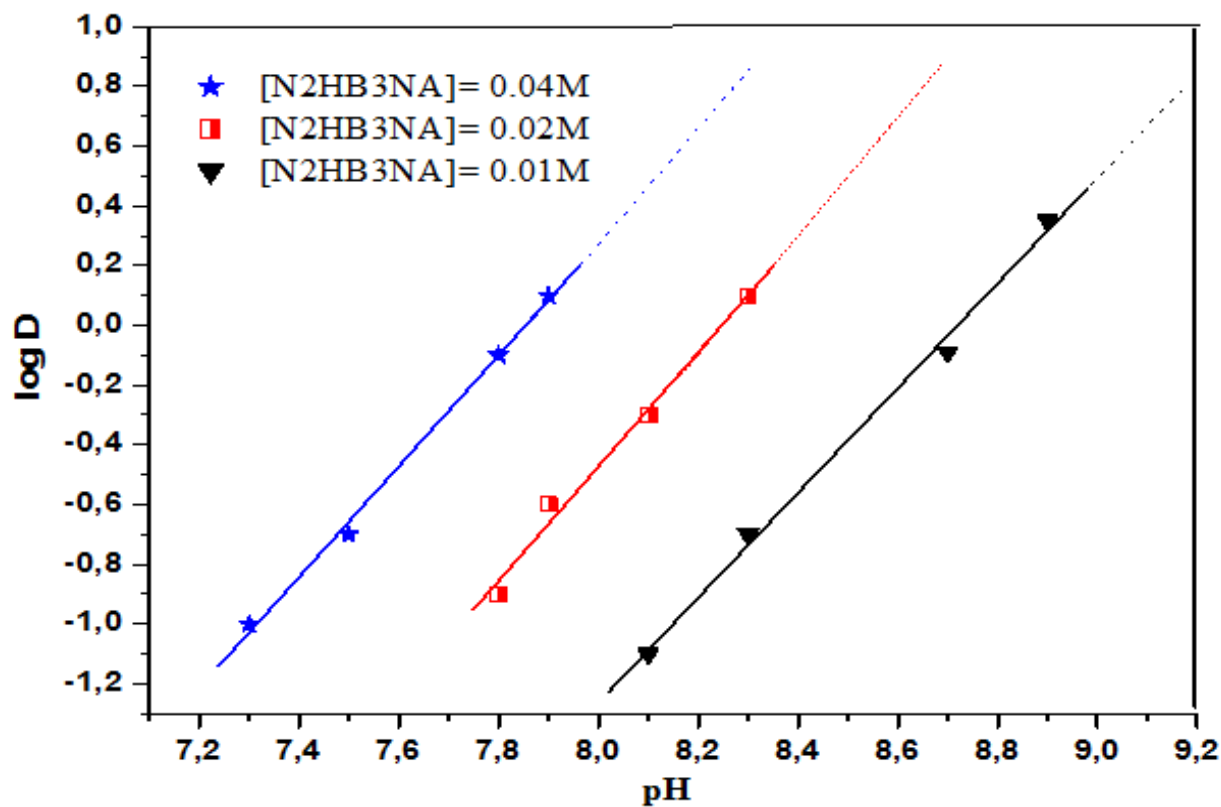


Figure 42 : Séparation du Ni²⁺ par N2HB3NA.

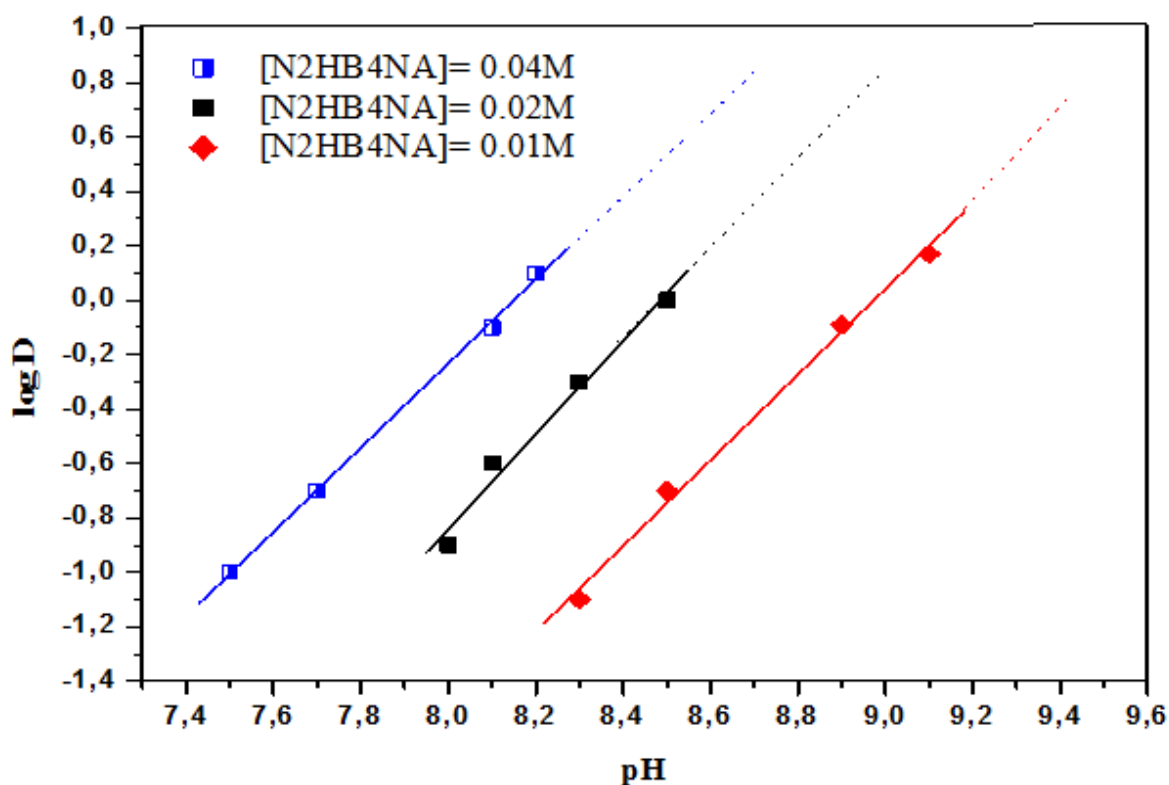


Figure 43 : Séparation du Ni²⁺ par N2HB4NA.

Nous avons observé que lors de l'opération de séparation des ions cobalt (Co²⁺) et nickel (Ni²⁺) en utilisant nos agents complexants, une troisième phase s'est formée. Cette phase était identifiable par l'apparition d'un film à l'interface. Cette observation expérimentale a perturbé le processus de complexation, et Avec le temps, la séparation des métaux devient de plus en plus difficile.

De nombreuses recherches se focalisent sur la détermination des limites de formation de cette couche, en tenant compte de plusieurs paramètres tels que la quantité de ligand, la quantité molaire du soluté, la nature du solvant utilisé, la géométrie de l'agent complexant, ainsi que la réactivité et la mobilité des réactifs, et par conséquent de déterminer la température efficace [106].

Zolotov et al. [107], ont étudié l'opération de séparation des ions cobalt (Co²⁺), par une molécule organique 4-Benzoyl-3-Methyl-1-Phenyl-5-Pyrazolinone. Ils constatent la présence d'une couche à l'interface lorsque la concentration du métal est supérieure à une valeur

égale à $0,2 \cdot 10^{-3} \text{M}$. Lorsque l'alcool est ajouté, la troisième phase disparaît et le processus de l'extraction s'améliore.

Brunette et all. [108], ont utilisé le Tri-n-octylamine, un deuxième ligand comme un facteur auxiliaire avec une molécule 4-Benzoyl-3-Methyl-1-Phenyl-5-Pyrazolinone, pour effectuée la séparation des ions cobalt (Co^{2+}) à partir de milieux perchlorates. Ils constatent que l'extraction du (Co^{2+}) augmente et que la couche disparaît.

IV.2.2 Effet de la concentration du ligand sur les mécanismes réactionnels

A pH constant, dans le chloroforme à 25°C , l'influence de la concentration du ligand $[\text{HL}]_{\text{org}}$ sur l'évolution de $\log D$ a été étudié, lors de la technique de séparation du Cu^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} de force ionique unitaire en milieu sulfate par nos ligands 0.01, 0.02 et 0.04M (figures 44-52).

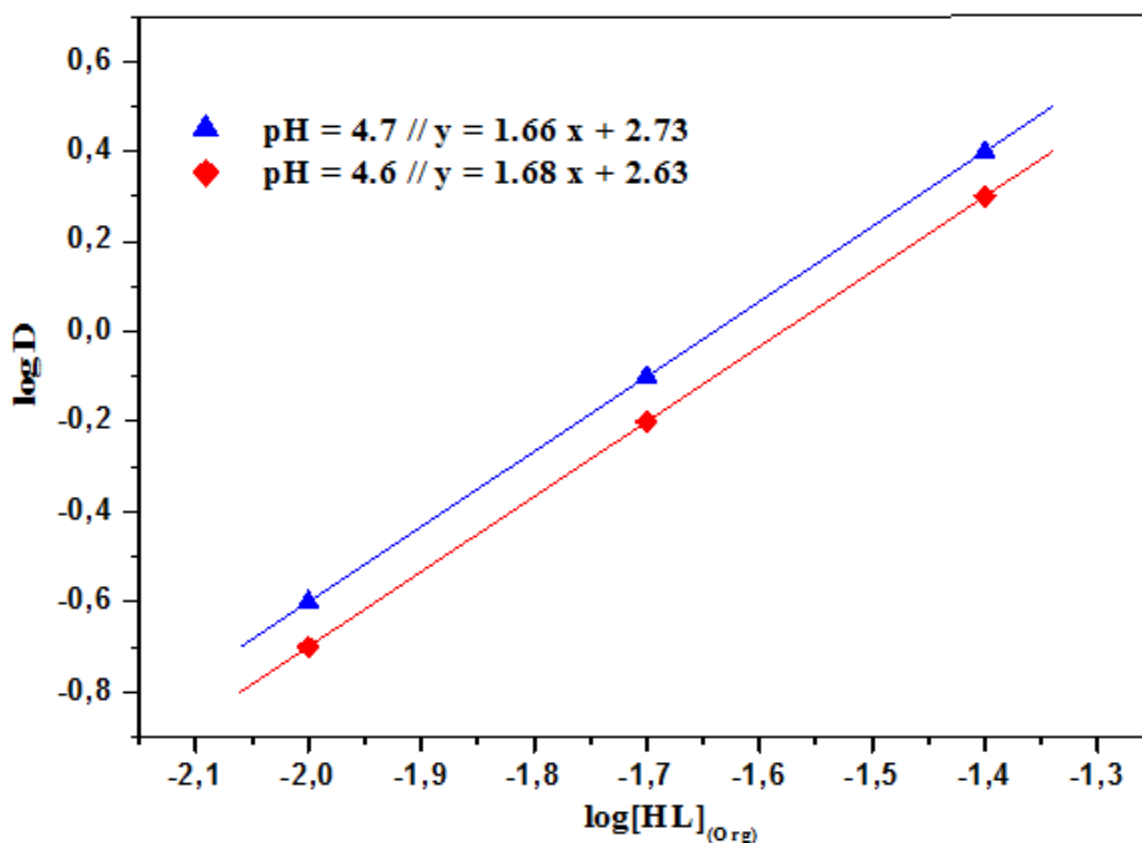


Figure 44 : Effet de la concentration du ligand (N2HB2NA) sur la séparation du Cu^{2+}

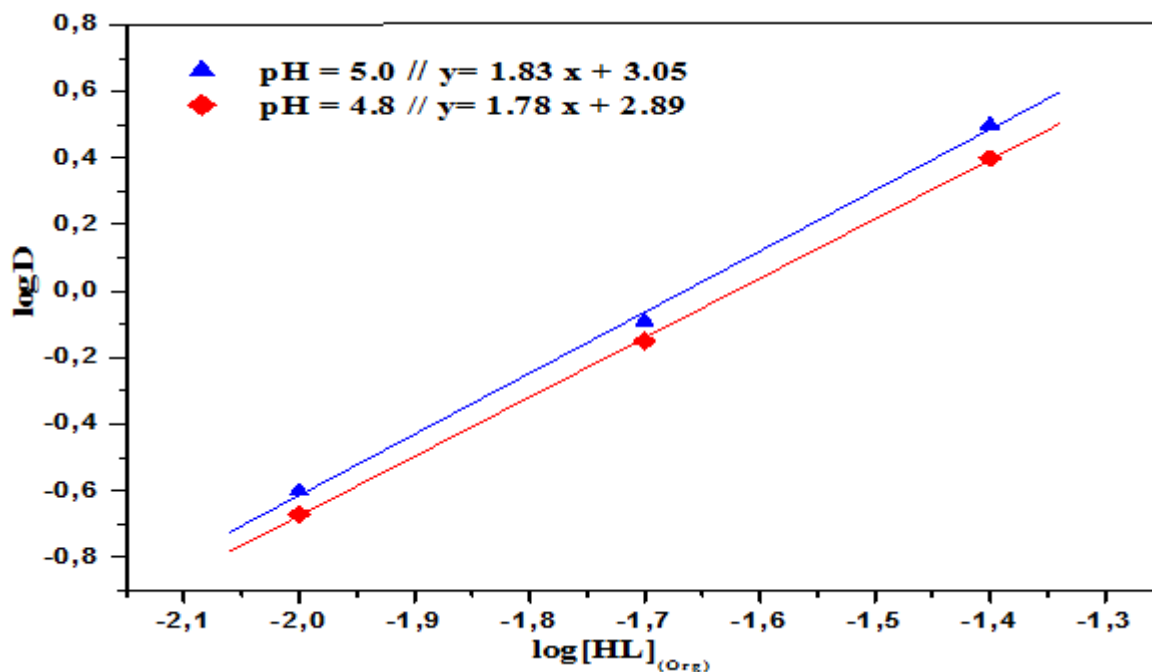


Figure 45 : Effet de la concentration du ligand (N2HB3NA)
sur la séparation du Cu⁺²

