

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE 08 MAI 1945 GUELMA

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire du projet de fin d'étude
Master 2



Filière : CHIMIE

Spécialité : CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE

Présenté par :

AMIRA AMIRA

CHEGHIB AMIRA

Synthèse, caractérisation et mesure de la solubilité des molécules biologiquement actives

Sous la Direction de :

CHEGHIB NEDJOUA

Septembre 2020

Remerciement

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

Nous introduirons nos remerciements particulièrement à notre encadreur Dr. Cheghib Nedjouda notre profonde gratitude ainsi que notre Reconnaissance, pour tous les efforts qu'elle a consentis et ses orientations tout au long de l'élaboration de ce travail, Pour ses conseils et ses encouragements avec beaucoup de patience et de gentillesse.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à : Monsieur Kouli Et Monsieur Merdes, membres de jury qui ont accepté d'évaluer ce travail.

Nous adressons nos remerciements, aux membres de laboratoire :

Monsieur T. Drebla (laboratoire de Chimie organique de l'université 8 Mai 45 de Guelma), Madame S. Genifi (laboratoire de science de la matière de l'université de 8 Mai 45 Guelma) et Madame A. Boulouf, (Laboratoire de recherche de chimie appliqué <<LCA>> de l'université de 8 Mai 45 Guelma), Monsieur R. Merdes (Laboratoire de recherche de chimie appliqué <<LCA>> de l'université 8 Mai 45 Guelma) et Monsieur M. Kadri (Laboratoire de recherche de chimie physique de l'université 8 Mai 45 Guelma) pour leurs aide très précieuse. Aussi le laboratoire de chimie appliquée et technologie des matériaux de l'université L'arbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi et clinique Elhikma.

Nos reconnaissances vont également envers tous les enseignants qui ont contribué à notre formation, ainsi que nos collègues pour les témoignages de sympathie et l'aide morale que nous avons pu trouver auprès d'eux.

Enfin, nous adressons nos remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Merci à tous et à

toutes.

Dédicace

Ce mémoire est dédié à beaucoup de gens, dans ma tentative de tous me les rappeler, je peux en citer quelques-uns. Que les autres m'en excusent :

À celui qui s'est dévoué pour faire mon bonheur, mon père.

À la bougie qui brûle pour m'éclaircir la route, ma mère.

À mes frères : Nasri et Marwan

À ma sœur wissame

À toute ma famille.

À mes amis :

Fatima, Sana, Zahra, Nour

À mon meilleure amis Sandra.

À mon amie qui ont partagés avec moi l'honneur de la réalisation de ce travail :

AmiraAmira

À toutes personnes qui me connais.

Cheghib Amira

Dédicace

Ce mémoire est dédié à beaucoup de gens, je peux en citer quelques-uns. Que les autres m'en excusent :

À celui qui s'est dévoué pour faire mon bonheur, mon père.
À la bougie qui brûle pour m'éclaircir la route, ma mère.

À mon frère : TAKI

À ma sœur Dhikra

À ma tante BIBI

À ma tante Samira

À toute ma famille.

À mes amies Abir , Amira F

À mon meilleure amie Sandra.

À mon amie qui a partagé avec moi l'honneur de la réalisation de ce travail : CHEghib Amira

À tous ceux que j'aime

Amira Amira

Liste des figures

Figure I.1: Exemples des complexes métalliques.....	06
Figure I.2 : La passerelle des métaux de transition.....	08
Figure I.3 : Diagramme d'interaction général pour un complexe ML_n à 18 é.....	14
Figure I.4 : Structure de l'hémoglobine et la chlorophylle.....	16
Figure I.5: Structure Du complexe Cis-Platine.....	16
Figure I.6: Structure Du Complexes du Gadolinium.....	17
Figure I.7: Exemple d'un complexe métallo-protéines.....	17
Figure II.1 : Structure d'une base de Schiff.....	22
Figure II.2 : Réaction de formation d'une base de Schiff.....	22
Figure II.3 : aldimine.....	24
Figure II.4 : cétimine.....	24
Figure II.5: Quelques exemples de ligands bases de Schiff mono-, bi-, polydentates.....	25
Figure II.6 : Schéma réactionnel proposé par Pfeiffer et coll.12.....	25
Figure II.7 : Structure de complexe de Cu (II).....	28
Figure II.8 : structure de complexe de Ni.....	28
Figure II.9 : structures 1 et 2 des complexes Avec : $M = Cr^{3+}, Fe^{3+}$, $X = Cl$ ou OH , $R =$ Substituent aryle.....	28
Figure II.10 : Structures des complexes Ti(II), Pb(IV) et Cr(III).....	29
Figure II.11 : Structure des complexes de Co(II) et de Cu(II).....	30
Figure II.12 : Structure de ligand (H ₂ L) et ces complexes de Fe, Ni et Zn.....	30
Figure III.1 : Dispositif de synthèse des bases de Schiff dérivés d'aminoacides.....	35
Figure.III.2 : synthèse des bases de Schiff dérivés d'aminoacides.....	35
Figure.III.3 : Identification de L ₁ sur la plaque CCM.....	37
Figure.III.4 : Spectres UV- Vis des réactifs utilisés et de L ₁ obtenu.....	38
Figure.III.5 : Spectres UV- Vis des réactifs utilisés et de L ₂ obtenu.....	38
Figure.III.6 : Spectre IR du composé L ₁	40
Figure. IV.1 : Mise en évidence de la formation du complexe M ₁ -L ₁	43
Figure. IV.2 : Mise en évidence de la formation du complexe M ₂ -L ₁	44
Figure. IV.3 : Mise en évidence de la formation du complexe M ₃ -L ₁	44
Figure. IV.4 : Mise en évidence de la formation du complexe M ₃ -L ₁	45

Figure. IV.5 : Mise en évidence de la formation du complexe M_1-L_2	45
Figure. IV.6 : Evolution des spectres d'absorption en fonction des rapports molaires pour le complexe M_1-L_1	47
Figure .IV.7 : Détermination de la stœchiométrie de complexe M_1-L_1	47
Figure .IV.8 : Evolution des spectres d'absorption en fonction des rapports molaires pour le complexe $M-L_1$	48
Figure .IV.9 : Détermination de la stœchiométrie de complexe M_1-L_2	48
Figure. V.1 : balance de types ADVENTURER.....	54
Figure. V.2 : plaque chauffante de type AREC-X.....	55
Figure. V.3 : Appareil de Banc Kofler.....	56
Figure. V.4 : Spectrophotomètres UV-Visible.....	57
Figure. V.5 : Spectrophotomètre a transformée de fourrier (FT-IR).....	58
Figure. V6 : Mélanges des solutions méthanoliques de Cu (II) et de L_1 avec différentes proportions.....	60

Liste des schémas

Schéma I.1 : Ligands monodentates	10
Schéma I.2 : Exemple de ligands bidentés	10
Schéma I.3 : Exemple de ligand tridentate la Ter-pyridine	10
Schéma I.4 : Exemple de ligand tétradente.....	10
Schéma I.5 :Exemple de ligands pentadentés.....	11
Schéma I.6 :Exemple de ligands hexadentés.....	11
Schéma I.7 : Exemples de ligands polydentés.....	11
Schéma I.8 : Complexe d'un ligand chélate.....	12
Schéma I.9 : Complexe avec un ligand pontant.....	12
Schéma I.10 : Complexe avec ligand ambidenté	13
Schéma I.11 :Complexe de cobalt(II) avec le 15-couronne-5	13

Liste des tableaux

Tableau I.1: Pourcentage de caractère ionique des liaisons métal-carbone.....	06
Tableau I.2: Propriétés physiques de la première série des éléments de transition....	08
Tableaux III.1 : Rapport frontal des bases de Schiff dérivés d'aminoacides.....	37
Tableau III.2 : Bandes d'absorption UV-vis caractéristiques de la molécule de base et des produits synthétisés.....	39
Tableau .IV.1 : Résultats des longueurs d'ondes maximales.....	43
Tableau .IV.2 : Valeurs des R_f des complexes préparés.....	49
Tableau. IV.3 : Résultats des points de fusion des ligands et des complexes préparés.....	50
Tableau. IV.4 : Résultats des tests de solubilités des différents complexes.....	51

Liste des abréviations

EDTA : Éthylène diamine tétra-acétique

EtOH : Ethanol.

MtOH : Methanol

DMSO: diméthylsulfoxyde

DMF: diméthylformamide

M:Métal

L: Ligand

g : Gramme

nm : Nanomètre.

ml : Millilitre

mmol : Mili mole

K: Kelvin

R_f : Rapport frontal

R_d : Le rendement.

C° : Degré Celsius

T_f : La température de fusion.

λ: Longueur d'onde.

T : Transmittance.

CCM : Chromatographie sur couche mince.

UV-Vis : Ultra-violette et visible.

IR : infrarouge.

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

M₁ : Cuivre (II)

M₂ : Zinc (II)

M₃ : Cobalt (II)

M₄ : Nickel (II)

L₁: (E)-2-((2-hydroxybenzylidene) amino)-4-methylpentanoic acid.

L₂: (E)-2-((2-hydroxybenzylidene) amino) acetic acid.



INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

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, et à la mise en évidence de leurs activités pharmacologiques. De même elles se sont avérées d'excellents agents antimicrobiens et antiviraux, conduisant plusieurs chercheurs à entreprendre des recherches dans ce domaine. Les modifications structurales de ces substances ont permis de mettre au point des produits de plus en plus actifs.

Depuis quelques années, la résistance des bactéries aux antibiotiques pose de sérieux problèmes en thérapeutique. Ceci a provoqué un besoin grandissant de développer de nouveaux agents antibactériens.

Les bases de Schiff constituent une classe de ligands très importante en chimie de coordination car elles ont une grande capacité à complexer les ions métalliques. Leurs complexes présentent plusieurs centres d'intérêt, en raison de la diversité de leurs structures, et de leurs propriétés électroniques et magnétiques [1-3]. Par ailleurs, ces complexes ont beaucoup d'applications, notamment en biologie, car ils servent de modèles pour mimer des systèmes biologiques naturels.

Les études antérieures montrent que les complexes de base de Schiff formés par le salicyaldéhyde et l'orthophénylène diamine ont montré une bonne activité antibactérienne et antioxydante [4,5].

S'inscrivant dans cette thématique, le présent travail traite de l'élaboration de deux ligands de type bases de Schiff, en remplaçant l'orthophénylène diamine par des acides aminés car ces derniers sont les composants principaux des protéines, de l'étude de leurs complexes de coordination vis-à-vis du cuivre(II), zinc(II), cobalt(II) et nickel(II) en solution et à l'état solide.

Les bases de Schiff dérivés d'acides aminés et leurs complexes à l'état solide ont été caractérisés par les techniques d'analyse physico-chimique classique : spectrométrie infrarouge et spectrophotomètre UV-Visible.

Ce mémoire sera divisé en trois grandes parties :

- ❖ La première partie, divisée en deux chapitres, ne présente pas des résultats de ce travail, mais situe le sujet par rapport aux connaissances actuelles et expose quelques notions nécessaires à connaître pour bien comprendre la suite du mémoire.
 - ✓ Le premier chapitre présente un aperçu général sur la théorie des complexes organométalliques. Par la suite, des généralités sont présentées sur les propriétés, les diverses applications des complexes organométalliques.
 - ✓ Le deuxième chapitre est consacré aux bases de Schiff et leur importance comme nouvelle cible dans le domaine thérapeutique.

- ❖ La deuxième partie de cette mémoire est consacrée aux travaux personnels et elle se divise en deux chapitres qui étalent les résultats et abordent les discussions sur la synthèse, la formation du complexe organométallique et la caractérisation des composés obtenus.