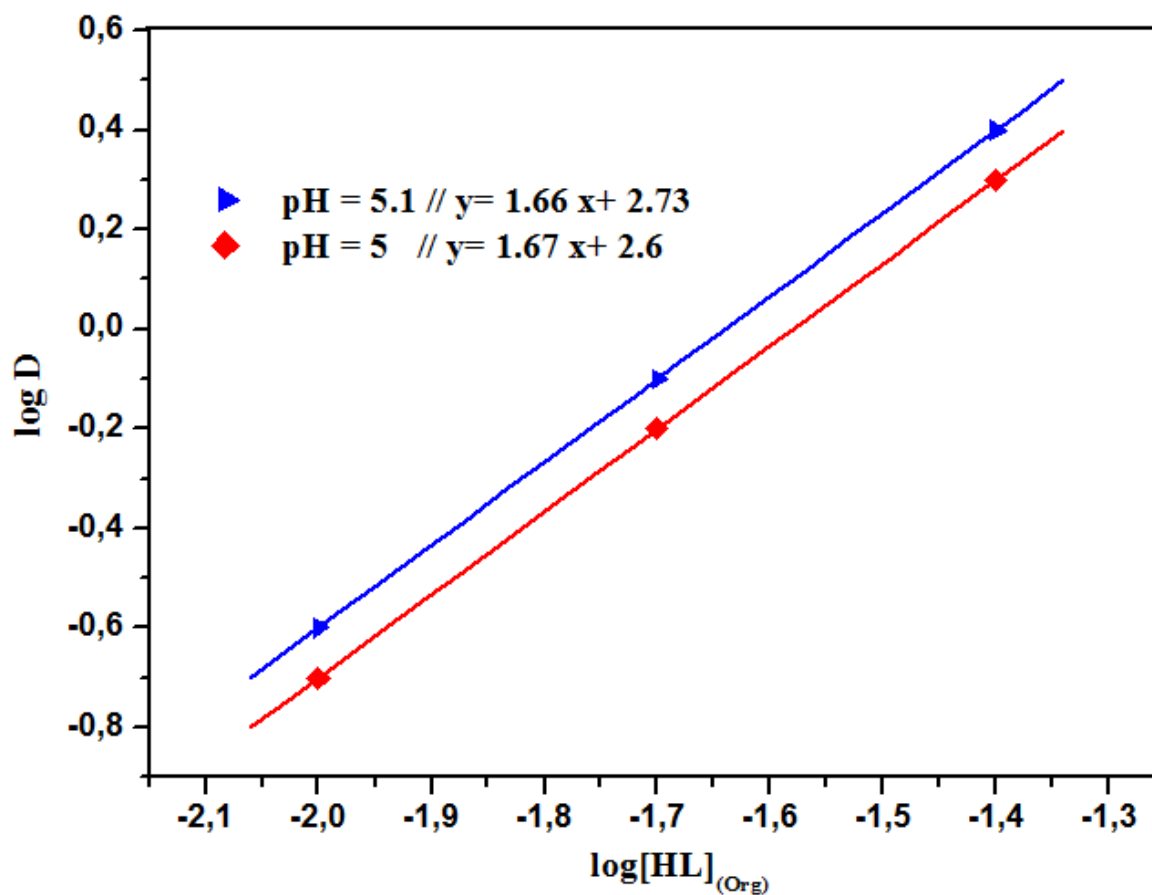


Figure 46 : Effet de la concentration du ligand (N2HB4NA)
sur la séparation du Cu⁺²

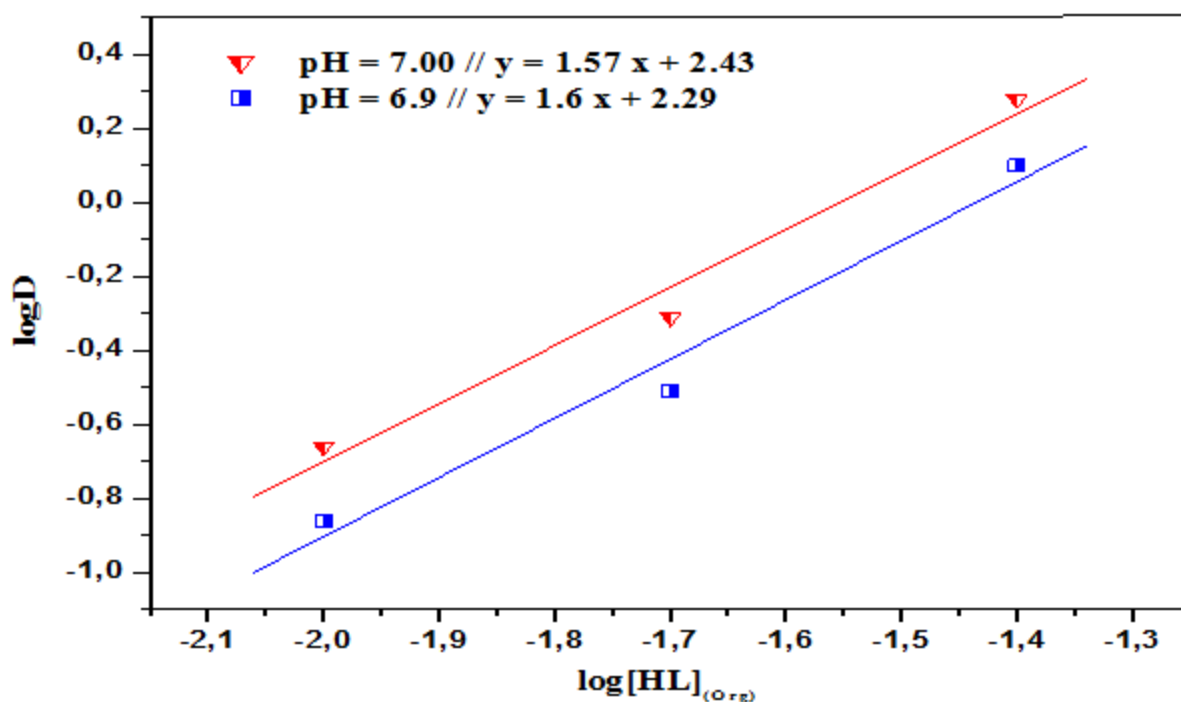


Figure 47 : Effet de la concentration du ligand (N2HB2NA)
sur la séparation du Co^{+2}

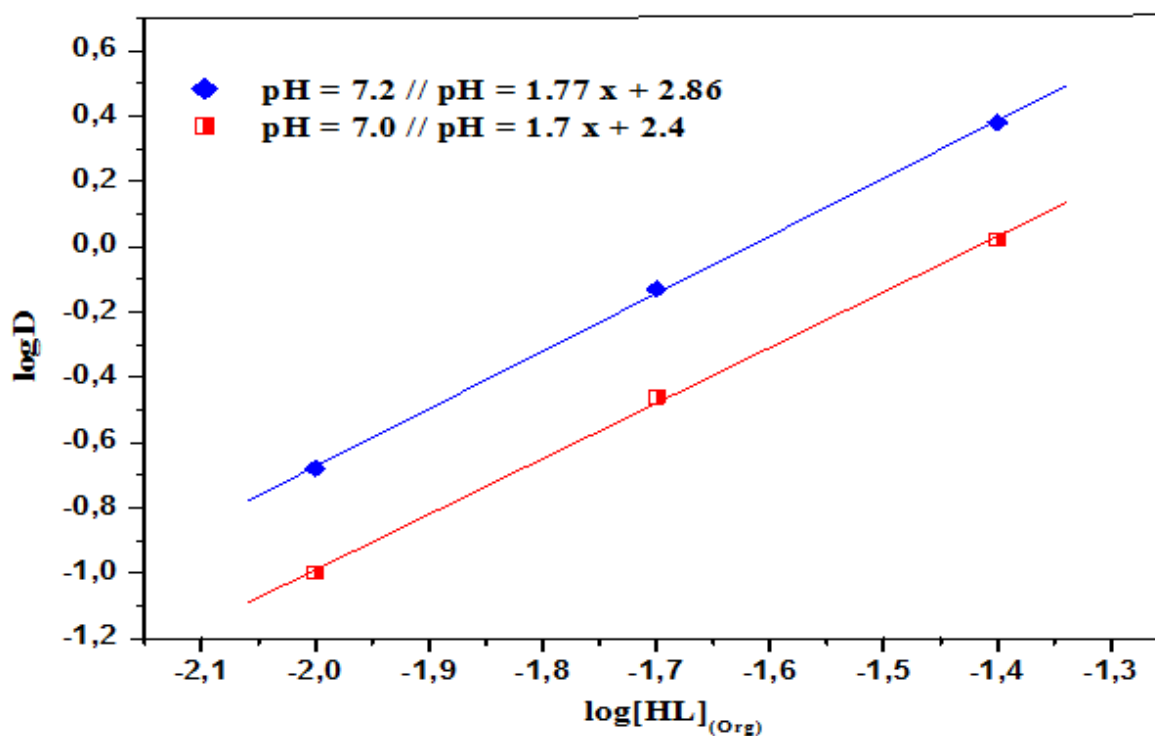


Figure 48 : Effet de la concentration du ligand (N2HB3NA)
sur la séparation du Co^{+2}

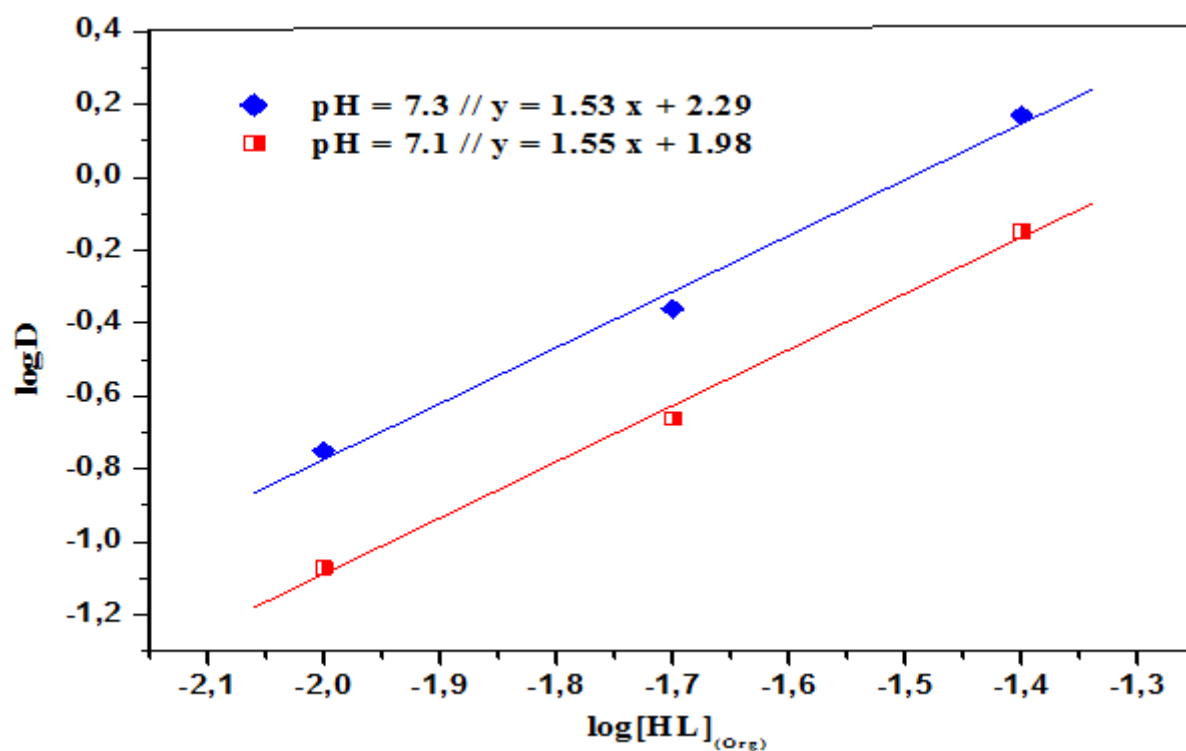


Figure 49 : Effet de la concentration du ligand (N2HB4NA)
sur la séparation du Co^{+2}

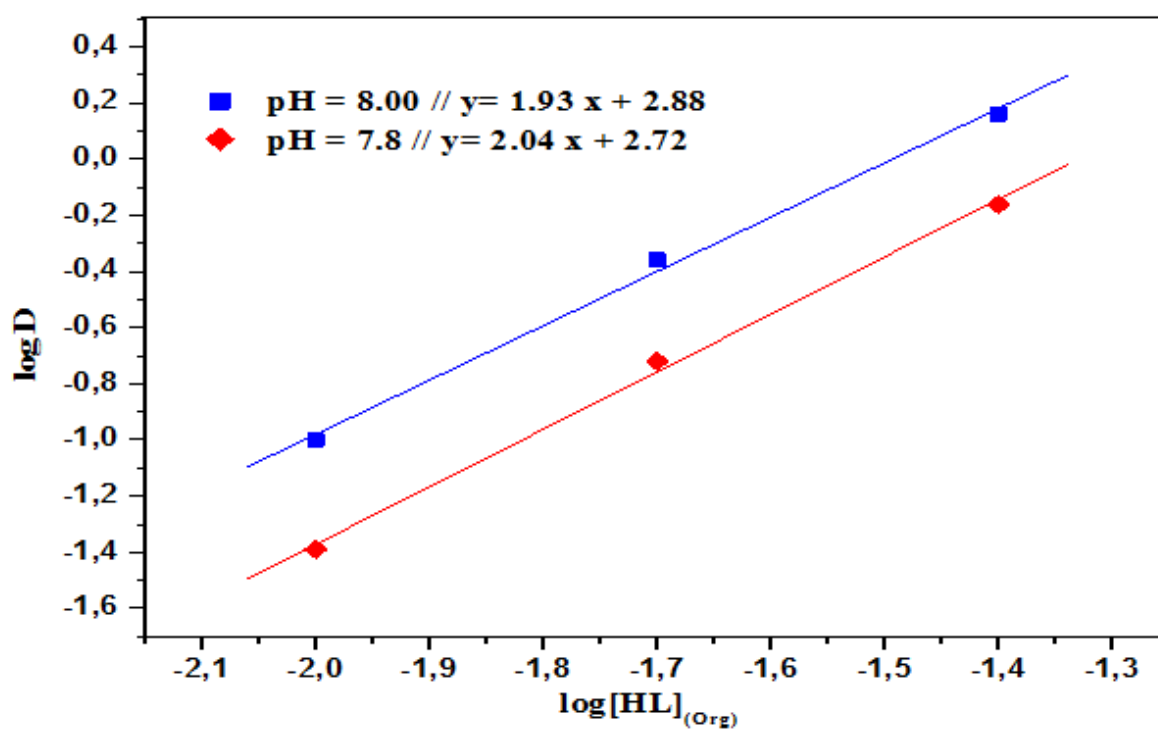


Figure 50 : Effet de la concentration du ligand (N2HB2NA)
sur la séparation du Ni^{+2}

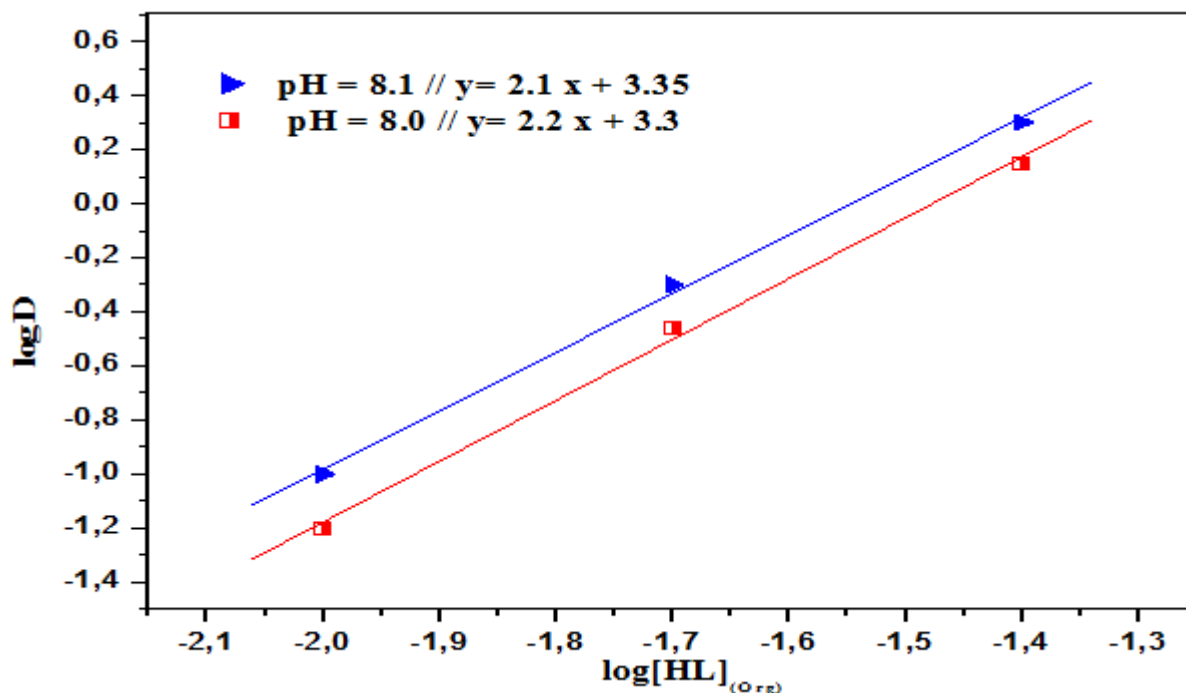


Figure 51 : Effet de la concentration du ligand (N2HB3NA)
sur la séparation du Ni²⁺

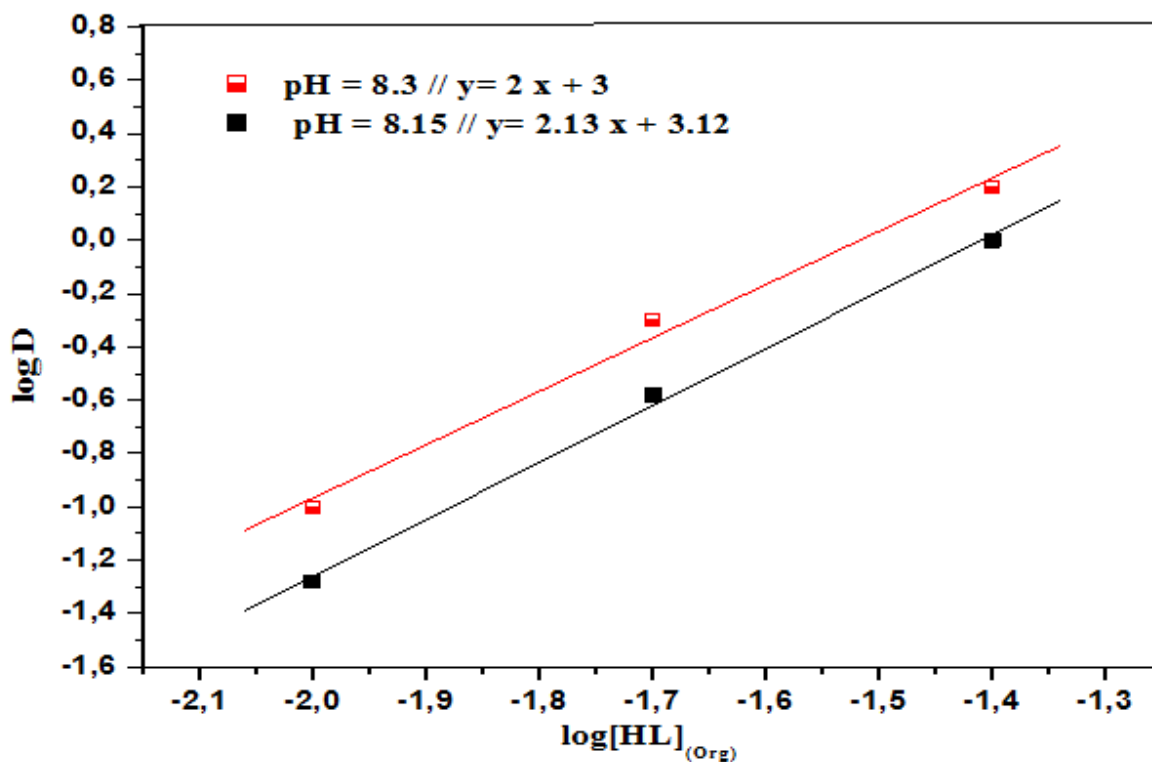
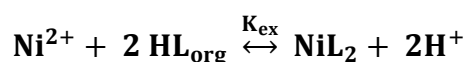
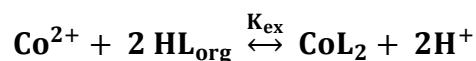
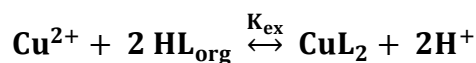


Figure 52 : Effet de la concentration du ligand (N2HB4NA)
sur la séparation du Ni²⁺

Les graphiques obtenus montrent des fonctions linéaires avec une tangente voisine de 2. Ceci suggère que chaque complexe organométallique formé dans la phase organique est associé à deux molécules d'agent complexant, conformément aux équilibres suivants :



Selon les résultats des deux études précédentes, nous pouvons conclure qu'il y a une contribution de deux molécules d'agent complexant dans la composition du complexe organométallique obtenue, ce qui signifie que le métal centrale est entouré par deux molécules du ligand via de leurs groupement phénolates. Ces résultats correspondent à des études effectuées sur la séparation de quelque ions métallique en utilisant le même type des base de schiff [67].

Lorsqu'un ion est entouré 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.

L'analyse infrarouge révèle les groupes fonctionnels dans une molécule en se basant sur les modes de vibration de ces groupes, lesquels sont influencés par le reste de la molécule. Chaque molécule présente un spectre d'absorption unique, résultant de cette interaction spécifique entre ses composants, permettant ainsi son identification.

Les spectres infrarouges des complexes obtenus des métaux correspondants aux bases de Schiff ont été enregistrés dans une région de fréquence comprise entre 500 et 4000 cm^{-1} sont représentés sur les figures (53-55) ci-dessous.

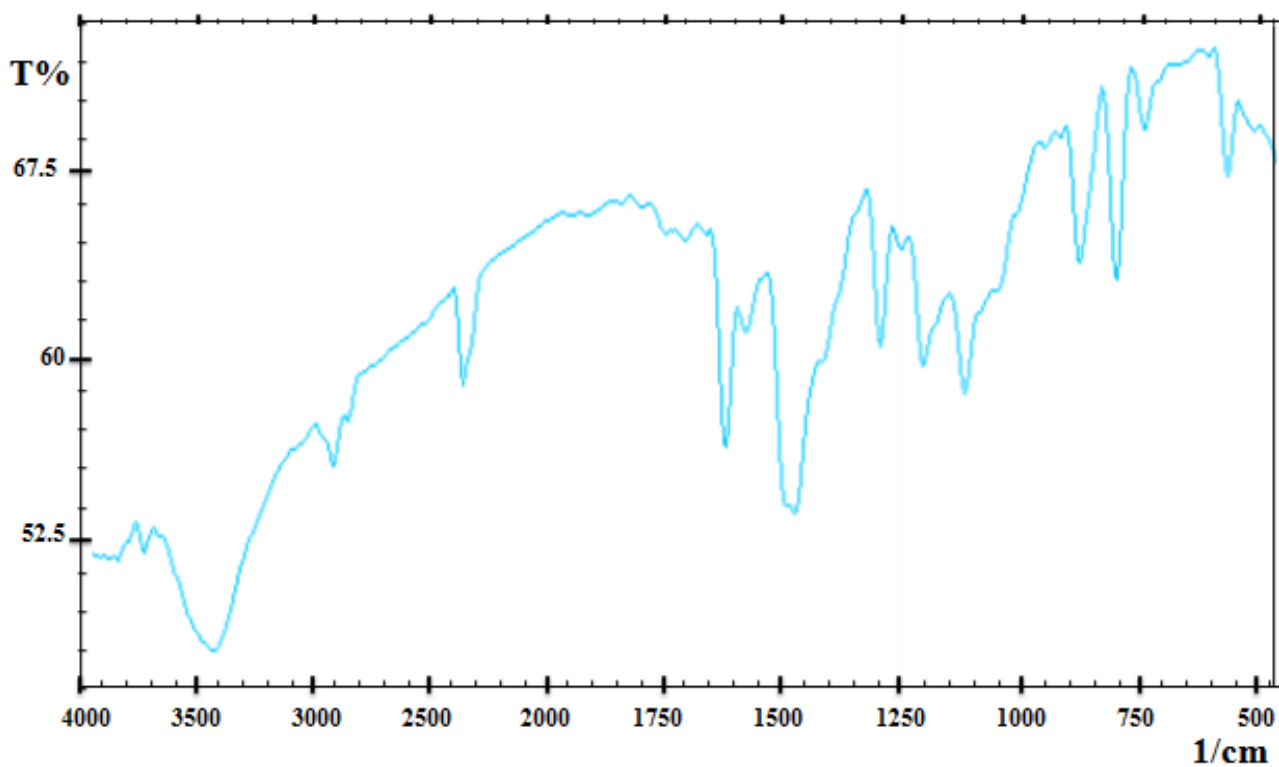


Figure 53: Spectre Infrarouge du complexe $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{HB}_2\text{NA})_2]$.