- ❖ La troisième partie est réservée à la description des manipulations et des essais que nous avons conduits au cours de ce travail, ainsi que les caractéristiques des produits obtenus.

L'essentiel des résultats a été finalement, mis en lumière dans la conclusion générale.

Références bibliographiques:

[1]. S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich and J.P. Deloume, *J. Mol. Struct.*, 569, 121, 2001.

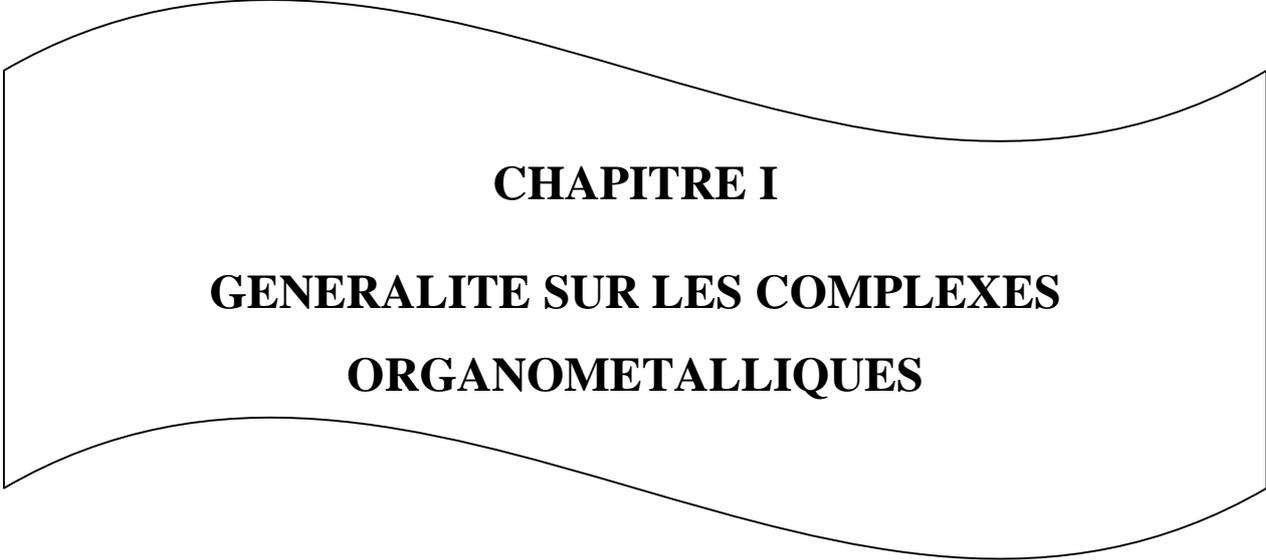
[2]. M. Abd-Elzahe, *synth.react.inorg.met-org.chem*, 30 (9), 1805, 2000.

[3]. W. Redjdel, *Mémoire de Master*, Université de Béjaia, 2014.

[4]. A. Boulkroune, *Mémoire de Master*, université de béjaia, 2013.



PARTIE THEORIQUE



CHAPITRE I

GENERALITE SUR LES COMPLEXES

ORGANOMETALLIQUES

I.1. Introduction :

Les complexes organométalliques sont utilisés dans plusieurs domaines d'application et de ce fait un grand nombre de recherches ont été consacrées à l'étude de ces composés. Ils sont utilisés comme, réactifs pour la synthèse organique, catalyseurs, modèles pour des catalyseurs hétérogènes, matériaux avec de nouvelles propriétés électriques (supraconducteurs, semi-conducteurs), médicaments.

En premier lieu, il est indispensable de comprendre la structure électronique des complexes, les principaux modes de liaisons entre les métaux et les ligands courants, les principaux types de réactions de la chimie des métaux de transition et enfin, l'application des complexes organométalliques.

I.2. Les complexes organométalliques :

I.2.1. Définition :

Un complexe est un édifice poly atomique qui est constitué d'un cation métallique central, entouré d'un ion ou de molécule(s) associés à l'atome central par des liaisons chimiques. Nous utilisons aussi le terme composé de coordination pour caractériser les complexes. Certains complexes constitués des plusieurs centres métalliques, on les appelle complexes polynucléaires [1; 2; 3]. L'ensemble des complexes ont une formule générale comme suit :



M : atome central (métal).

L : ligands pairs (apporte une ou plusieurs paires d'électrons au métal).

X : ligands radicalaires (apporte une ou un nombre impair d'électrons au métal).

z: charge du complexe (si elle n'est pas nulle).

l: nombre de ligands de type L coordonnés.

x : nombre de ligands de type X coordonnés.

Dans la formule d'un complexe, on indique l'ion métallique en premier, suivi des ligands chargés négativement puis neutres et enfin ceux chargés positivement. La nomenclature détaillée des composés de coordination est assez compliquée.

Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands.

I.2.2. Liaisons de coordination :

La liaison de coordination connue sous le nom liaison dative est une liaison entre l'entité centrale et le ligand. Elles peuvent être de simples interactions électrostatiques ou de véritables liaisons covalentes. Ces liaisons mettent fréquemment en jeu des doublets électroniques liants présents sur des atomes de ligands. Certains ligands possédant plusieurs doublets libres, ils forment plusieurs liaisons avec un même cation. On parle alors de ligands poly-dentés et de complexes chélates [4].

I.2.3. Structure d'un complexe:

La structure d'un complexe dépend de son nombre de coordination, qui correspond au nombre de liaisons entre les ligands et l'atome central. Le nombre de coordination d'un ligand est compris entre 2 et 9. Les nombres de coordination les plus fréquents sont 4 et 6. Le nombre dépend de :

- ✓ La taille de l'atome ou de l'ion central,
- ✓ Les interactions stériques entre les ligands,
- ✓ Les interactions électroniques

La plupart des ions peuvent accepter plusieurs nombres de coordination, adoptant alors des géométries différentes.

Pour les métaux de transition de la série 3d, qui incluent les métaux d'intérêt biologique (et qui sont les plus abondants sur terre) tels que le fer, le manganèse, le zinc, le cuivre... le nombre de coordination est habituellement compris entre 4 et 6. De par leur grande taille, les lanthanides, les actinides et les métaux de transition des séries 4d et 5d pourront avoir des nombres de coordination plus grands (> 6) [5].

I.2.4. Classifications des complexes :

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions ou d'atomes centraux qu'ils comportent.

➤ Complexes simple:

Ce sont ceux dans lesquels, chaque coordinaat n'est lié à l'ion central que par une liaison de coordination. La géométrie est essentiellement fixée par la nature de l'ion central.

➤ Complexes mixtes:

Lorsqu'on fixe sur le même ion métallique plusieurs coordinaats de nature différente, on obtient un complexe mixte (appelé complexes mixte ternaire s'il possède seulement deux types de coordinaats différents A et B). Les études effectuées sur ces espèces ont démontré la stabilité des complexes mixtes par rapport aux complexes simples binaires.

➤ Complexes mononucléaires:

Il s'agit des complexes contenant un seul ion métallique central, si ces complexes comportent un seul coordina, on obtient des complexes simples binaires.

➤ Complexes polynucléaires:

Ces composés peuvent contenir deux ou plusieurs ions centraux, comme $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Il peut y avoir une ou des liaison(s) métal-métal ou un pontage des ions métalliques par les coordinats. Ces deux derniers types prennent en considération le nombre de centres métalliques [6].

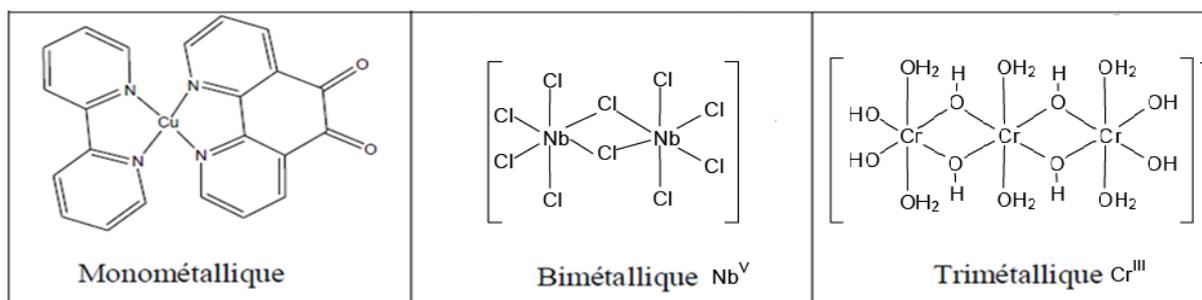


Figure I.1. Exemples des complexes métalliques.

En chimie organométallique et inorganique, il existe une grande variété de bi- [7] et polymétalliques [8 ; 9] structures, avec ou sans liaisons métal-métal, avec ou sans ligands pontant et avec un nombre d'atomes de métal qui peut varier entre deux et plusieurs centaines.

Dans ce qui suit on va s'intéresser qu'aux complexes monométalliques.

I.2.5. Propriétés générales des complexes organométalliques :

Les propriétés physiques et chimiques des complexes organométalliques varient en fonction de caractère ionique de leur liaison métal-carbone, la liaison est pratiquement ionique dans le cas de l'acétylure de sodium $\text{HC}\equiv\text{C}^- \text{Na}^+$, alors qu'elle essentiellement covalente dans tétraéthyle de plomb $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$, plus le métal est électropositif, plus la liaison est ionique où le carbone porte une charge négative.

Tableau I.1 : Pourcentage de caractère ionique des liaisons métal-carbone

Type de liaison	Pourcentage	Type de liaison	Pourcentage
C- K	51	C- Zn	18
C-Na	47	C-Cd	15
C-Li	43	C- Sn	12
C-Ca	43	C-Pb	12
C-Mg	35	C-Hg	9
C- Al	22	-	-

1. La force des liaisons métal-carbone diminue jusqu'à un groupe d'où la formation de M-Rn composés devient plus endothermique.
2. L'une des raisons est la disparité croissante des énergies des orbitales frontières carbonées et métal.
3. Principale caractéristique à considérer est la polarité de métal-carbone obligatoire à savoir la différence d'électronégativité.
4. Tous les complexes organométalliques sont thermodynamiquement instables en ce qui concerne la réaction avec O₂ et H₂O, mais certains sont cinétiquement stable (inerte) généralement due à une énergie d'activation élevée [10].

I.3. Généralité sur les métaux de transition :

Les métaux jouent un rôle très important dans la vie de tous les jours. Ces éléments occupent 90 % de la classification périodique. Leur particularités leurs orbitales d qui leur confèrent certaines propriétés particulières : couleur, magnétisme, conductivité ...

Dans le tableau de Mendeleïev, les métaux de transition sont placés entre les éléments du bloc s et du bloc p.

L'une des caractéristiques la plus frappante des éléments de transition est leur aptitude à posséder des valences variables; ces variations se manifestent soit dans un domaine de valence étendu, soit dans le passage d'une valeur à une autre. Les éléments de transition forment de nombreux composés de coordination contrairement aux éléments du bloc s et p. La raison est que les éléments de transition possèdent des ions petits, très chargés avec des orbitales vides et les énergies de ces orbitales possèdent des valeurs qui sont capables de recevoir des doublets électroniques, apportées par d'autres groupe s'appelés ligand ou coordinat.

Il est bien connu que les métaux de transition tels que le Cuivre (Cu), le Cadmium (Cd), le Cobalt (Co) et le nickel (Ni), sont très utilisés dans la synthèse électrochimique et chimique des complexes. Un métal peut présenter plusieurs nombres de coordination caractéristique de la valence de l'atome ou de la nature du coordinat envisagé.