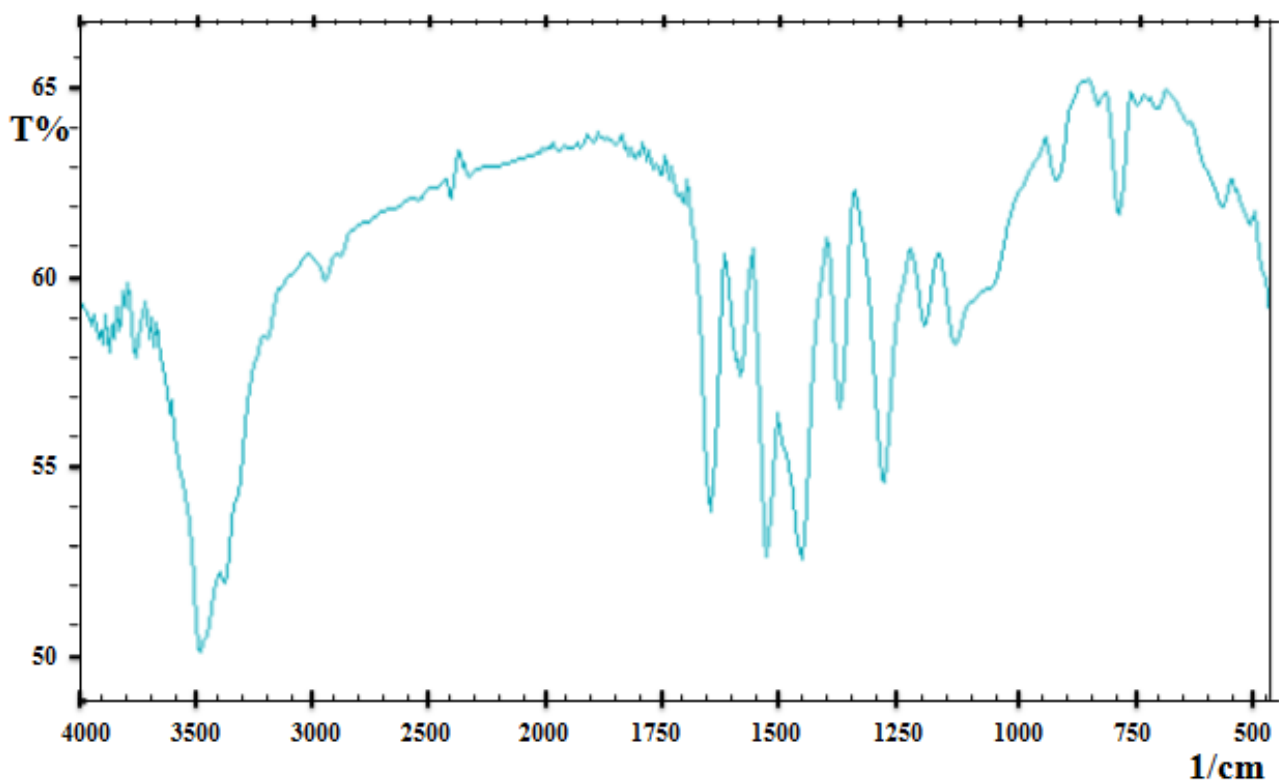


Figure 54: Spectre Infrarouge du complexe $[\text{Co}(\text{N}_2\text{HB}_2\text{NA})_2]$.

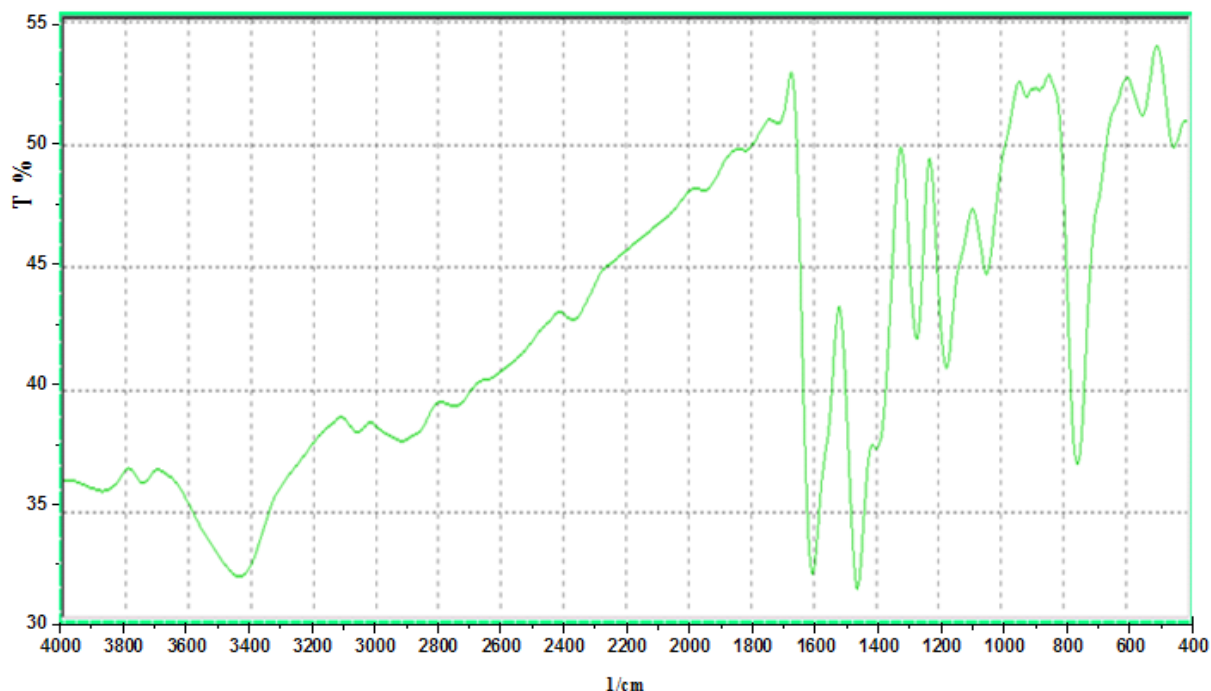


Figure 55: Spectre Infrarouge du complexe $[\text{Ni}(\text{N2HB3NA})_2]$.

Les spectres IR peuvent révéler des données importantes sur le groupe fonctionnel lié à l'atome métallique. Les tableaux (9 à 11) illustrent les bandes spectrales IR importantes existant dans les complexes CuL_2 , CoL_2 et NiL_2 .

Tableau 9: Les différentes bandes caractéristiques des complexes CuL_2 .

| complexes | $\nu(\text{C}=\text{N})$ | $\nu(\text{C}-\text{O})$ | $\nu(\text{Cu}-\text{N})$ | $\nu(\text{Cu}-\text{O})$ |
|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| $\text{Cu}(\text{N2HB2NA})_2$ | 1620 | 1312 | 567 | 564 |
| $\text{Cu}(\text{N2HB3NA})_2$ | 1601 | 1353 | 560 | 560 |
| $\text{Cu}(\text{N2HB4NA})_2$ | 1624 | 1327 | 556 | 556 |

Tableau 10: Les différentes bandes caractéristiques des complexes CoL_2 .

| complexes | $\nu(\text{C}=\text{N})$ | $\nu(\text{C}-\text{O})$ | $\nu(\text{Co}-\text{N})$ | $\nu(\text{Co}-\text{O})$ |
|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| $\text{Co}(\text{N2HB2NA})_2$ | 1597 | 1304 | 565 | 580 |
| $\text{Co}(\text{N2HB3NA})_2$ | 1607 | 1355 | 560 | 575 |
| $\text{Co}(\text{N2HB4NA})_2$ | 1618 | 1326 | 556 | 571 |

Tableau 11: Les différentes bandes caractéristiques des complexes NiL₂ [94].

| complexes | $\nu(\text{C}=\text{N})$ | $\nu(\text{C}-\text{O})$ | $\nu(\text{Ni}-\text{N})$ | $\nu(\text{Ni}-\text{O})$ |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Ni(N2HB2NA) ₂ | 1614 | 1302 | 568 | 677 |
| Ni(N2HB4NA) ₂ | 1599 | 1305 | 580 | 588 |

L'étude comparative du spectre infrarouge du complexe avec celui des ligands libres montre :

- L'apparition de nouvelles bandes dans le spectre du complexe.
- Le déplacement de certaines bandes du ligand dans le complexe.

La bande de vibration de la liaison (C=N) s'est déplacée vers les faibles nombres d'ondes (1597 à 1627 cm⁻¹), ce déplacement est dû à la formation de nouvelle liaison entre l'azote et l'ion métallique. Ce qui est confirmé par l'apparition de nouvelles bandes vers les faibles nombres d'ondes (435 cm⁻¹ à 675 cm⁻¹) dues à la liaison (M-O) et (M-N) [109, 110].

On note que, la fréquence de vibration de la liaison C-O varie en fonction de nombreux facteurs, notamment de la substitution sur le cycle phénolique. En général, la fréquence de vibration de la liaison C-O phénolique est souvent observée dans la gamme des infrarouges, généralement entre 1000 et 1300 cm⁻¹. Cette région est caractéristique des vibrations des liaisons C-O.

Dans notre cas, cette fréquence de la liaison est déplacée vers des valeurs plus élevées, passant de 1302 à 1355 cm⁻¹. Ceci suggère la déprotonation du groupe OH phénolique et donc, le phénomène de coordination avec l'ion métallique à travers l'azote et l'oxygène phénolique [111].

Notons aussi, des fréquences observée entre 3400 et 3500 cm⁻¹ peut résulter de la présence d'eau sous forme de treillis, hydratée ou coordonnée [112].

En se basant sur les données relatives à l'influence du pH et l'influence de la concentration de l'agent complexant sur les mécanismes réactionnels, ainsi que sur les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge concernant la technique de la séparation des métaux par la N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline, Nous suggérons les structures géométriques présentées ci-après pour les complexes (voir Figure 56).

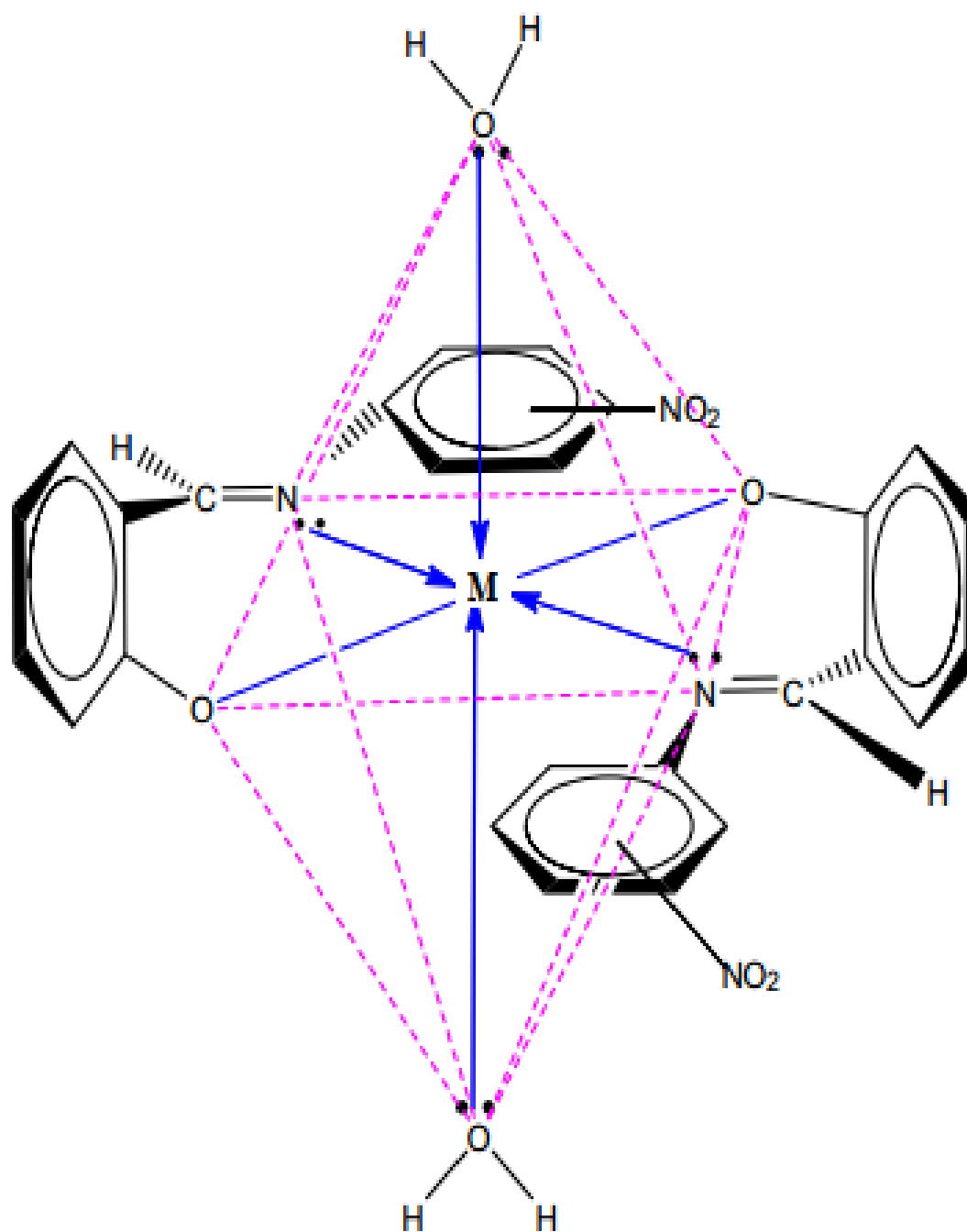


Figure 56: Géométries proposées du complexes $ML_2(H_2O)_2$
(M = Cu, Co et Ni).

IV.2.3 Taux de séparation des ions métalliques

Les graphiques illustrant les taux de séparation des métaux par les agents complexant de type N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline, à une concentration de 0,02 M dans le chloroforme, sont présentés sur les figures (57-59).