Les atomes métalliques qui constituent le cœur du complexe sont les métaux de transition du groupe V et VI de la classification périodique des éléments. Ces métaux sont caractérisés principalement par l'existence des couches électronique « d » particulièrement remplies [11].

transition-metallgroup									
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B
21 sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112

Figure I.2 : La passerelle des métaux de transition

I.3.1. Propriétés des métaux de transition :

Les métaux de transition sont durs et ils sont de bons conducteurs de chaleur et d'électricité elles peuvent avoir plusieurs degrés d'oxydation, les plus courants sont +2 et +3. Ces éléments ont une faible électronégativité ; ils ont un caractère électropositif donc un caractère réducteur. Leurs températures de fusion sont élevées (>1000°C), à l'exception de ceux du groupe 12 qui ont une basse température de fusion. Ces propriétés suggèrent l'existence de force intense entre les atomes dans le réseau métallique, elles sont beaucoup plus importantes que celles qui s'exercent entre les atomes des éléments du bloc s ou p. Le tableau ci-dessus représente les propriétés physiques de la première série des éléments de transition.

Tableau I.2: Propriétés physiques de la première série des éléments de transition [12].

Elements	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sc
Densité	3,2	4,5	6,0	7,1	7,4	7,9	8,7	8,9	8,9	7,1	3,2
T _f (°K)	1673	1950	2190	2176	1517	1812	1768	1728	1356	693	1673
T _{eb} (°K)	2750	3550	3650	2915	2314	3160	3150	3110	2855	1181	2750

I.3.2. Aptitude des métaux de transition :

Les métaux de transition et leurs ions forment de nombreux complexes de coordination; cette propriété importante doit être mise en relation avec la présence d'orbitales d partiellement occupées qui permettent aux atomes et ions d'agir comme accepteurs de liens de coordination, la faible taille des ions des métaux de transition, résultat de la perte des électrons de la couche externe, favorise également la formation de ces complexes [13].

I.3.3. Les caractéristiques du métal de transition :

Il faut noter qu'en chimie organométallique, il est impératif de connaître les deux décomptes électroniques usuels NTE et EVM :

➤ **NTE (Nombre Total d'Electrons):**

C'est la somme de tous les électrons π du ligand et les électrons de valence du métal.

➤ **EVM (nombre d'Electrons de Valence du Métal):**

Il correspond au nombre d'électrons appartenant réellement à la sphère métallique, c'est à-dire au voisinage du métal. Ce nombre dépend de l'haptacité d'un ligand et il est toujours inférieur ou égal au NTE.

➤ **Le nombre d'électrons non liants (NENL) :**

C'est le nombre d'électrons restant dans la couche de valence du métal après formation des liaisons avec les ligands.

$$\text{NENL} = nM - nX - q$$

Exemple : $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]^-$; $\text{NENL} = n\text{Fe} - nX - q = 8 - 1 - (-1) = 8$; on peut dire que c'est un complexe d^8

I.4. les ligands :

I.4.1. Définition d'un ligand :

Le mot ligand vient du mot grec « ligare » (avoir l'intention de se lier), les ligands sont des molécules ou atomes qui entourent l'atome central (aussi appelés coordinats). Ces derniers liés au centre métallique par une ou plusieurs liaisons chimiques. Les ligands peuvent être des ions constitués d'un seul atome (comme les ions halogénures : Cl^- , Br^- , I^-), des molécules neutres (comme l'eau H_2O ou l'ammoniac NH_3) ou des ions moléculaires (organiques: comme l'acétate CH_3COO^- ou minéraux comme l'ion phosphate PO_4^{3-}) [14].

Beaucoup de molécules organiques ou inorganiques ont un grand nombre de paires électroniques libres et de nombreux arrangements géométriques possibles, il est tout à fait utile de mettre au point une classification générale des ligands, selon leurs structures et leurs nombres d'atomes donneurs [15].

I.4.2. Classification des Ligands :

On peut classer les ligands selon plusieurs méthodes tel que : le nombre d'électrons fournis sur le métal ou selon le nombre des liaisons formées avec l'ion métallique et selon le nombre de doublets qu'il peut fournir à l'ion central, le Ligand est dit :

I.4.2.1. Distinction par le nombre de liaison:

Les ligands sont classés selon le nombre de liaisons qu'ils peuvent former avec l'ion métallique comme suit :

- Les ligands mono-dentés sont ceux qui forment une seule liaison avec le centre métallique, comme l'ammoniac NH_3 , pyridine $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$... etc.

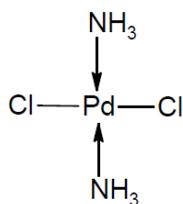


Schéma I.1. ligands monodentates.

- Les ligands bidentés : ceux qui forment deux liaisons avec le centre métallique.



Schéma I.2. Exemple de ligands bidentés

- Les ligands tridentés : ceux qui forment trois liaisons avec l'ion métallique.

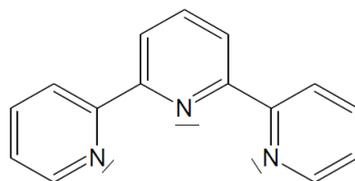


Schéma I.3. Exemple de ligand tridenté la Ter-pyridine.

- Les ligands tétradentés: ceux qui forment quatre liaisons avec l'ion métallique. Ce type de ligand forme des molécules extrêmement stables [16].

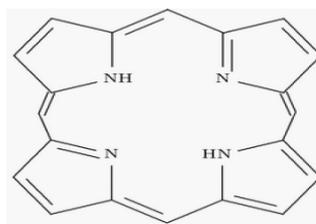


Schéma I.4. Exemple de ligand tétradente.

- Les ligands penta dentés : ceux qui forment cinq liaisons avec l'ion métallique.

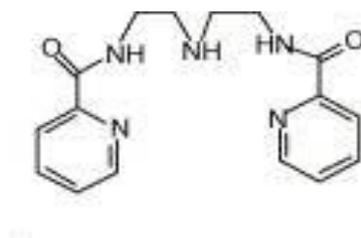


Schéma I.5. Exemple de ligand pentadentés.

- Les ligands hexadentés: ceux qui forment six liaisons avec l'ion métallique

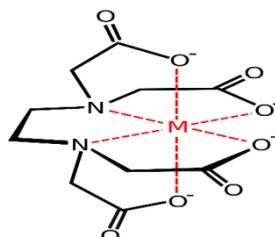


Schéma I.6. Exemple de ligand hexadentés.

- Les ligands polydentés: ceux qui forment plus de six liaisons avec l'ion métallique [17].

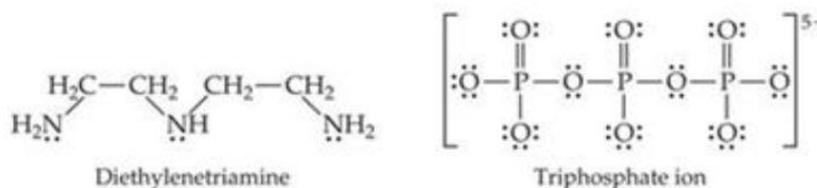


Schéma I.7. Exemples de ligands polydentés

I.4.2.2. Les ligands Chélatants :

Certains ligands possédant plusieurs paires libres sur des sites différents séparés l'un de l'autre dans la molécule peuvent former simultanément plusieurs liaisons coordinatrices avec le métal central, l'enfermant comme les pinces d'un crabe. On donne à de tels ligands le nom de chélates. Les complexes possédant des ligands chélatants sont plus stables que les complexes possédant des ligands monodentés correspondants [18].

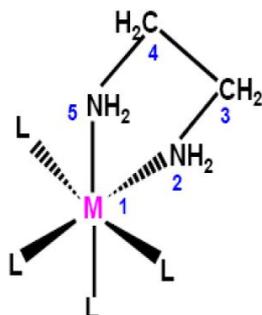


Schéma I.8. Complexe d'un ligand chélate.

I.4.2.3. Les ligands pontants :

Un ligand pontant est celui qui fait un pont entre plusieurs cations métalliques, grâce aux différentes paires d'électrons libres qu'ils possèdent.

Les ligands ponts les plus courants sont : OH^- , S^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NH_2 [19].

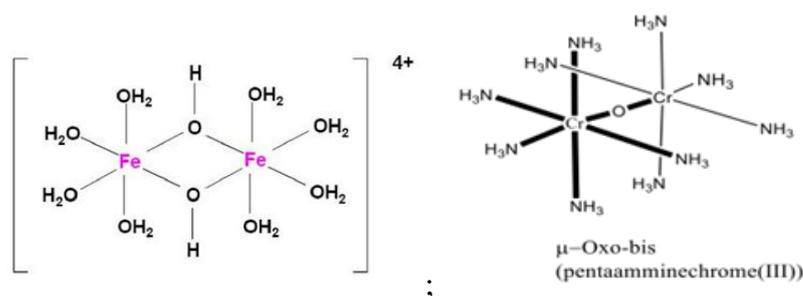


Schéma I.9. Complexe avec un ligand pontant.

I.4.2.4. Les ligands ambidentés :

Un ligand ambidenté a deux atomes différents qui peuvent fonctionner comme ligand, c'est à dire que le ligand a deux atomes qui peuvent se lier avec le centre métallique mais leur arrangement stérique ne leur permet pas de former un anneau chélatant avec le métal. Ces ligands ambidentés peuvent donner lieu à des isomères de structure, citons comme exemple les ligands suivants : CN^- , CO , SCN^- , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (diméthylsulfoxyde = DMSO), $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (diméthylformamide = DMF). Ces ligands prennent un nom différent suivant l'atome par lequel ils sont liés.

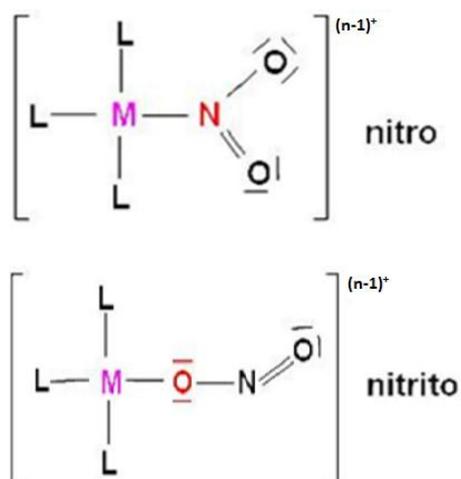


Schéma I.10. Complexe avec ligand ambidenté.

I.4.2.5. Les ligands macrocycles:

Les ligands macrocycles sont une classe particulière de ligands chélatants, ils constituent un cycle de sept atomes ou plus (même sans le métal) dont au moins trois ont des propriétés coordinantes.

Les ligands macrocycliques sont plus stables que leurs homologues polydentés à chaîne ouverte. C'est l'effet macrocycle [20].

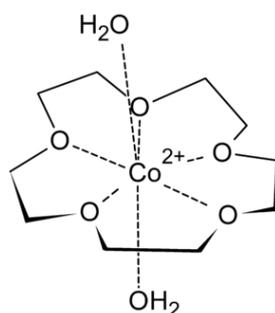


Schéma I.11. Complexe de cobalt(II) avec le 15-couronne-5.

I.5. Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition :

Pour décrire la structure électronique d'un complexe de métal de transition [21], il faut combiner les orbitales atomiques du métal et les orbitales moléculaires des ligands. A priori,

Ceci est très difficile car il y'a beaucoup d'orbitales. Aussi, les ligands ne sont pas tous équivalents électroniquement; ils peuvent contenir des O.M de type sigma et des O.M de type π . Le diagramme suivant illustre les interactions de type sigma:

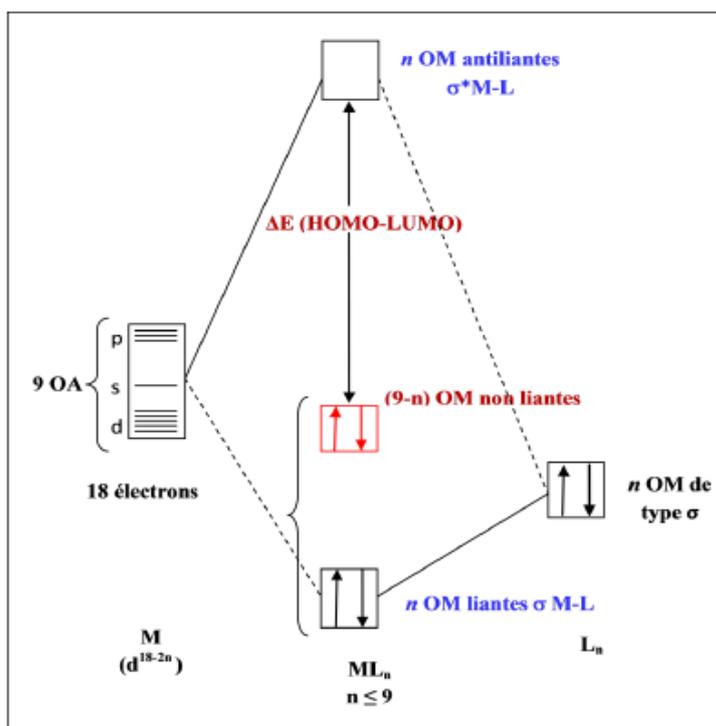


Figure I.3: Diagramme d'interaction général pour un complexe ML_n à 18 é

On ne peut pas limiter la description électronique des ligands aux seuls effets σ . Les ligands possèdent des orbitales moléculaires de symétrie π qui peuvent être vides ou pleines (c'est souvent le cas en chimie organométallique). On distinguera alors deux types de ligands [22]:

- ✓ Les ligands π -donneurs (2 électrons) qui déstabilisent les orbitales d non liantes.
- ✓ Les ligands π -accepteurs (orbitale moléculaire vide) qui stabilisent les orbitales d non liantes.

I.6. Réactions de complexation:

D'une façon générale, la formation d'un complexe à partir d'un métal M et de n ligand L s'écrit :



À cette réaction est associée une constante d'équilibre K:

- K_f : constante de formation qui s'écrit

$$K_f = \frac{[M(L)_n]}{[M][L]^n}$$

- K_d : constante de dissociation qui s'écrit

$$K_d = \frac{1}{K_f}$$

Ces constantes s'expriment de façon approximative en faisant apparaître les concentrations au lieu des activités des ions (ou molécules) présents à l'équilibre, on n'y fait jamais apparaître les solides et le solvant (le plus souvent de l'eau) [23].

Au K_d , on associe un $pK_d = -\log(K_d)$. Plus le pK_d est petit moins le complexe est stable.

Exemple: $Ag^+ + 2 NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$

$$K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

I.7. Applications des complexes :

Les complexes métalliques ont une importance capitale en chimie et interviennent dans beaucoup de domaines d'avant-garde.

I.7.1. Chimie analytique :

Analyse qualitative : la complexation permet la caractérisation d'ions (métalliques) grâce à leur teinte [24].

Exemple : $Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow [Fe(SCN)]^{2+}$ coloration rouge sang.

Analyse quantitative :

- Dosages : exemple du titrage de Ca^{2+} et Mg^{2+} par l'EDTA pour déterminer la dureté d'une eau minérale.
- Complexations d'ions gênants dans un dosage : des ions parasites fausses des dosages, on complexe donc préalablement ces ions avec les réactifs adéquats pour qu'ils se réagissent plus dans le dosage [25].

I.7.2. Métallurgie extractive :

La complexation permet l'extraction de minerais dans la roche grâce à des solutions hydrométallurgie.

Exemple : Extraction de l'or par les ions cyanures $[\text{Au}(\text{CN})_2]$.

L'or, par exemple, se combine avec le cyanure en présence d'oxygène et d'eau pour former l'entité de coordination $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ en solution aqueuse [26]. L'or peut être séparé sous forme métallique de cette solution par l'addition de zinc.

I.7.3. Purification de l'eau :

On peut éliminer différents ions métalliques par complexation : Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} ... et surtout les métaux lourds : Cd, Hg ...

On utilise le ligand EDTA ainsi que les polyphosphates $n\text{PO}_4^{3-}$.

Les polyphosphates sont utilisés dans les lessives et polluent beaucoup [27]. On utilise plutôt une zéolite (aluminosilicate) qui est un ligand pouvant se lier en entourant le cation (effet de cage) comme l'EDTA

I.7.4. Mécanismes vitaux :

Les composés de coordination sont d'une grande importance dans les systèmes biologiques.

On trouve des complexes dans les métalloprotéines (fer, cuivre, zinc, calcium...) [28].

Exemple : L'hémoglobine est un complexe du Fer II et d'une porphyrine qui transporte O_2 dans le sang. Des molécules comme CO peuvent aussi être transportées.

- ✓ La chlorophylle est aussi un complexes d'une porphyrine mais avec un Magnésium II.

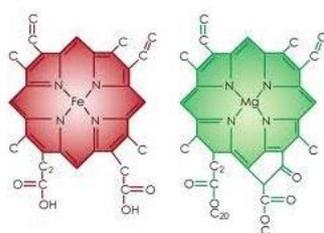


Figure I.4. Structure de l'hémoglobine et la chlorophylle.

I.7.5. Thérapeutique :

Complexes possède une activité thérapeutiques anti-tumeurs [29].

Exemple : le Cis-Platine (complexe plan-carré).

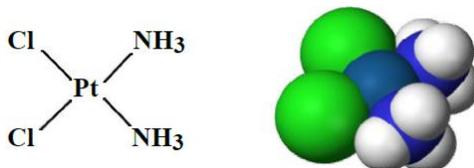


Figure I.5. Structure Du complexe Cis-Platine.

Il ya un intérêt croissant pour l'utilisation de la thérapie chélate en chimie médicinale. A titre d'exemple le traitement des problèmes causés par la présence de métaux toxiques dans des proportions dans les systèmes végétaux / animaux. L'excès de cuivre et de fer sont éliminés par la chélation des ligands D-pénicillamine et des ferrioxime B via la formation de composés de coordination [30].

I.7.6. Imagerie médicale :

On utilise les propriétés magnétiques des complexes comme agents de contraste pour les IRM (Imagerie par résonance magnétique) [31].

Exemple : Complexes du Gadolinium Gd (lanthanide).

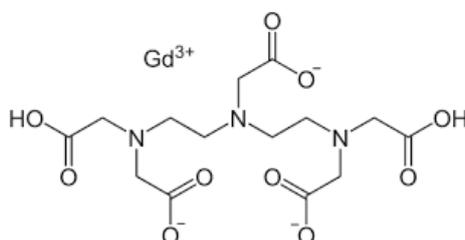


Figure. I.6: Structure Du Complexes du Gadolinium.

I.7.7. Stockage d'informations :

On peut aussi utiliser des complexes magnétiques pour le stockage de données. Les ions métalliques, bien que peu abondants dans les systèmes biologiques, sont essentiels pour le développement de la vie animale ou végétale. Un tiers des protéines sont des métalloprotéines et de nombreuses réactions cruciales pour la vie sont catalysées par des métallo-enzymes [32].

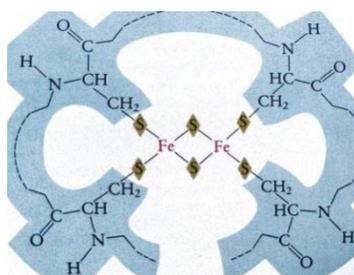


Figure I.7: Exemple d'une complexe métalloprotéine.

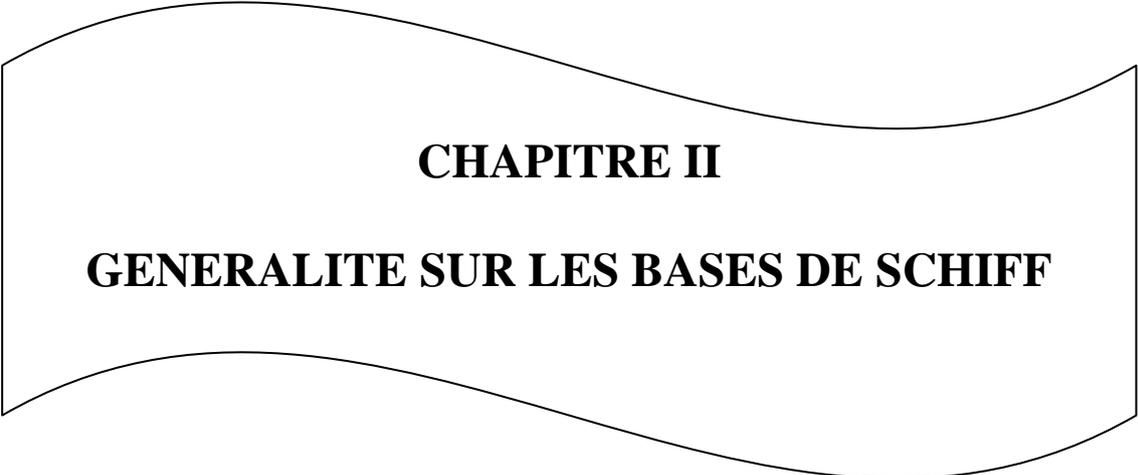
I.8. Conclusion :

Ce chapitre est consacré aux quelques définitions fondamentales sur les complexes organométalliques et la liaison de coordination et ceci, après avoir rappelé les règles de stabilité des métaux de transition. L'intérêt de ce chapitre est de préparer le lecteur à comprendre les chapitres qui contiennent les résultats de nos travaux de recherche. Ce premier chapitre est donc introductif aux différentes notions que nous allons rencontrer par la suite.

Références bibliographiques :

- [1]. P. A. Bartlett, C. K. Marlowe, P. E. Giannousis, J. E. Hanson, Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol., 52, 83–90, 1987.
- [2]. V. Dive, D. Georgiadis, M. Matziari, A. Makaritis, F. Beau, P. Cuniasse, A. Yiotakis, Cell. Mol. Life Sci., 61, 2010–2019, 2004.
- [3]. Y. Haidye, Sylvestrene, coord chem. Rev., 99, 253, 1990.
- [4]. F. A. K. Sidney, Physico-Chimie Inorganique, 2^e édition. Belgique, 1999.
- [5]. A. Romieu, Equipe de Chimie Bio-Organique, IRCOF / LHO (UMR 6014).
- [6]. F. Benaoudia, Aperçu général sur quelques chélatants et leurs complexes de métaux de transition, mémoire de DEUA, université de Bejaia, 2006.
- [7]. L. J. Farrugia, J. Appl. Cryst., 32, 837, 1999.
- [8]. A. Altomare; G. Cascarano, C. Giacovazzo & A. Guagliardi, J. Appl. Crystallogr., 26, 343-350, 1993.
- [9]. G. M. Sheldrick, SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany, 1997.
- [10]. C. Medjir, S.E. Dahdouh & M.S. Abdennabi, Etude des complexes organométalliques du cuivre, 2016.
- [11]. K. Troev, Ts. Kisyova, At. Grozeva, G. Borisov, Eur. Polym. J., 29, 1499, 1993.
- [12]. M. M. Souheir, M. S. Khadidja, mémoire Master, université d'Ain-temouchent, 2018.
- [13]. F. Cherdoud, thèse de Doctorat dissertation, Université Mohamed Boudiaf, M'sila, 2016.
- [14]. F. Sidney et A. KETTLE, une approche basée sur la chimie de coordination, De Boeck, 1999.
- [15]. Gary Wulfsberg, Chimie Inorganique, traduit en français à Paris, 2002.
- [16]. S. Alaa, Abd-El-Aziz, E. Charles Carraher, U. Charles Pittman, Martel Zeldin, Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements, Metal-Coordination Polymers, John Wiley & Sons, 2005.
- [17]. F. A. K. Sidney, Physico-Chimie Inorganique, une Approche Basée sur la Chimie de Coordination, 2^{ème} édition. Belgique, 1999.
- [18]. Prof. Franzpeter Emmenegger, Les réactions de transfert de ligands, Université de Fribourg Département de Chimie.
- [19]. K. Boukebbous, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2009.
- [20]. M. Vérot, Les complexes, Description Orbitale, Structure, Réactivité, Spectroscopie, polycopie de cours.
- [21]. Introduction à la chimie des métaux de transition CHI431 (cours 8) 2008- 2009.