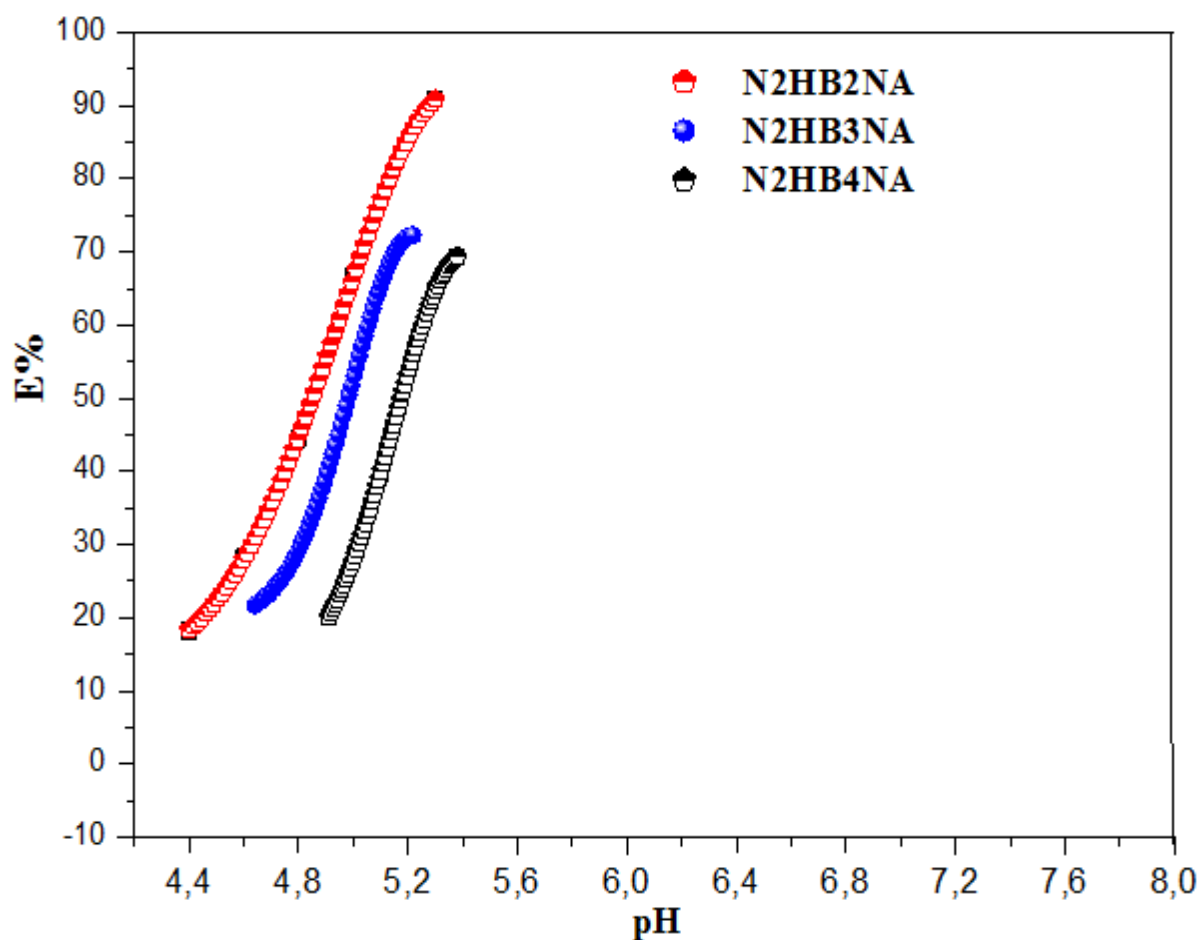
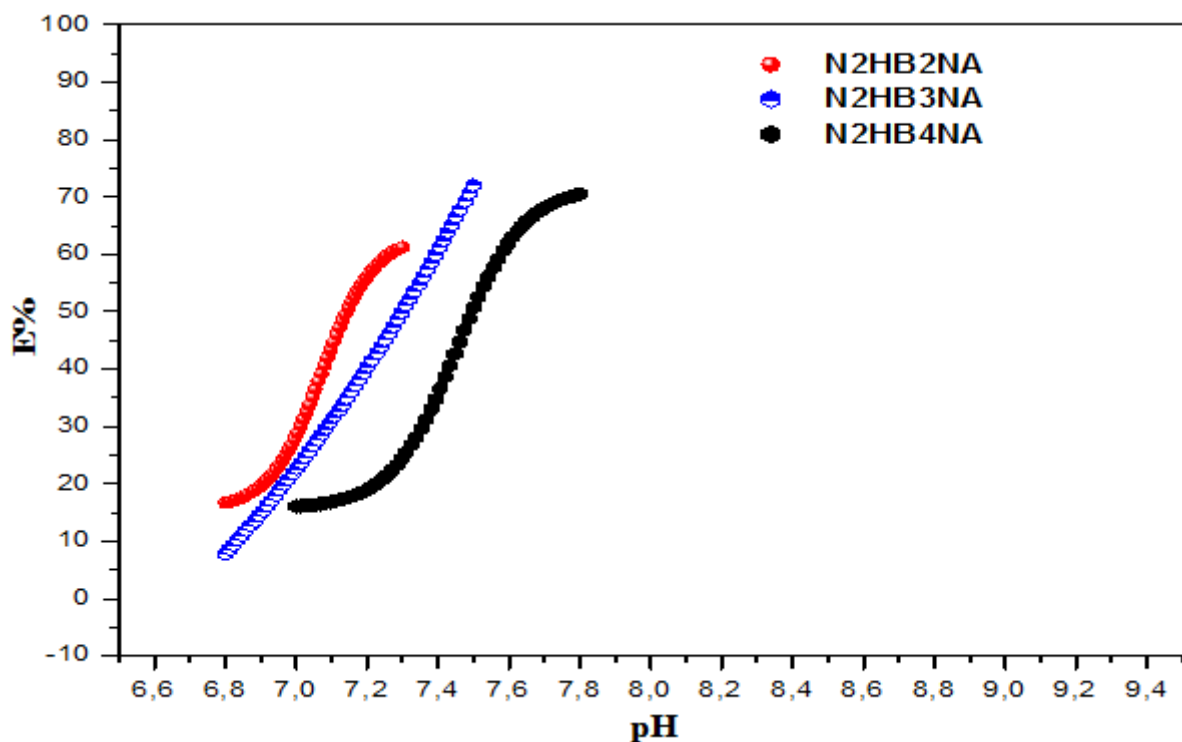
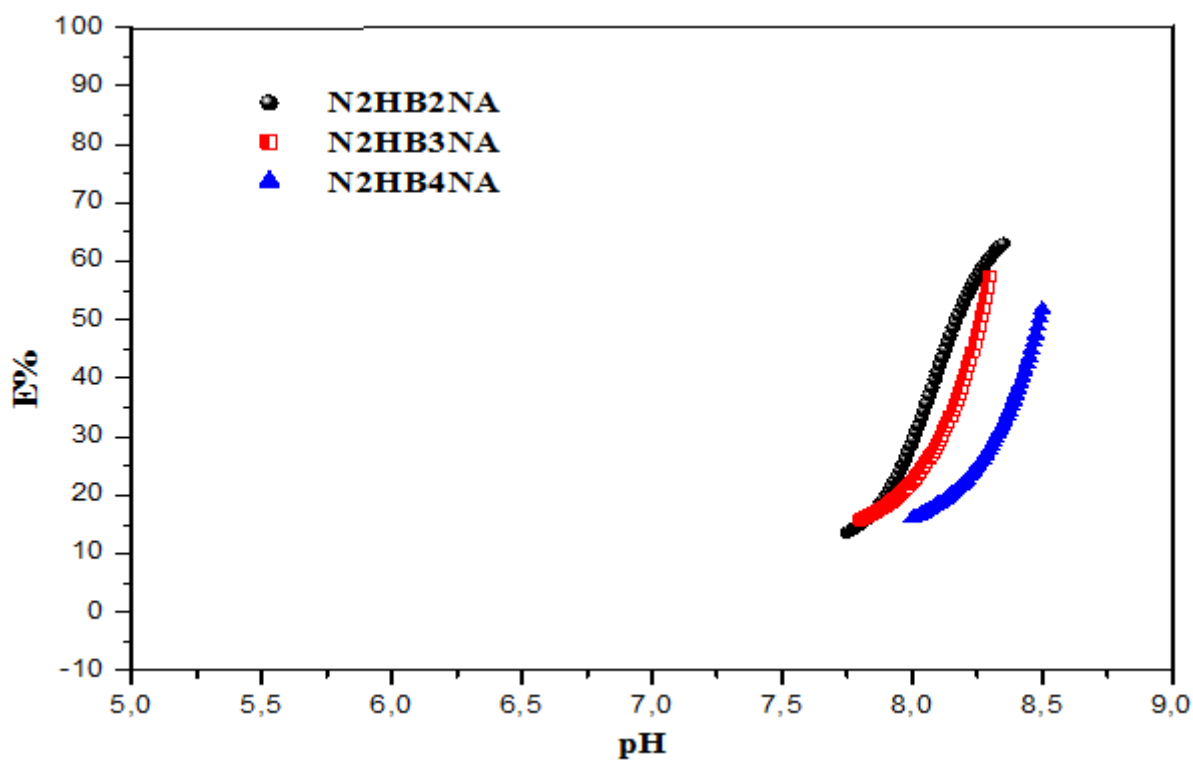


Figure 57: Taux de séparation du Cu(II) en fonction du pH

**Figure 58:** Taux de séparation du Co(II) en fonction du pH**Figure 59:** Taux de séparation du Ni(II) en fonction du pH

de la séparation des métaux par des ligands de type N2HBNAs

Le taux de séparation obtenue par de nos agents augmente proportionnellement à l'élévation du pH, ce qui indique clairement un échange cationique entre le métal et l'agent extractant. En effet, si aucun proton n'était échangé lors de la séparation du métal, le pH ne devrait pas influencer sur le taux de la procédure de séparation. Dans le tableau 12, les valeurs sont présentées pour illustrer l'ordre de séparation des métaux. On observe que l'ordre de performance de la séparation de nos agents de complexation pour chaque métal est selon :

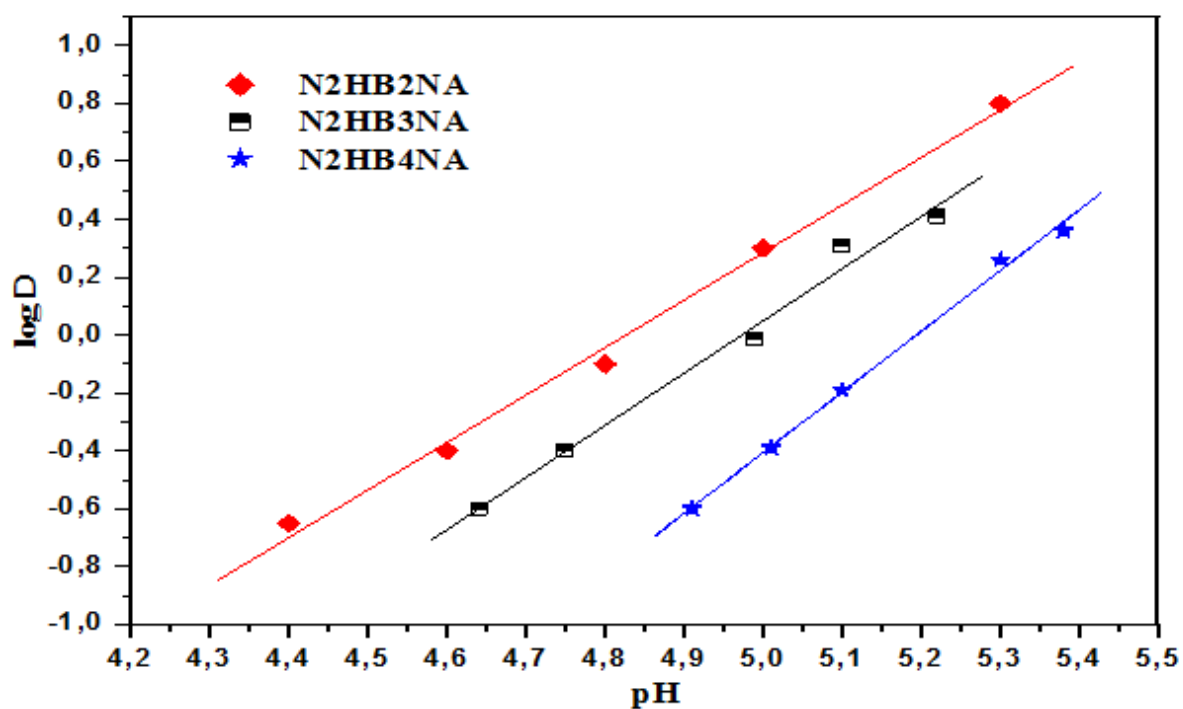
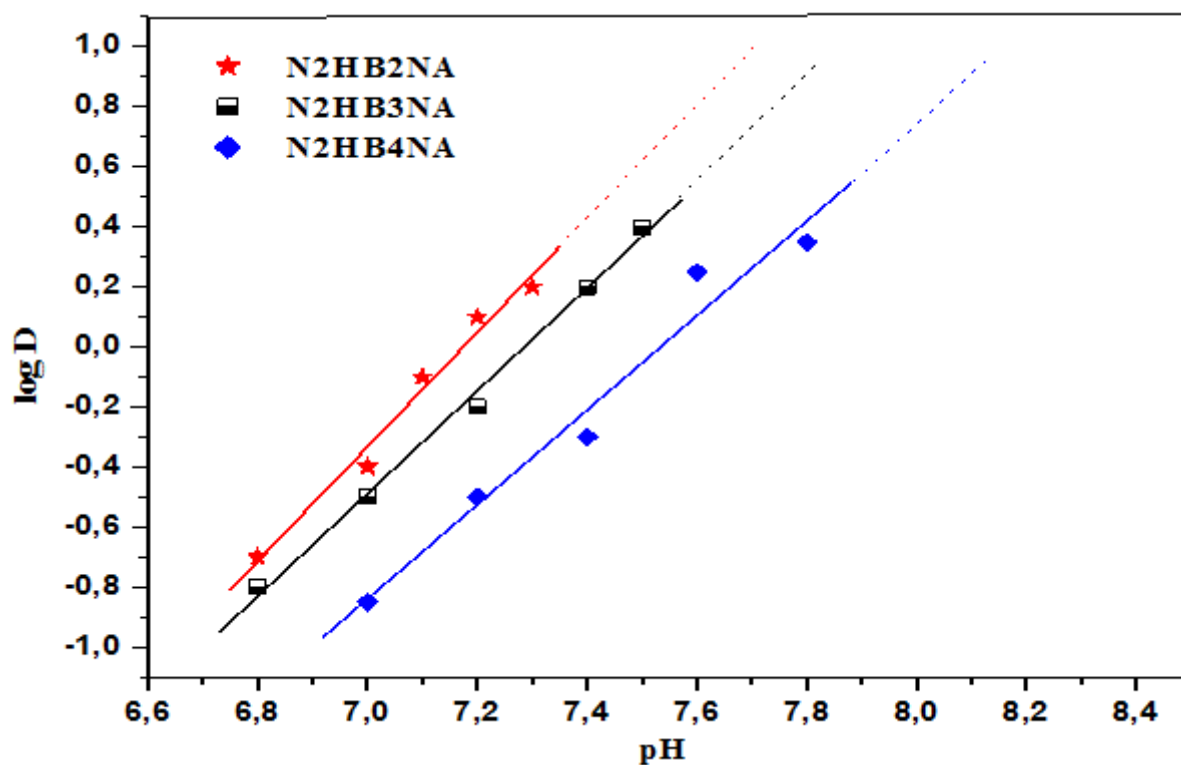