- [22]. F. Mathey et A. Sevin, Chimie moléculaire des éléments de transition. Un dialogue entre théorie et expérience, éditions de l'école polytechnique.
- [23]. P. Feiffer, E. Buchholz, O. Baver, J. Prakt, Chem, 129, 163, 1931.
- [24]. J. L. Burgot, Chimie analytique et équilibres ioniques, Lavoisier, 2011.
- [25]. Danielle Cachau-Herreillat, Des expériences de la famille acide-base, De Boeck Supérieur, 2005.
- [26]. P. William Atkins, L. Jones, Principes de chimie, De Boeck Supérieur, 2007.
- [27]. F. Ramade, Introduction à l'écochimie: Les substances chimiques de l'écosphère à l'homme, Lavoisier, 2011.
- [28]. M. Frénot, E. Vierling, Biochimie des aliments: diététique du sujet bien portant, Wolters Kluwer France, 2002.
- [29]. S. Vrecko, P Letondal, S. Kim, M. Jary, C. Mougin, J.L. Prétet, C. Borg, O Adotévi, Revue Francophone des Laboratoires, Volume 2014, Issue 465, Part 2,14–15, 2014.
- [30]. G. Starkebaum, RK. Root, J Immunol. May, 134(5):3371-8, 1985.
- [31]. D. Pouliquen, H. Perroud, F. Calza, P. Jallet, J.J. Le Jeune, MagnReson Med.Mar, 24(1):75-84, 1992.
- [32]. I. Bertini, A. Sigel, Handbook on Metalloproteins, CRC Press, 2001.



CHAPITRE II

GENERALITE SUR LES BASES DE SCHIFF

II.1. Introduction :

Les ligands base de schiff sont une classe de ligands intéressante, car ils sont facilement synthétisés et ont pu occuper une place privilégiée dans le domaine de la chimie de coordination [1] grâce à leurs différentes possibilités d'applications.

Les ligands de types de bases de Schiff sont des composants contenant la fonction imine ($-C=N-$). Ils ont été rapportés pour la première fois par Hugo Schiff en 1864 [2] et sont produits de la condensation des cétones ou des aldéhydes avec des amines primaires. La formation de la base de Schiff a lieu généralement sous l'effet catalytique d'un acide, d'une base ou avec la chaleur. Les communes bases de Schiff sont de solides cristallins faiblement basiques. [3]

Ces ligands, peuvent se présenter sous forme de différents types ayant des sites coordinats de nature variée et se définissent comme un ensemble de produits chimiques comportant un ou plusieurs groupements imines. Ils sont largement utilisés en médecine pour le traitement de plusieurs maladies [4] et en industrie dans la lutte contre la corrosion. Ils peuvent aussi avoir une vaste application dans le domaine du traitement des eaux à cause de leur grande capacité de complexation des métaux de transition notamment dans la récupération des métaux lourds dans les effluents nocifs industriels ou des éléments radioactifs dans les déchets nucléaires. Cette importance est essentiellement imputable à la facilité de synthèse de ces composés ainsi que de leur versatilité structurale. [5]

Plusieurs études ont montré que la présence d'un doublet libre d'électrons dans une orbitale hybride sp^2 par un atome d'azote du groupe azométhine est considérable et chimique de l'importance biologique. En raison de la flexibilité synthétique, et la propriété spéciale du groupe $C = N$. Bases de Schiff sont généralement d'excellents agents chélateurs, surtout quand un groupe fonctionnel comme $-OH$ ou $-SH$ est présent à proximité de groupe azométhine de manière à former un cycle à cinq ou six chaînons avec l'ion métallique. [6]

Nous voulions dans ce chapitre, faire une étude bibliographique sur la synthèse des composés contenant de fonction imine à partir d'un composé carbonyle Ce qui dépend principalement de réaction de condensation.

II.2. Définition :

Une base de Schiff est définie comme étant le produit résultant de la condensation d'une amine primaire avec une cétone ou aldéhyde. Elle est un composé comportant une double liaison $C=N$ avec l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle. Dans cette définition la base de Schiff est synonyme d'azométhine.

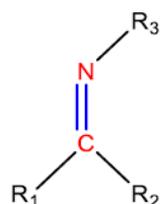


Figure II.1. Structure d'une base de Schiff.

Selon la nature des radicaux R_1 , R_2 et R_3 , pouvant être aliphatiques ou aromatiques, les bases de schiff acquièrent des comportements divers, aussi bien sur le plan de leur stabilité, de leur basicité, de leur mode de coordination que de la diversité de leurs domaines d'application.

II.3. Protocole générale de synthèse d'une base de Schiff :

On peut noter plusieurs chemins réactionnels permettant d'accéder à ce type de composés [7]. Le schéma suivant est représenté le mécanisme de la réaction de synthèse d'une base de Schiff dans le cas général. En effet, une base de Schiff est le produit de la réaction entre une amine primaire et un composé carbonylé (aldéhyde ou cétone) accompagnée par l'élimination d'une molécule d'eau [6] est nécessaire pour déplacer l'équilibre vers la formation de ces bases comme suite :

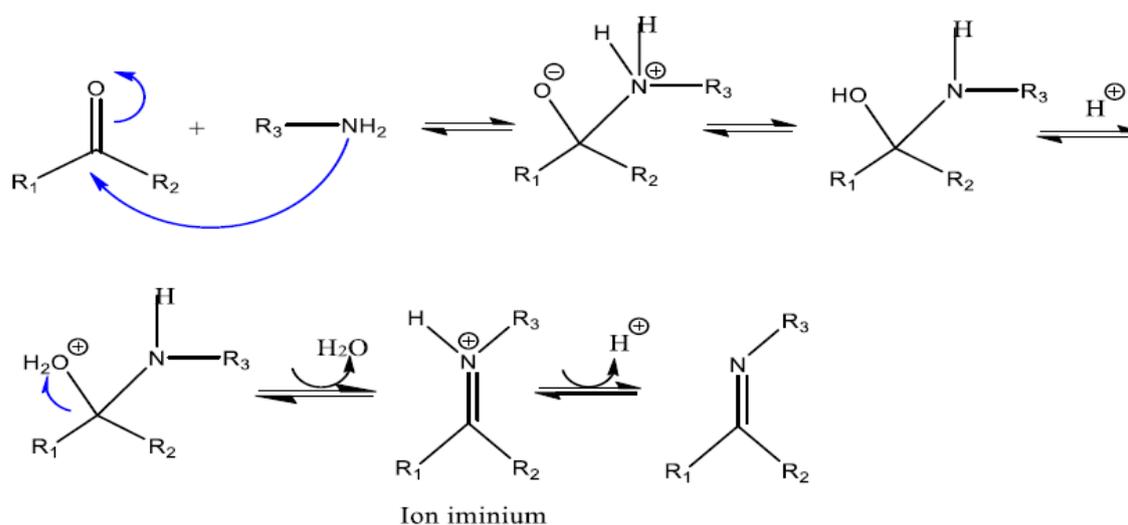


Figure II.2. Réaction de formation d'une base de Schiff [8]

Ceci est réalisable par l'emploi d'un montage couramment appelé « Dean-stark » [9]. La première étape dans cette réaction c'est l'attaque de nucléophile de l'atome d'azote de

l'amine sur le carbone de carbonyle, qui conduit à un intermédiaire instable dont un atome de carbone est porteur de deux fonctions électro-attractrices (la fonction hydroxyle et la fonction amine NHR). La réaction peut adopter le chemin inverse conduisant à la formation des produits de départ. Enfin, lorsque le groupe hydroxyle se trouve éliminé, la fonction imine C=N est aussitôt formée [10 ; 11] et la base de Schiff est alors obtenue. Il est à noter que beaucoup de facteurs peuvent affecter le cours de cette réaction de condensation, par exemple le pH de solution, l'effet stérique ainsi que les effets électroniques. Comme l'amine est basique, elle est rapidement protonée dans le milieu acide faisant en sorte qu'elle ne peut plus fonctionner comme agent nucléophile et par conséquent la réaction ne peut pas avoir lieu. En outre, dans un milieu fortement basique, la réaction est empêchée à cause de l'absence de protons dans le milieu réactionnel qui provoquent l'attaque de l'hydroxyle du carbinolamine conduisant à la formation de la base de Schiff et l'eau [12].

Généralement les aldéhydes réagissent plus vite que les cétones dans ces réactions de condensation puisque la base de Schiff résultante de l'aldéhyde présente moins de gênes stériques que ceux d'une cétone. De plus, la densité électronique sur l'atome de carbone du groupe carbonyle est plus faible dans le cas de la cétone que dans le cas de l'aldéhyde faisant en sorte que l'efficacité de l'attaque nucléophile de l'amine est régulée en tant que telle [11].

Les bases de Schiff sont généralement des solides qui précipitent au fur et à mesure de leur formation dans le milieu réactionnel facilitant ainsi leur éventuelle séparation qui peut être aisément réalisée par filtration.

II.4. Les types des bases de Schiff :

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

Aldimine :

Est une imine dans laquelle le carbone lié à l'azote porte un groupe Alkyle et un atome d'hydrogène.

Lorsque l'atome d'azote est lié à un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarbyle, on l'appelle respectivement «**A**: aldimine primaire » ou «**B**:aldimine secondaire [6]

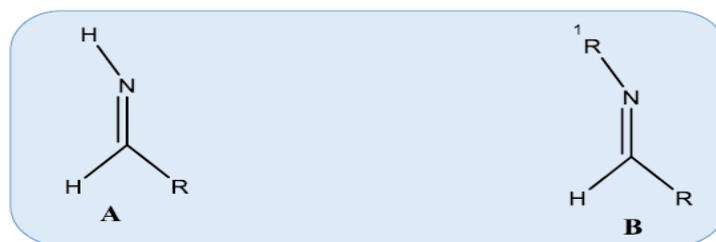


Figure II.3. aldimine.

Cétimine :

Une imine dans laquelle le carbone lié à l'azote est attaché à deux groupes alkyles est appelée « cétimine ». De même, en fonction de la nature du substituant de N, on l'appellera « **A**:cétimine primaire » ou « **B**: cétimine secondaire » [5].

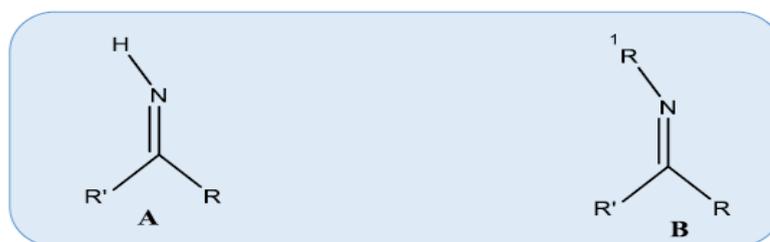


Figure II.4. cétimine.

II.5. Classification des bases de schiff :

Les ligands bases de Schiff peuvent former des adduits ou des chélates avec les métaux de transition selon les conditions de réactions utilisées.

Ces ligands sont en général des molécules organiques possédant des atomes donneurs d'électrons au sens de Lewis. Ces composés peuvent alors être classifiés comme monodentate, bidentate, tridentate, tétradentate et polydentate [13] basés sur le nombre de sites de coordination du ligand comme cela est expliqué sur la figure I.1 et sont en général des polydentates disposant d'une ou plusieurs sphères de coordination pouvant loger un ou plusieurs cations métalliques.

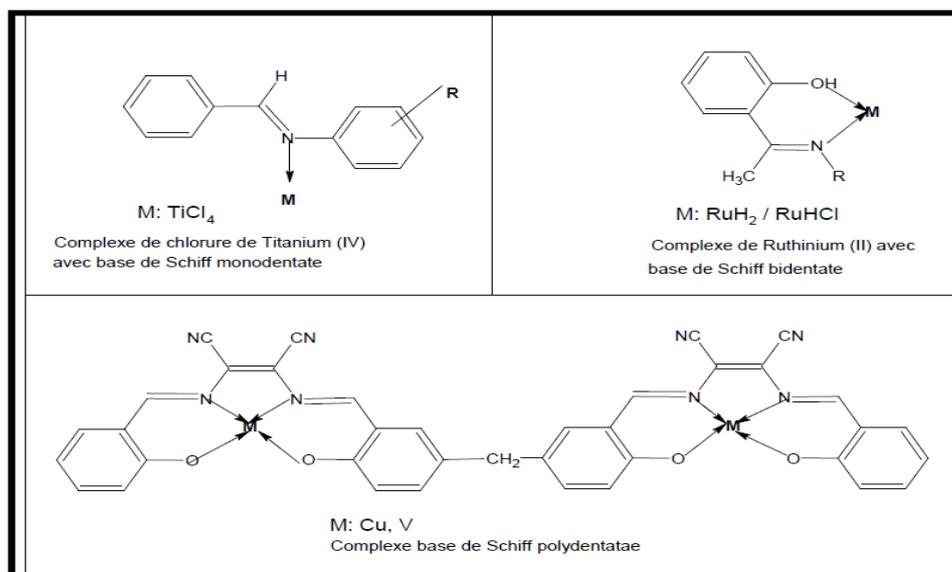


Figure II.5: Quelques exemples de ligands bases de Schiff [14 ; 15 ; 16] mono-, bi-, polydentates.

Les tétradentates sont les plus étudiés dans la littérature à cause de leur stabilité accrue, induite par la sphère chélatante qui encage parfaitement l'ion métallique. Cette forme de complexe est observée dans celles des enzymes du cytochrome P450 présents principalement dans le foie ainsi que dans celle de l'hémoglobine du sang. Ce type de ligands a été synthétisé pour la première fois en 1931, par Pfeiffer et coll [13]. en vue de réaliser la synthèse des complexes de métaux de transitions selon le schéma suivant:

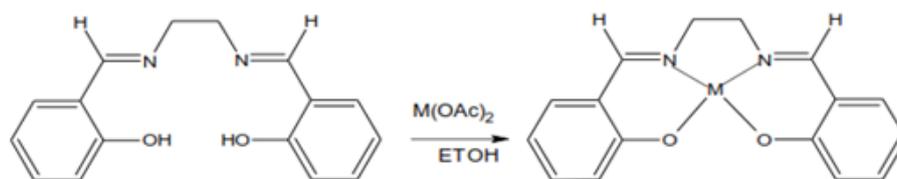


Figure II.6 : Schéma réactionnel proposé par Pfeiffer et coll. [17]

II.6. Propriétés spectroscopiques des bases de Schiff:

Les bases de Schiff sont facilement caractérisées par infrarouge, par la fréquence de vibration du groupe azométhine ($C=N$) comprise entre $1603 - 1680 \text{ cm}^{-1}$ selon la nature des différents substituons sur les atomes du carbone et d'azote.

La coordination avec les ions métalliques conduit souvent à un léger déplacement de la bande $C=N$ allant de 10 à 15 cm^{-1} vers les basses fréquences par rapport à l'état libre.

La fréquence de vibration du groupe (C-O) est aussi importante dans la caractérisation des bases de Schiff. A l'état libre du ligand cette bande se situe dans l'intervalle 1235-1238 cm^{-1} . Elle pourrait également subir un faible déplacement suite à une réaction de complexation. La fréquence d'élongation du groupement phénolique (O-H) présente dans les bases de Schiff dérivées des salicylaldehyde, apparaît souvent aux alentours de 3400 cm^{-1} .

La RMN du proton H^1 est aussi un moyen puissant pour l'élucidation des caractéristiques structurales des bases de Schiff en solution, particulièrement pour l'étude des tautomérismes céto-énolique et thione-thiolique [18].

L'uv-visible des composés contenant un chromophore non-conjugué sont caractérisés par des spectres de transition de type $n-\pi^*$ dans l'intervalle 235 –272 nm [19].

II.7. Applications des bases de Schiff :

Des ligands bases de Schiff dérivés du salicylaldehyde et les amines chirales ont été largement appliqués dans différents domaines de la chimie, à savoir, la chimie analytique, la catalyse homogène et hétérogène, l'industrie pharmaceutique, la médecine ainsi que la biologie. Ces applications ne se sont pas limitées à l'échelle de laboratoire seulement, mais elles ont été extrapolées à l'échelle industrielle, faisant partie des systèmes innovants les plus exploités dans le domaine de la recherche. Dans le domaine de la synthèse chimique, les bases de Schiff sont souvent employées comme intermédiaires réactionnels et leurs complexes métalliques comme catalyseurs dans plusieurs types de réactions telles les réactions d'oxydation, de réduction, d'époxydation, d'hydrolyse et certaines réactions de décomposition ou de dégradation. [20]

Dans la chimie analytique, les bases de Schiff servent à travers les titrages et Précipitations, à séparer certains ions métalliques présents dans un mélange. Cette technique trouve également des applications en métallurgie. On peut par exemple solubiliser l'or contenu dans un minerai sous forme d'un complexe à base de cyanures, puis traiter la solution par des réactions de décomplexation pour récupérer enfin l'or solide par précipitation [21,22].

En biologie, ces systèmes biomimétiques ont fait l'objet de nombreux travaux durant ces dernières décennies et acquièrent actuellement une importance primordiale, tant sur le plan de la recherche que sur le plan industriel. Ainsi, leur propriétés anti-inflammatoires, antibactériennes et antifongiques a été testée et examinés vis-à-vis de plusieurs bactéries et maladies virales ou infectieuses [26,24].

II.8. Classification de complexes base Schiff :

II.8.1. Complexes bases de Schiff symétriques :

Les complexes symétriques sont essentiellement ceux qui sont obtenus par la condensation d'amines symétriques sur deux molécules identiques du composé carbonylé. A cet effet, on peut noter que les premières séries de complexes de base de Schiff, décrits par Pffiefer et al15-22, présentent une sphère chélatante composée de quatre dents notées « NNOO ». Le développement de ce thème de recherche était tellement fertile qu'il ait généré une énorme masse de travaux de recherche. Dans ce cas, des ligands diversement substitués à différents niveau du ligand.

II.8.2. Les complexes bases de Schiff non symétrique (dissymétrique) :

Les complexes bases de Schiff non symétriques ont attiré l'attention de nombreux chercheurs dans le monde au cours de ces dernières années et ce, à cause de leurs multiples applications dans plusieurs domaines biologie, analyse, catalyse et électro-catalyse. La non symétrie de ces composés peut être approchée de deux manières générant deux catégories de composés ; celle des complexes bases de Schiff asymétriques (munis d'un ou de plusieurs carbones asymétriques) et celle des complexes bases de Schiff non symétriques (présentant une dissymétrie structurale) [25].

II.9. Facteurs influençant la stabilité d'un complexe base de Schiff :

Il est difficile de prévoir la stabilité d'un complexe vu qu'il y a plusieurs paramètres qui influent sur la stabilité des liaisons formées. Parmi ces paramètres on cite :

- ✓ L'encombrement stérique du ligand et l'accessibilité de son doublet, (les ions qui forment des complexes stables sont ceux qui ont une géométrie favorable et un doublet libre permettant d'obtenir un recouvrement important avec les orbitales atomiques du cation central) [26].
- ✓ La répulsion électrostatique et la gêne stérique influent fortement sur la stabilité des complexes successifs (la stabilité du complexe diminue avec l'augmentation du nombre de ligands liés au cation central).

II.10. Exemples sur les complexes de base de schiff:

Osovole et coll. ont préparé et caractérisé par analyse élémentaire, conductance molaire, IR et RMN des complexes asymétriques de base de Schiff [(HOC₆H₃(OCH₃)C(C₆H₅): N(CH₂CH₂) N:C(CH₃) CH:C(C₆H₅) OH)]. Il a été montré que ce ligand réagit d'une manière tétradentée et se coordonne à travers l'N- iminique et l'O-enolique. Les complexes obtenus ont la géométrie plan-carrée [27].

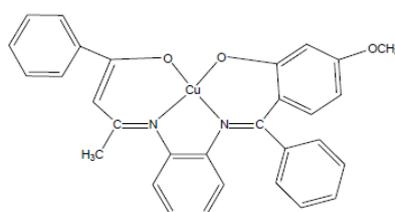


Figure II.7 : Structure de complexe de Cu (II).

F. M. Moradet coll. ont préparé un complexe de nickel à base de Schiff dérivée d'un salicylaldehyde avec l'acide o-aminobenzoïque. Différentes techniques d'analyses ont été employées afin de déterminer la structure du complexe résultant. L'analyse élémentaire a montré la formation du complexe (M : L, 1 : 1) de formule $[\text{NiLOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Les spectres IR et UV-visible, ont suggéré une géométrie plane carrée ou le ligand se coordonne à l'ion Ni (II) de manière tridentée. La valeur du moment magnétique a montré un caractère diamagnétique du complexe et les mesures de la conductance molaire ont révélé la nature non électrolytique du complexe formé [28].

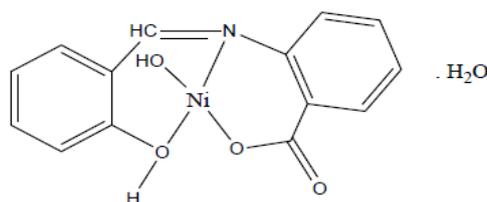


Figure II.8 : structure de complexe de Ni.

S.A. Abdel- Latif et al trouvent que la structure du complexe résultant dépend de la stœchiométrie que possède ce dernier. Ils proposent, par exemple, pour une stœchiométrie 1:1 [métal : ligand] la structure 1, et pour une stœchiométrie 1 : 2 [métal : ligand] ils aboutissent à la structure 2 [29].

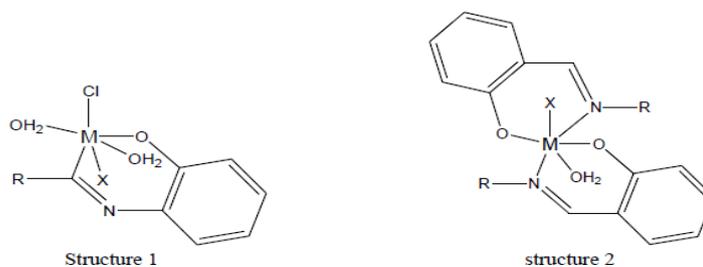


Figure II.9 : structures 1 et 2 des complexes Avec : $\text{M} = \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$, $\text{X} = \text{Cl}$ ou OH , $\text{R} =$ Substituent aryle.