Tableau 12: Valeurs des taux de séparation ($E\%_{\text{ex}}$) des ions métalliques par N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline 0.02M.

| Extractant | N2HB2NA | N2HB3NA | N2HB4NA |
|--|---------|---------|---------|
| $E\%_{\text{ex}}$ [Cu(II)] à pH= 5.1 | 78.38% | 66.15% | 39.19% |
| $E\%_{\text{ex}}$ [Co(II)] à pH=7.3 | 61.28% | 49.06% | 24.58% |
| $E\%_{\text{ex}}$ [Ni(II)] à pH=8.2 | 54.73% | 39.54% | 21.83% |

IV.2.4. Évaluation des trois agents complexant

Pour comparer les différents extractants et déterminer celui qui est le plus efficace pour séparer les ions de Cu^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} , des courbes $\log D = f(\text{pH})$ ont été établies pour chacun des extractants à une concentration de 0,02 M. Les courbes obtenues sont illustrées dans les figures (60-62) ci-dessous.

Figure 60: Évaluation comparative de l'extraction du Cu^{2+} .Figure 61: Évaluation comparative de l'extraction du Co^{2+} .

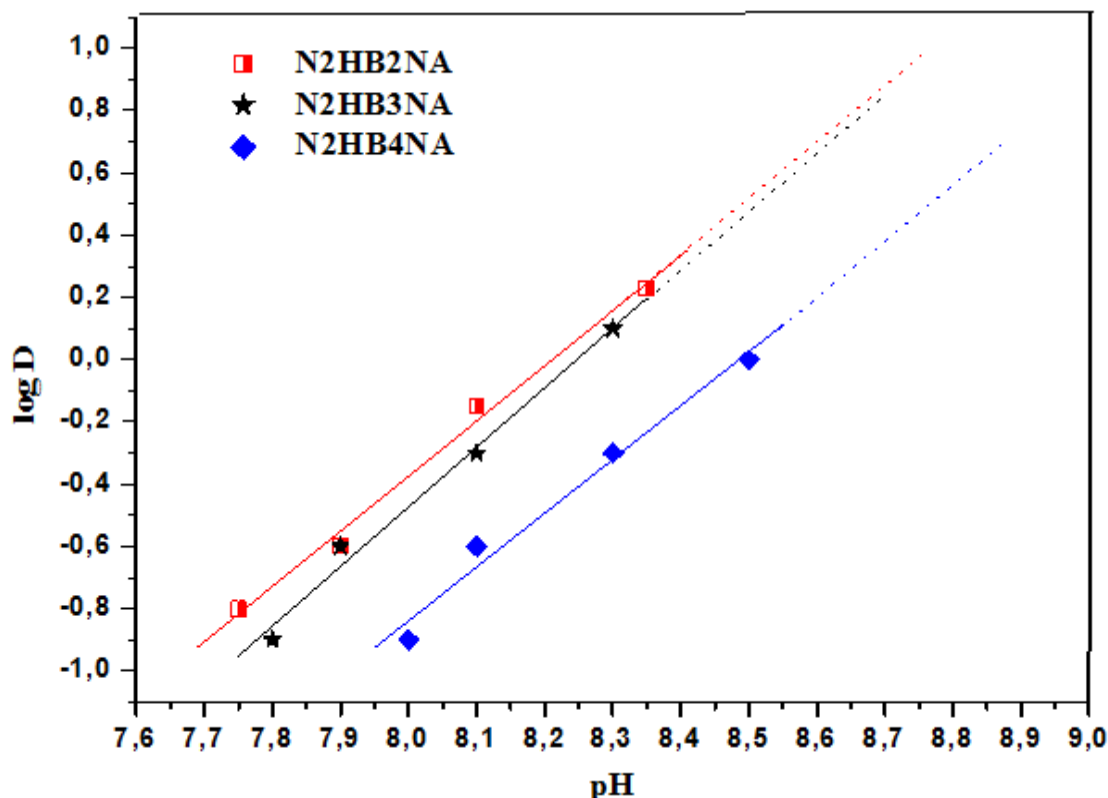


Figure 62: Évaluation comparative de l'extraction du Ni²⁺.

Les configurations des courbes obtenues permettent de déterminer l'ordre d'extraction croissante suivant



Après avoir déterminé les valeurs de constantes de séparation concernant chaque agent complexant en utilisant les équations (36, 37 et 38), la même séquence a été confirmée. Les valeurs correspondantes sont présentées dans le tableau (13).

Tableau 13: Valeurs (Log K_{ex}) d'extraction des trois métaux par N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline 0.02M.

| Extractant | N2HB2NA | N2HB3NA | N2HB4NA |
|------------------------------------|---------|---------|---------|
| log $K_{\text{ex}}[\text{Cu(II)}]$ | -6.28 | -6.53 | -7.02 |
| log $K_{\text{ex}}[\text{Co(II)}]$ | -10.94 | -11.15 | -11.56 |
| log $K_{\text{ex}}[\text{Ni(II)}]$ | -12.02 | -12.88 | -13.09 |

L'étude portant sur la séparation des métaux avec ces mêmes ligands a démontré qu'ils présentent des propriétés chélatantes, agissent comme des échangeurs de cations et interagissent via la paire d'électrons libre d'azote. De plus, les données de $\text{Log } K_{\text{ex}}$ mettent en évidence que la N-(2-hydroxybenzylidène)-2-nitroaniline présente le plus haut pouvoir extractant, suivi par la N-(2-hydroxybenzylidène)-3-nitroaniline, et enfin la N-(2-hydroxybenzylidène)-4-nitroaniline. Il est probable que cet ordre soit le résultat des différences d'acidité entre les ligands dans le (chloroforme-eau (Na_2SO_4)) abordé dans le chapitre précédent.

IV.2.5 Etude comparative de séparation des ions métalliques

Les figures (63-65) présentent des courbes comparatives de séparation des ions métalliques par nos agents complexants, à une concentration de 0,02 M.

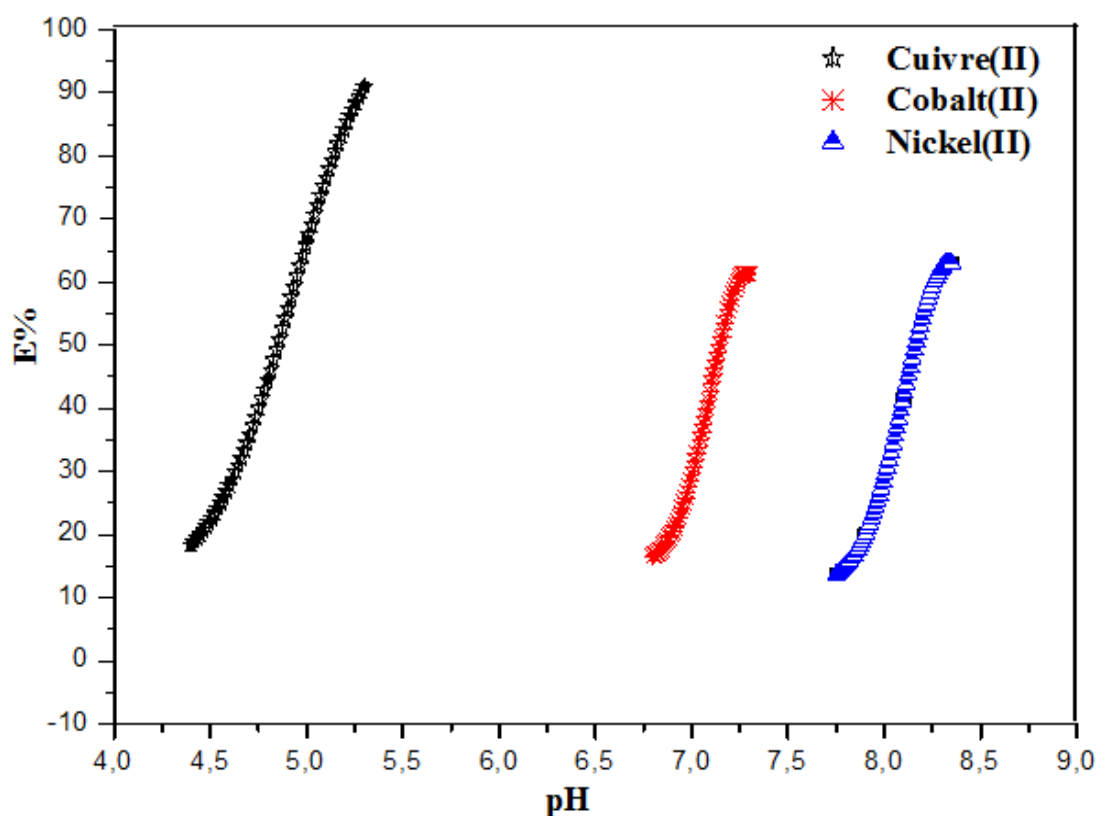


Figure 63: Taux de séparation des Cu^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} par N2HB2NA.

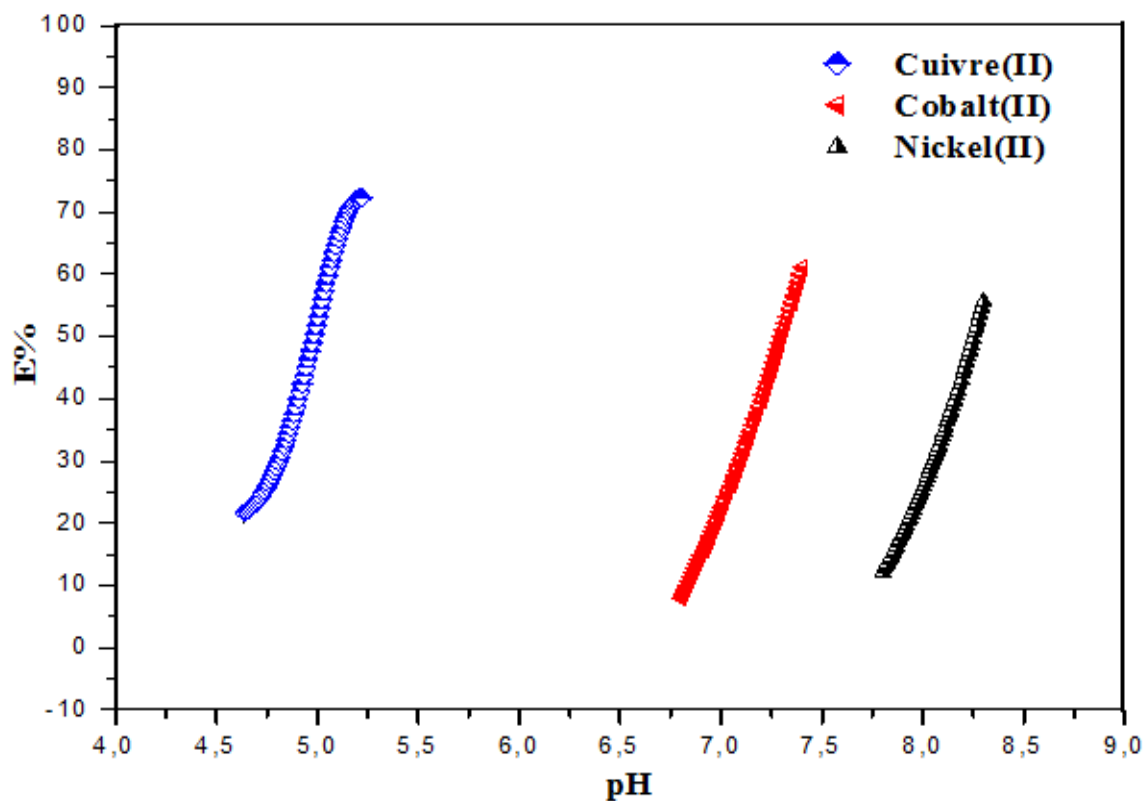


Figure 64: Taux de séparation des Cu^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} par N2HB3NA .

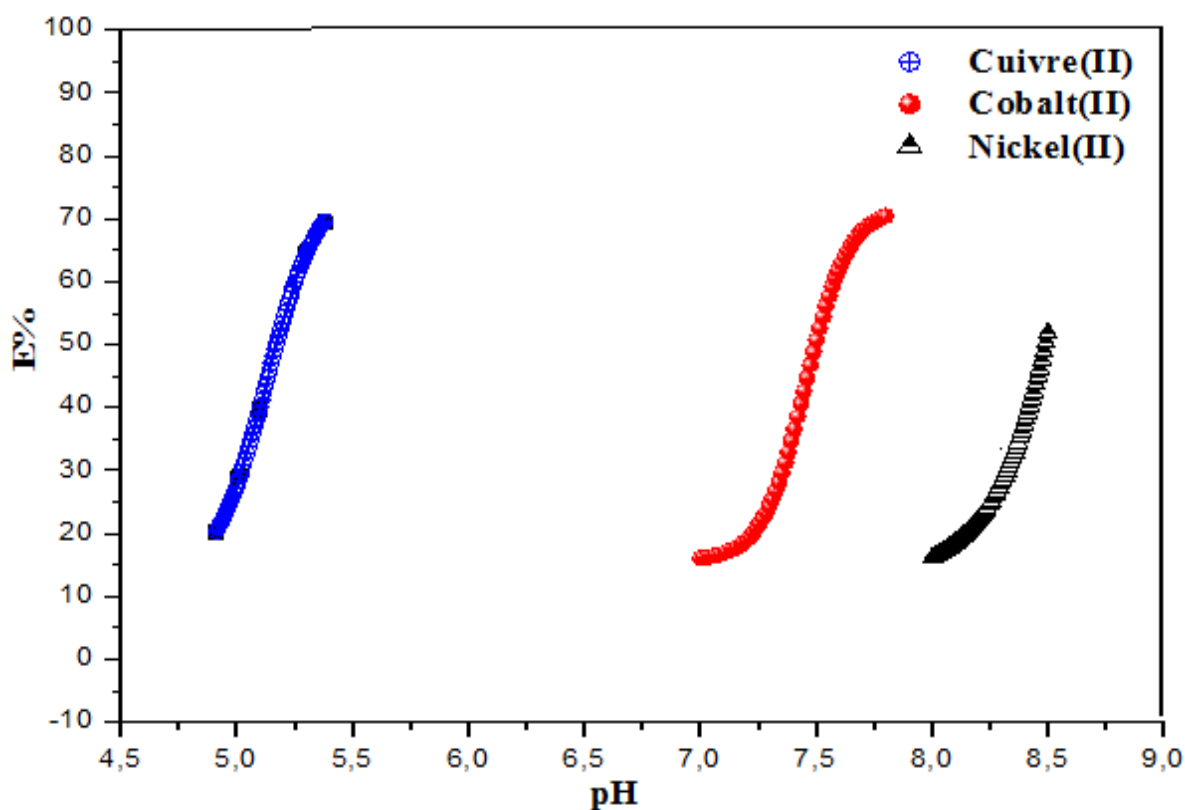
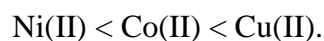


Figure 65: Taux de séparation des Cu^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} par N2HB4NA .

En se basant sur les courbes, on peut remarquer que l'efficacité de l'extraction des ions de cuivre (II) est plus élevée que celle des ions cobalt, laquelle est elle-même supérieure à celle des ions nickel.



En se basant sur les données fournies sur l'axe du pH, qui mettent en évidence une nette différence dans le domaine de l'acidité des milieux contenant les métaux, il apparaît que le milieu où se trouve le cuivre est le plus acide, suivi de celui contenant le cobalt, et enfin de celui contenant le nickel. Cette étude comparative est semblable à l'étude de la séparation des mêmes ions métalliques en utilisant la N-(2-hydroxybenzylidène)-chloroaniline [113].

Conclusion générale

Dans cette recherche, nous avons étudié la synthèse, l'évaluation et la description structurale de la N-(2-hydroxybenzylidène)aniline associée à un fragment nitro, ainsi que l'influence de leur emplacement (ortho, méta et para par rapport à la fonction imine) sur la géométrie adoptée, l'acidité et la capacité d'extraction de nos ligands.

Ce travail nous a permis de bien comprendre les techniques d'élaboration des bases de Schiff et d'exploiter différentes techniques d'analyses spectrales tels que : la spectroscopie infrarouge (IR) et l'ultra-violet (UV) pour leurs caractérisations.

La réactivité acido-basique des ligands synthétisés dans un système où les réactifs sont uniformément répartis et un autre à deux phases a été étudiée. Cette analyse nous a permis d'identifier leurs sites acides et basiques, ainsi que de déterminer leurs constantes d'acidité. En résultat, nous avons établi un ordre d'acidité croissante selon :



Cet ordre peut probablement être attribué à la disparité d'électronégativité et donc à la variation de l'effet inductif attracteur du fragment nitro dans chaque emplacement sur la solidité de la liaison hydrogène formée entre l'atome d'oxygène de l'hydroxyle phénolique et l'atome d'azote du groupe imine.

De notre côté, nous avons calculé les tangentes des droites obtenues afin de caractériser les configurations des complexes organométalliques formés lors de la procédure de séparation des ions métalliques avec nos agents de complexant. Nous avons déterminé la stœchiométrie de chaque réaction de formation de complexes. De plus, nous avons examiné comment l'emplacement du fragment nitro influence sur le processus de séparation des métaux.

L'examen de l'influence de la concentration individuelle de chaque ligand de la N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline sur la procédé de récupération des ions métalliques dans un milieu sulfate a révélé une augmentation de taux de séparation proportionnelle à la concentration du ligand.

L'utilisation de la méthode des pentes a simplifié la détermination de la stœchiométrie des espèces organométalliques extraites, lesquelles sont des complexes de type $CuL_2(org)$, $CoL_2(org)$ et $NiL_2(org)$.

Les constantes d'extraction ($\text{Log } K_{\text{ex}}$) pour les trois ligands de type N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline, ont été calculées, permettant ainsi une comparaison de leur capacité d'extraction et l'établissement de l'ordre suivant:



La N-(2-hydroxybenzylidène)-2-nitroaniline a montré la meilleure capacité d'extraction des ions métalliques en milieu sulfate, probablement en raison de sa forte acidité. Ce résultat avait été anticipé et discuté dans l'étude effectuée lors de l'identification des sites acides et basiques de nos ligands.

Les conclusions de cette étude ouvrent également de nouvelles perspectives pour améliorer l'efficacité de l'extraction d'autres métaux en utilisant des extractants ayant une structure plus complexe, à savoir les ligands tridentate qui donnent deux paires d'électrons à un ion métallique.

Références bibliographiques

- [1] S. Dutta ,Chakratvorty,Polyhedron, 1994, 13, 1811.
- [2] H.S.Schiff, Ann.Chimi.(Paris), 1864, 131, 118.
- [3] C. Musikas et W.W. Schulz, "Principles and practices of solvent extraction", M. Dekker, Inc., Chap 11, p. 413, 1992
- [4] B. Dash, P.K. Mahapotra, D. Panda, J.M. Pattnaik, J. Indian Chem. Soc., 61,1061, 1984.
- [5] J. Casaszar, J. Morvay, O. Herczeg, Acta Phys. Chem., 31,717,1985.
- [6] C. Monticelli, G. Brunora, A. Fignani, A. Marchi, Korroz. Figy., 28, 118,1988.
- [7] R.S hakru, S. Kumar.K, V. K. Chityala, Shivraj, Journal of Advanced Scientific Research, 2(4), p. 58-62, 2011.
- [8] P. Butvin, S. Lubkeová, K. Capalová, Z. Pikulíková, Chem. Papers, 48(1), p.15-20, 1994.
- [9] F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advansed Inorganic chemistry, Fifth ed. John Wiley and sons, 1988.
- [10] E. J. Underwood, N. F. Suttle, Copper. In: mineral nutrition of livestock. Ed. 3, CABI Publishing. Wallingford, UK 282-343, 1999.
- [11] J. D. Donaldson, D.Beyersmann “ Cobalt and cobalt Compounds “ in Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, ed. Wiley-VCH, 2005.
- [12] D. R. Lide, CRC Handbook of chemistry and physics, CRC Press Inc, ed. Relie, 2009.
- [13] H. Jaouad, Thèse Doctorat d'état en physico-chimie, Université Louis Pasteur de Strasbourg Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux, 2003.
- [14] A.Oubouzar, Thèse de magister, U.S.T.M.B-Alger, 1983.
- [15] D.Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, 2001.
- [16] A. Bouraqade Idrissi, Thèse Doctorat d'état, p67, 2006.
- [17] M. Taube, S. Siekierski, Nukleonika, 6, 489-502, 1961.
- [18] T.V. Healy, G. Hundbuch, Band 21 Teil D2 n° 21, Springer Verlag Berlin, p.360, 1975.
- [19] N. Irving, D.N. Edincton, J.Inorg.Nucl.Chem, 15, 158-170, 1960.
- [20] N. Irving, D.N. Edincton, J.Inorg.Nucl.Chem, 15, 158-170, 1960.
- [21] J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sasano, Organic Solvents, Fourth Edition, John Wiley.and Sons, New York, 1986.
- [22] Y. Marcus, The Properties of Solvents, John Wiley and Sons, Chichester, 1998.
- [23] Y. Marcus, Z. Kollarik, J. Inorg. Nucl.Chem, 38, 1069-1073, 1973.
- [24] T. Sato, J. Inorg. Nucl. Chem, 24, 699-706, 1962.
- [25] C.A. Blake, C.F. Baes, Proc, 2nd. UN Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 28, p. 289, 1963.

- [26] J.R. Ferraro, D.F. Peppard, Nucl. Scien. Energ, 16, 389, 1963.
- [27] H.O. Liem, Solvent Extraction Chemistry, Ed. D. Durssen, P. 264, Amsterdam, 1967.
- [28] M. Tarnero, Rapport CEA-R 3207, 1967.
- [29] S.N. Mixaulov, Russain. J. Inorg. Chem, 27(7), 1000, 1982.
- [30] K. Naito, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 363-394, 1980.
- [31] G.M. Ricey, A.W. Ashbrook, Solvent extraction, Vol.1. Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, Amesterdam, Netherlands, p.90, 1984.
- [32] G.M. Ricey, A.W. Ashbrook, Solvent Extraction, Vol.2. Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, Amesterdam, Netherlands, p.167, 1979.
- [33] T. Sato, K. Sato, M. Ito, Proceeding of International Solvent Extraction Conference,1, 665-670, 1996.
- [34] C. Parija, B.R. Reddy, P.V.R. Bhaskara Sarma, Hydrometallurgy, 49, 255-261, 1998.
- [35] C. Parija, P.V.R. Bhaskara Sarma, Hydrometallurgy, 54, 195-204, 2000.
- [36] K. Tait Brian, Solvent Extraction and Ion Exchange, 5, 799-809, 1992.
- [37] M. Nishida, A. Ayame, M. Murozumi, H. Watanabe, K. Haraguchi, Proc. Symp. On Solvent Extraction, Hamamatsu, Japan, 25, 1986.
- [38] C. Musikas et W.W. Schulz, "Principles and practices of solvent extraction", M. Dekker, Inc, Chap 3, p. 122, 1992.
- [39] K. Inoue, B. Yoshinari, O. Tetsuji, T. Makoto, D. Kunihiko, Solvent Extraction and Ion Exchange, 2, 237-254, 1986
- [40] L.D. Redden, R.D. Groves, Separation Science and Technology, 3, 201-225, 1993.
- [41] D. Barkat, Z. Derriche, Turk J Chem (Tubitak), 25, 381-389, 2001.
- [42] D. Barkat, Z. Derriche, A. Tayeb, J.Soc.Tunisie, 4, 100-106, 1998.
- [43] J.P. Brunette, Z. Lakkis, M. Lakkis, M.J.F. Leroy, Polyhedron, 4, 577-582, 1985.
- [44] W. Mickler, A. Reich, E. Uhleman, Proceeding of International Solvent Extraction Conference, 1, 415-420, 1996.
- [45] M.C. Ogwuegbu, N.C. Oforika, Hydrometallurgy, 34, 359-367, 1994.
- [46] H.S Schiff Ann. Chim (Paris), 113, 118, 1864.
- [47] A. Kheniche, Thèse de magister en chimie organique, U. M. B. M'SILA, 2006
- [48] M. Lucero, G. Ramirez, A. Riquelme, I. Azocara, M. Isaacs, F. Armijo, J.E. Forster, E.Trollund, M.J. Aguirre, D. Lexa Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 221, 71-76, 2004.