Des complexes de Cr(III), Ti(II) et Pb(IV) avec des ligands dérivés de salicylaldehyde et l'urée ont été préparés, caractérisés et étudiés par les différentes méthodes analytiques et spectroscopiques. L'étude a montré la nature non électrolytique des complexes préparés, la nature paramagnétique du complexe de Cr(III) et diamagnétique des deux complexes de Ti(II) et Pb(IV). Une géométrie octaédrique autour des ions métalliques a été proposée ou le ligand se coordonne à travers les groupes $-C=N$ et $-OH$ [30].

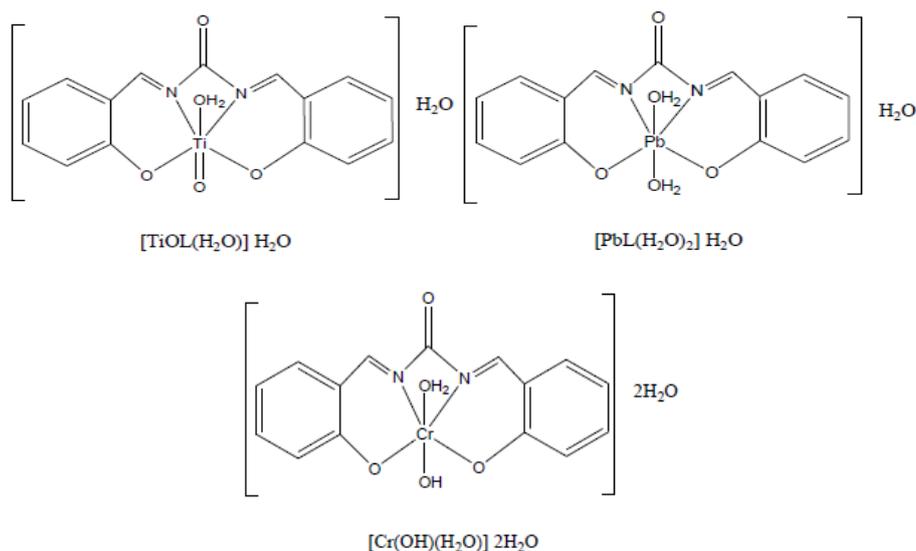


Figure II.10 : Structures des complexes Ti(II), Pb(IV) et Cr(III).

A.M. Hamil et coll. ont synthétisé des complexes de Co(II) et de Cu(II) avec des bases de Schiff dérivées de l'o-phénylènediamine et 2-hydroxycétophénone. Ces complexes ont été caractérisés par les techniques spectroscopiques (RMN et IR) et par l'analyse élémentaire (C, H et N). Il a été trouvé que les deux ligands se lient aux centres métalliques de manière tétradentée à travers les deux atomes d'azote et les deux atomes d'oxygène. Ces complexes ont montré une meilleure activité antibactérienne par rapport aux bases de Schiff non complexes [31].

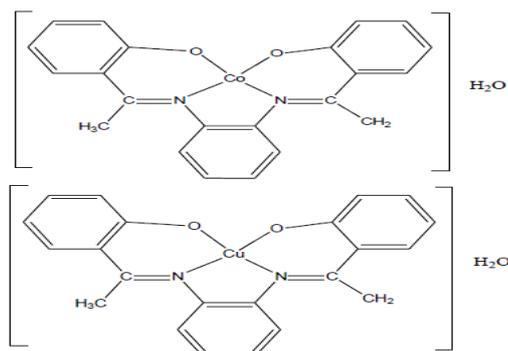


Figure II.11 : Structure des complexes de Co(II) et de Cu(II).

Des complexes du ligand base de schiff N, N'-bis (2-hydroxy- naphthalidene) phenylene-1,2-diamine avec le métal M (M = Ni(II), Zn(II) et Fe(II)) ont été synthétisés et caractérisés par UV, IR, RMN, analyse élémentaire et mesures magnétiques de susceptibilité. Les complexes de Ni(II) et de Zn(II) sont diamagnétiques tandis que le complexe de Fe(II) s'avère de nature paramagnétique. En se basant sur des études effectuées et tenant compte des géométries favorables, la structure plane carrée pour les complexes de Ni(II) et de Zn(II) et la géométrie pyramidale à base carrée pour les complexe de Fe(II), ont été proposé.

Les mesures optiques non linéaires effectuées à l'aide d'utilisation des impulsions laser nanoseconde à 532 nm montrent que ces complexes peuvent être employés pour des applications limitation optique [32].

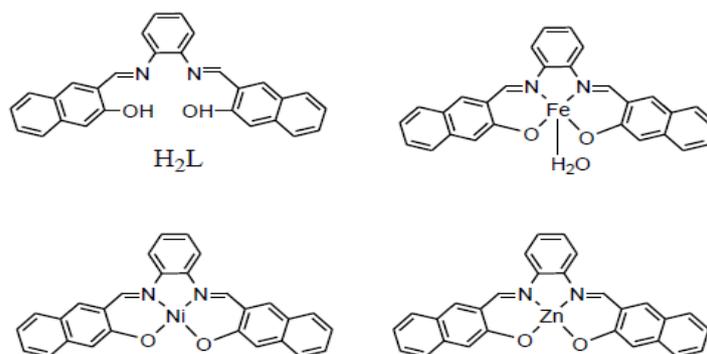


Figure II.12 : Structure de ligand (H₂L) et ces complexes de Fe, Ni et Zn.

Une autre étude qui avait pour but la préparation de complexes à la base de Schiff (dérivée d'une 2-amino-4-éthyl-5-hydroxybenzaldéhyde et d'un thiocarbohydrazide) par trois métaux : Co (II), Ni (II), Cu (II); et la détermination de leur activité anti bactériale.

Plusieurs méthodes de caractérisations ont été employées lors de cette étude, l'analyse élémentaire (C, H, N), la conductance molaire et l'infrarouge (IR). Les résultats issus de la

conductance molaire dans le DMSO (solvant) ont montré que ces chélates appartiennent au type 1:2 d'électrolyte (les valeurs de conductance étaient de l'ordre de 30-60 S cm² mol⁻¹, dans la littérature elle est de l'ordre de 30-180 S cm² mol⁻¹) [33].

II.11. Conclusion :

Ce chapitre est basé à la recherche bibliographique dans la première partie de ce chapitre nous avons présenté, les propriétés des bases de Schiff ont été largement discutées en raison de leur pertinence biologique, leur capacité de coordination et de leur utilisation comme agents d'extraction d'ions métalliques.

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons souligné l'importance des bases de Schiff. Produits de synthèse, ils occupent une place appréciable dans plusieurs domaines en particulier en catalyse, en biotechnologie et en corrosion et en médecine, et aussi en pharmaceutique. Nous avons cité quelques exemples sur les complexes de base de schiff.

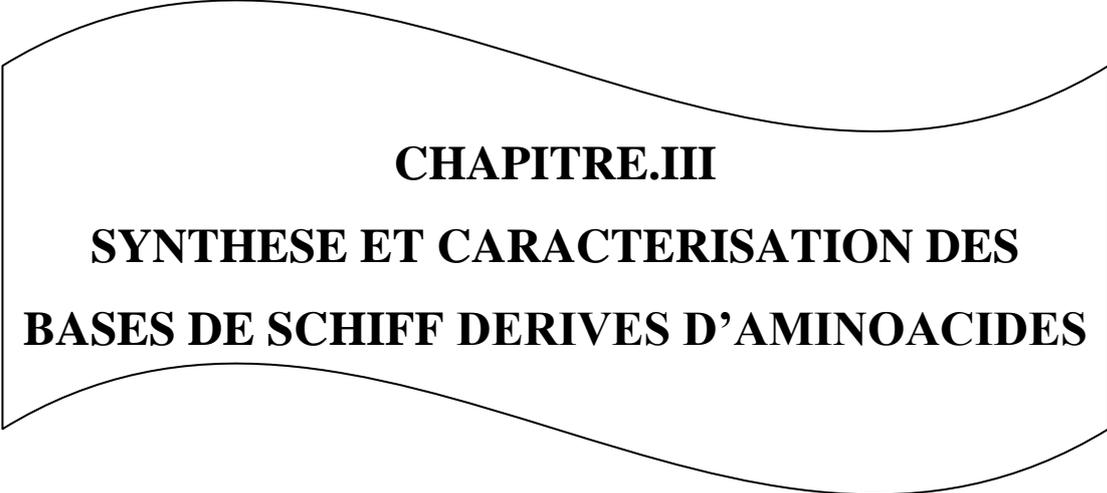
Références bibliographiques :

- [1]. A. F. Kolodziej, prog. inorg. chem. 41,493,1994.
- [2]. IUPAC, Compendium of Chemical Terminology 1997.
- [3].Dr. Tariq Mahmud. Synthesis And Characterization Of The Amino Acid Schiff Bases And Their Complexes With Copper(II). School Of Chemistry, The University Of Manchester UK.
- [4].E. W. A. and L. S. H. G. Wilkinson, F.G.A. Stone, in Comprehensive Organometallic Chemistry II, Pergamon. New York, 1995.
- [5]. R. Meriem & O. Zahra, Synthèse, Mémoire de Master, université Djilali Bounaâma - Khemis Miliana , 2016.
- [6]. F. Mouafki, Synthèse de quelques bases de Schiff Et leurs dérivées (Doctoral dissertation), 2015.
- [7]. Cozzi, P.G.Chem. Soc. Rev. 33, 410-421, 2004.
- [8].S. Dyagi, Y. Degani, Inspatai, The chemistry of the carbon nitrogen double bands, New York, wiley. Intescience, V 71.
- [9].W. Derafa, Synthèse de nouveaux complexes de base de schiff de métaux de transition non symétriques (manganèse ou fer) contenant un résidu moléculaire électopolymérisable (Doctoral dissertation), 2014.
- [10]. L. M. Greig, D.Philp, Chem. Soc. Rev., 30: 287–302, 2001.
- [11]. Fessenden.R.J., Fessenden, J.S. Organic Chemistry, Ed.6th ,Brooks/Cole Publishing Company, USA, pp 563-564, 1998.
- [12]. A. Streitwieser, C. H.Heathcock, E. M. Kosower, Introduction to organic Chemistry, Ed. 4Th. Prentice hall. New Yersey USA, 1998.
- [13]. N. Bounab, Synthèse de nouveaux complexes de bases de Schiff de métaux de transition asymétriques de cuivre et de nickel contenant un résidu pyrrolique électopolymérisable (Doctoral dissertation), 2014.
- [14]. A. José García-Vázquez, M. López-Becerra, and R. José Masaguer, Transition Metal Chimestry, 8, 4, 1983.
- [15]. P.Viswanathamurthi, R. Karvembu, V. Tharaneeswaran and K. natarajan. Chemical Science, 117, 3, 2005.
- [16]. M. J. MacLachlan, M. K. Park and L. K. Thompson, Inorg. Chem., 35, 5492, 1996.
- [17]. K.Lakhdar, Mémoire de fin d'études, Université de Ouargla(2011).
- [18]. R. BhaHacharya, M.S.R, S. Chaudhuri, L.Rigi, G.Bocelli, et G.Mukhopadhyay, A.Ghsosh, Polyhedron, 22, 617, 2003.
- [19]. R. Robson, Aust, J. chem, 23, 2217, 1970.