- [49] E. Dumont, Thèse de doctorat d'état, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2006.
- [50] R. J. H. Clark, C. S. Williams, *Spectrochim. Acta*, 22, 1081, 1966.
- [51] S. Ershad, L.A. Sagathforoush, G. Karim-nezhad, S. Kangari. *Int. J. Electrochem.Sci.* 4, 846 – 854, 2009.
- [52] F.M. Morad, A.N. El-Tajoury and M.M. El-ajaily, Chemistry Department, Science Faculty, Garyounis University, Benghazi, Libya, 183-185, 2005.
- [53] I. Javed, A. Syed, H. Feroza, S. Shahida, *Jamshoro, Pakistan*, 30, 1- 4, 2005.
- [54] R. Shigekiabe, H. Kazuhito, M. Tyosone, *Anal Chem., Acta*, 3, 293-302, 1994.
- [55] N. Hirayama, J.Tagu, S. Oschima, T.Honjo, *Anal.Chem.Acta*, 466, 295, (2002).
- [56] S.Oschima, N. Hirayama, K. Kubono, T.Honjo, *Anal Science* 18, 1351, (2002).
- [57] N. Hirayama, I. Nobuya, K. Kubono, M. Yuha, H. Kokusen, T.Honjo, *Talanta*, 44, 1997, 1997
- [58] S.Oschima, N. Hirayama, K. Kubono, H. Kokusen, T.Honjo, *Anal.Chem.Acta*, 162, 441, 2001
- [59] S.Oschima, N. Hirayama, K. Kubono, H. Kokusen, T.Honjo, *Anal. Sci*, 17, 1287, 2001
- [60] N. Hirayama, J.Tagu, S.Oschima, T.Honjo, *Anal, Chem, Acta*, 466, 295, 2002
- [61] S.Oschima, N. Hirayama, K. Kubono, H. Kokusen, T.Honjo, *Talanta*, 59, 867, 2003.
- [62] A. Shigeki, F. Kazuhito, *Anal Chem Acta*, 293, 3, 1994
- [63] M. Hadj Youcef, T.Benabdallah, H. Ilikti. *J. Saudi Chem. Soc.* Vol. 10, No. 1; pp.15- 20- (2006).
- [64] J. Aggett, A. Richardson, *Analytica Chimica Acta*, 269-274, 1969
- [65] Y.Hiromichi, H. Shiho, F. Yukio and M. Masateru *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 61, 835-839, 1988.
- [66] M. Hadj Youcef, D. Barkat, T. Benabdallah, *J. Saudi Chem.* 10, 1, 15-20 (2006)
- [67] D. Barkat, M. Kameche, *Physics and Chemistry of Liquids*, 3, 289-293, 2007.
- [68] Y. Boukraa, D. Barkat, T. Ben abdellah, A. Tayeb, M. Kameche, *Physics and Chemistry of Liquids*, 6, 693-700, 2006.
- [69] A. Aidi et D. Barkat. *Journal of Coordination Chemistry*. 23, 4136-4144, December 2010
- [70] O. Exner, T.M.Krygowski, *Correlation Analysis of Chemical Data*, Plenum Press, New York, 135-137, 1978.
- [71] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd Edition, 1997.
- [72] Nicolas Rabasso, *Chimie organique, Généralités, études des grandes fonctions et méthodes spectroscopiques*, première édition, 2006.

- [73] F. Köseoglu, E. Kiliç, E. Canel, N. Yilmaz, *Anal. Chim. Acta.*, 293, 87, 1994.
- [74] F. Köseoglu, E. Kiliç, D. Uysal, *Talanta*, 42, 1875- 1882, 1995.
- [75] T. Gündüz, E. Kiliç, E. Canel, F. Köseoglu, *Anal. Chim. Acta.*, 282, 489, 1993.
- [76] E. Kiliç, O. Atakol, E. Canel, Z. Alibeseoglu and T. Gündüz. *Turk. J. Chem.*, 22, 387-391, 1998.
- [77] D. White, N. Laing, H. Miller, S. Coles, P.A. Tasker. *Chim. Acte*, 20, 141-145, 1997.
- [78] E. Rafii, M. Giorgi, N. Vanthuynne, and C. Roussel, *ARKIVOC*, 86-94, 2005.
- [79] R.M. Issa, Y.A Marghalani and A.M .El - Masry, Mecca, Saudi Arabia, 91-92, 2006.
- [80] A.Senier, F.G.Shepherd, *J. Chem. Soc.*, 1943-1955, 1909.
- [81] A.Senier, F.G.Shepherd, R.Clarke, *J. Chem. Soc.*, 1950-1958, 1912.
- [82] M.D.Cohen, G.M.J.Schmidt, S. Flavian, *J. Chem. Soc.*, 2041-2051, 1964.
- [83] M. D. Cohen, G.M.J.Schmidt, *J. Phys. Chem.*, 66(12), 2442-2446. 1962.
- [84] L.Antonov, M.F.Fabian, D.Nedeltcheva, F.S.Kamounah, *J. Chem.Soc., Perkin Trans.*, 2, 1173-1179, 2000.
- [85] A. Brink, A. Roodt, H. G. Visser, *Acta Cryst.*, 65, 3175-3176, 2009.
- [86] S.Gakias, C.Rix, A.Fowless, G.Wills–Johnson, K.Latham, J.White, *J. Mol. Struct.*, 737, 69–74, 2005.
- [87] F.Arod M., Gardon, P.Pattison, G. Chapuis, *Acta Cryst.*, C61, 317-320, 2005.
- [88] E.Hadjoudis, *Journal of Photochemistry*, 17(2), 355-363, 1981.
- [89] M.D.Cohen, S.Flavian, *Journal of the Chemical Society B-Physical Organic*, (4), 321. 1967.
- [90] R.Nakagaki, T.Kobayashi, J.Nakamura, S. Nagakura, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 50(8), 1909- 1912. 1977.
- [91] J. Zhao, B. Zhao, J.Liu, W. Xu, Z. Wang, *Spectrochim. Acta. A.*, 57, 149, 2001.
- [92] Y. Sim, N. Omer, M. Niyar Khan, L. M. Pratt, *Tetrahedron*, vol. 69, p. 2524-2533, 2013.
- [93] S.R. Salman, S.K. Kanber, k.L. Arssalan, *Spectrosc. Lett*, 24, 1153, (1991).
- [94] M, Belghit, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2017).
- [95] R, Hadjeb., Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2015)
- [96] Y. Boukraa, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf, Oran (2004).
- [97] R.G.E, Morales, V. J. G. Jara, *Photochem. Photobiol. A, Chem*, 119, 143, 1998
- [98] R.G.E, Morales, G.P. Jara, A. Hidrobo, *Spectroscopy Int. J*, 14, 141, 2000.
- [99] M.Sliwa, Thèse de Doctorat de l'école normale supérieure de Cachan, 2005.
- [100] E. Hadjoudis, I. Moustakalimavridis, X. Exakis, *Israel Journal of chemistry*, 18(3-4), 202-207. 1979.
- [101] S.R. Selman, S.H. Shawkat, G.M. El Obeidi, *Spectroscopie letters* 22, 1265, 1989.

- [102] M. A. El Bayouni, M. El Aasser et F. A. Abdelhalim, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 586, 1971.
- [103] M. HadjYoucef, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf, Oran (2004).
- [104] S. Almi, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2017).
- [105] A. Aidi, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2013).
- [106] M. Robaglia, Thèse de doctorat, Université Paris VI (1973).
- [107] Y. A. Zolotov and L.G. Gavrilova, *Radiokhimiya*, 11, 389 (1969).
- [108] J. P. Brunette, M. Lakkis and M. J. F. Leroy, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2, 1009 (1984).
- [109] J.T. Makode and A.S. Aswar, *Indian. J.chem.*, 43(A), 2120-2125 (2004).
- [110] N. Raman, T.Baskaran, A. Selvan and R. Jeyamurugan, *J.Iran.chem.*, 1, 129-139, (2008).
- [111] M.Ravanasiddappa , T.Sureshg , Syed K, S.C Radhavendray, C.Basavaraja and S.D. Angadi, *E-j.chem.*, 5(2), 395-403 (2008).
- [112] V.Reddy, N. Patil and S.D.Angadi, *E-J chem*, 5(3), 577-583 (2008).
- [113] M. Bouzgou, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2019).

Résumé

Dans cette thèse, nous avons mis au point l'élaboration des ligands de type N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline. Ces derniers ont été complexés avec les ions métalliques tels que le Cu^{2+} , Co^{2+} et le Ni^{2+} . L'objectif est d'analyser comment le fragment nitro, ainsi que son emplacement en différents position par rapport à la fonction imine, influent sur l'efficacité de séparation des ions métalliques en milieu sulfate dans le chloroforme à une température de 25°C.

Les ligands produits ont été examinés à l'aide de la spectroscopie d'absorption UV, en utilisant des solvants ayant des polarités variées. Les observations ont révélé que N2HB2NA et N2HB4NA absorbent au-delà de 400 nm, tandis que N2HB3NA présente une absorption en deçà de 400 nm.

Une recherche a été entreprise pour examiner les réactivités acido-basiques dans deux systèmes distincts : l'un où les réactifs sont uniformément répartis (éthanol-eau) et l'autre où le système présente deux phases (chloroforme-eau), en utilisant une méthode de dosage pH-métrique. Les résultats obtenus ont permis d'établir les constantes d'acidité K_a pour chaque ligand.

La détermination structurale des complexes a été faite par différentes méthodes. Les géométries des complexes organométalliques dans la phase organique obtenus ont montré que chaque métal est lié à deux molécules d'agent complexant, donc sont de types CuL_2 , CoL_2 et NiL_2 . Les constantes d'extraction K_{ex} du Cu^{2+} , Co^{2+} et le Ni^{2+} ont permis d'établir l'ordre d'extraction croissant suivant:



Mots clés : ligands , fragment nitro, Comportement acido-basiques, la procédure de séparation, Cu^{2+} , Co^{2+} et le Ni^{2+} , Complexes organométallique.

Abstract

In this thesis, we have developed the synthesis of N-(2-hydroxybenzylidene)-nitroaniline ligands. These ligands have been complexed with metal ions such as Cu^{2+} , Co^{2+} , and Ni^{2+} . The objective is to analyze how the nitro fragment, as well as its position relative to the imine function, affect the efficiency of metal ion separation in a sulfate medium in chloroform at a temperature of 25°C.

The ligands generated were investigated through UV absorption spectroscopy using solvents of differing polarities. Results showed that N2HB2NA and N2HB4NA exhibited absorption beyond 400 nm, whereas N2HB3NA demonstrated absorption below 400 nm.

A study was conducted to investigate the acid-base behaviors in two distinct systems: one where the reactants are uniformly distributed (ethanol-water) and the other where the system exhibits two phases (chloroform-water), using a pH-metric titration method. The obtained results allowed for the determination of the acidity constants K_a for each ligand.

The structural determination of the complexes was performed using various methods. The geometries of the organometallic complexes in the organic phase obtained showed that each metal is bound to two molecules of complexing agent, thus they are of the types CuL_2 , CoL_2 , and NiL_2 . The extraction constants K_{ex} of Cu^{2+} , Co^{2+} , and Ni^{2+} allowed establishing the increasing order of extraction as follows:



Keywords: Ligands, nitro fragment, acid-base behavior, separation procedure, Cu^{2+} , Co^{2+} , and Ni^{2+} , organometallic complexes.

ملخص

في هذه الأطروحة ثلاث مأكبات لمشتقات قواعد شيف : (اورطو نترو انيلين N2HB2NA) ، (الميثا نترو انيلين N2HB3NA) و (البارا نترو انيلين N2HB4NA) قد صنعت و استعملت في فصل كل من النحاس الثنائي، الكوبالت الثنائي و النيكل الثنائي انطلاقا من طورين و طور واحد عند 25 درجة حرارة الغرفة و تبين اثر تغيير موضع النترو في حلقة الاتلين على عملية الفصل . امتصاص هذه المركبات المصنعة للاشعة فوق البنفسجية في المذيبات مختلفة الأقطاب تم تحقيقها . مركبين و هما N2HB2NA و N2HB4NA تمتص في مجال اكبر تماما من 400 نانومتر بينما N2HB3NA تم الامتصاص في اقل من 400 نانومتر. سلوك (حمضية و قاعدية) المركبات السابقة في كل من النظام المتجانس و غير المتجانس قد درست . اعتمادا على النتائج المحصل عليها تم تحديد ثوابت الحموضة (K_a) لهذه القواعد و سمحت بترتيب أيها أكثر حموضة كما يلي :



صيف المعقدات الناتجة هي من نوع CuL_2 ، CoL_2 و NiL_2 . مقادير الثوابت K_{ex} لاستخلاص النحاس(II)، الكوبالت(II) و النيكل (II) سمحت بترتيب قدرة الاستخلاص كالتالي :



كلمات البحث: اثر المستبدل ; المعقدات العضوية الفلزية; طريقة الفصل و الامتصاص ; سلوك (حمضية و قاعدية) ; استخلاص السائل- السائل; النحاس (II); الكوبالت (II); النيكل (II).