- [20]. I. E. Dickson, R. Robson, R. Ibid, 13, 1301, 1974.
- [21]. Y. Nishida, S. Kida, J. Chem. SOC. Dalton. Trans., 2633, 1986.
- [22]. Y. Nishida, S. Kida, Inorg. chem, 27, 447, 1988.
- [23]. S. Kumar, D. N. Dath, P. V. Saxena, journal of scientific and industrial research, 68, 187 2009.
- [24]. M. Guerroudj, & M. Y. Ben khalifa, Synthèse d'une base de Schiff bidentés LH et ses complexes métalliques de nickel NiL₂ et de PbL ainsi le griffage de l'aniline sur la chaîne alkyle de l'amine du ligand LH et le complexe NiL₂ (Doctoral dissertation).
- [25]. A. Ringdom, les complexes en chimie analytique, Dunod. Paris, 1967.
- [26]. A. A. Osowole, E-Journal of Chemistry, 5, 130-135, 2007.
- [27]. F.M. Morad, M.M.EL.ajaily, S. Ben Gweirif, Journal of Science and Its Applications. 1, 72-78, 2007.
- [28]. S.A. Abdel-Latif, H.B. Hassib, Y.M. Issa, Spectrochimica Acta. Part. A, 67, 950–957, 2007.
- [29]. F.A. Abdlseed1, M.M. El-ajaily, International Journal of Pharm. Tech Research. 1, 1097-1103, 2009.
- [30]. A. M. Hamil, K.M. Khalifa, A. L-Houni, M.M. El-ajaily, Rasayan J.Chem.2, 261-266, 2009.
- [31]. H.C. Sampath Kumar, B. Ramachandra Bhat, B.J. Rudresha, R. Ravindra, Reji Philip, Chemical Physics Letters, 494, 95–99, 2010.
- [32]. R . Kumar, R. Singh, Turk, J .Chem, 30, 77.2010.

RESULTAT ET DISCUSSION

RESULTAT ET DISCUSSION



CHAPITRE.III
SYNTHESE ET CARACTERISATION DES
BASES DE SCHIFF DERIVES D'AMINOACIDES

III.1. Introduction:

Le présent chapitre concerne l'établissement des différents résultats obtenus dans le cadre de notre travail et qui s'occupe de la synthèse, la caractérisation et l'étude du mode de coordination des bases de Schiff dérivés d'acides aminés, en solution et à l'état solide.

Suite à une recherche bibliographique les composés comportant les acides aminés sont dotés d'une importance biologique. Aussi les bases de Schiff dérivés d'acides aminés donnent des structures qui peuvent avoir un intérêt biologique.

Dans ce cadre, nous avons envisagé la synthèse des bases de Schiff à base des acides aminés : La L- leucine et L- glycine avec ses complexes du cuivre(II), Zinc (II), cobalt (II) ainsi du nickel(II).

III.2. Accès aux bases de Schiff dérivés d'acides aminés:

Généralement les bases de Schiff les plus étudiées, sont obtenues par condensation de salicylaldéhyde ou de ses dérivés avec une diamine. La première étape dans cette réaction est une attaque nucléophile de l'atome d'azote de l'amine sur le carbonyle du salicylaldéhyde ayant pour résultat un composé intermédiaire (carbinolamine) instable, l'élimination de ce dernier conduit à la formation d'une fonction imine [1].

Les composés auxquels nous nous sommes intéressés concernent les bases de Schiff dérivés d'acides aminés; il s'agit en l'occurrence des composés suivants:

- ✓ **L₁**= Acide (E) -2 - ((2-hydroxybenzylidène) amino) -4-méthylpentanoïque.
- ✓ **L₂**= Acide (E) -2 - ((2-hydroxybenzylidène) amino) acétique.

Ces composés ont été synthétisés selon la méthode décrite dans la littérature, par condensation directe de salicylaldéhyde sur l'acide aminé dans l'éthanol à reflux.

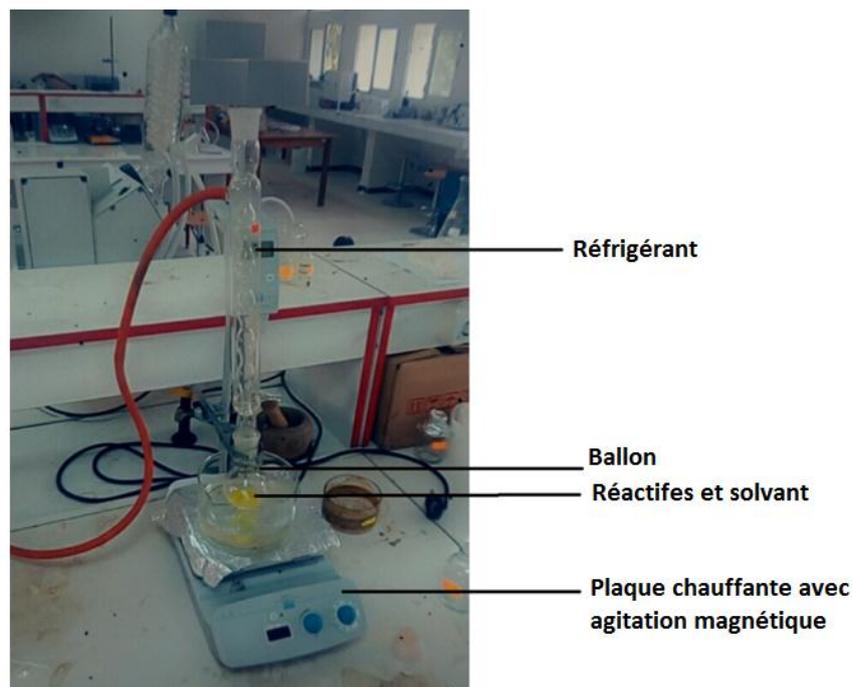


Figure III.1. Dispositif de synthèse des bases de Schiff dérivés d'acides aminés.

- ✓ Un réfrigérant qui sert à ralentir l'évaporation du solvant pendant la réaction.
- ✓ Un ballon avec un barreau magnétique.
- ✓ Une plaque chauffante avec agitateur magnétique.

La synthèse des bases de Schiff dérivés d'acides aminés doit être effectuée dans des conditions strictement anhydres pour éviter, ou limiter l'hydrolyse de ces composés. Le schéma suivant illustre la séquence réactionnelle globale de la formation de la base de Schiff dérivés d'acides aminés.

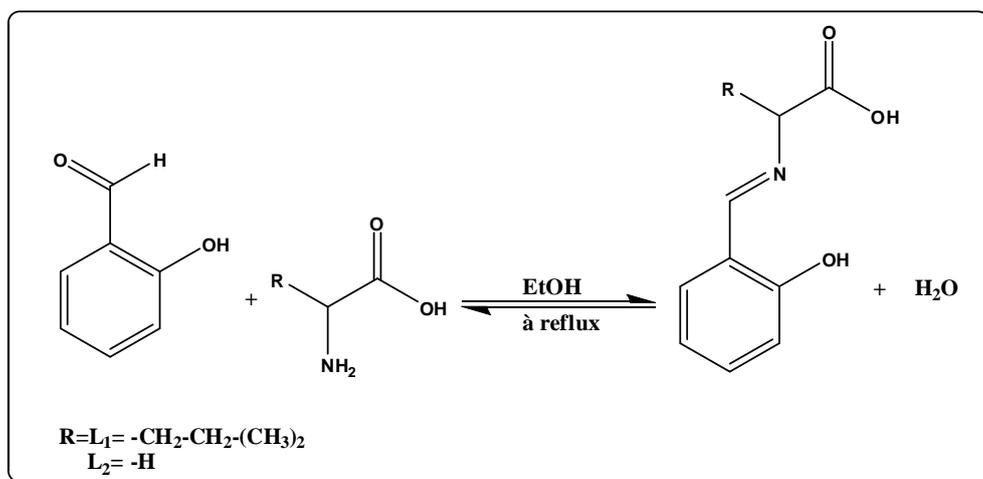


Figure.III.2. synthèse des bases de Schiff dérivés d'acides aminés.

La synthèse des bases de Schiff dérivés d'aminoacides est suivie par chromatographie sur couche mince (CCM) qui a été réalisée sur plaque de silice, révélée à la lampe UV et par pulvérisation de ninhydrine.

A la fin on obtient des composés qui se présentent sous forme de liquide huileux. Après lavage plusieurs fois avec le méthanol et évaporation sous vide, on obtient une poudre correspondant à la base de Schiff attendu, ces composés sont immédiatement stockés à l'abri de l'humidité et de la lumière.

Les rendements sont satisfaisantes, de l'ordre de 70% et ils dépendent essentiellement de degré de pureté des réactifs, de la quantité d'eau présente dans le solvant (éthanol), de la nature du substituant R.

Une première confirmation des composés obtenus est fait par suivie par CCM et les valeurs des absorptions maximales λ_{\max} , IR et nous reste à bien confirmer par des analyses RMN.

III.3. Caractérisation des bases de Schiff dérivés d'aminoacides:

III.3.1. Chromatographies sur couche mince CCM:

Ont été réalisées sur feuilles d'aluminium (0,2 mm) recouvertes de gel de silice Marck 600 F354. Les spots sont détectés à la lumière UV, et révélés par pulvérisation de ninhydrine dans l'éthanol, puis chauffage. Grâce à ce système d'analyse, on peut connaître le R_f d'une molécule. Il s'obtient en calculant le rapport de la distance entre la base et la tache de la molécule sur la distance entre la base et le front de solvant.

$$R_f = \frac{\text{hauteur de la tache}}{\text{hauteur du front du solvant}}$$

Pour le développement des chromatogrammes et la mise au point du système d'élution optimal, on a effectué plusieurs essais de chromatographie sur couche mince, on changeant soit le rapport volume/ volume du solvant soit la nature des solvants constituant le mélange d'élution.

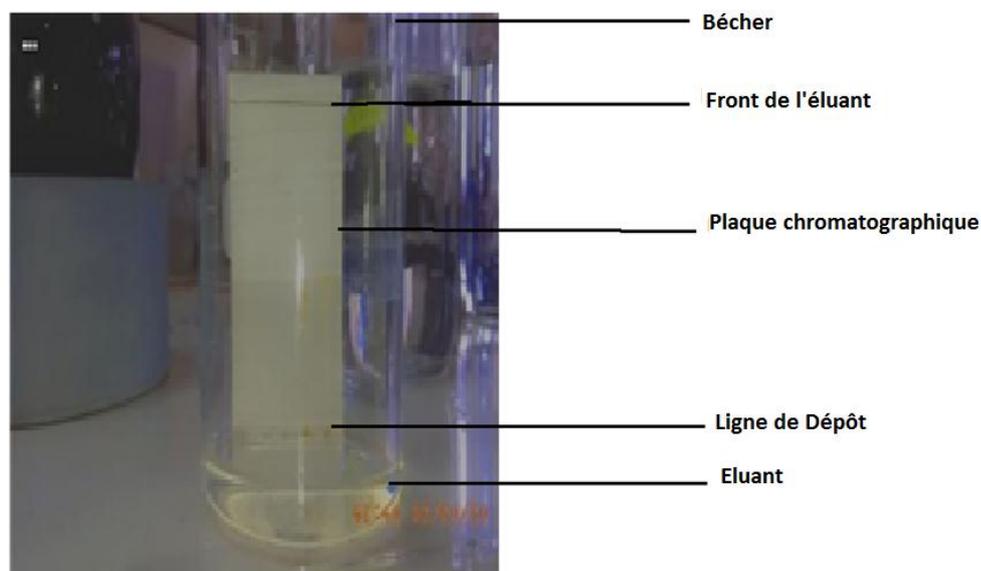


Figure.III.3. Identification de L₁ sur la plaque CCM.

La chromatographie sur couche mince (CCM) montre à chaque fois la disparition progressive des taches des composés de départ et l'apparition des nouvelles taches plus polaires.

Tableaux III.1.Rapport frontal des bases de Schiff dérivés d'acides aminés.

Molécule	Rapport frontal
L ₁	0.35
L ₂	0.2

III.3.2. Caractérisations spectroscopiques:

Dans le but de confirmer l'obtention des produits visés par les différentes procédures de synthèse exploités dans ce travail, on a appliqué la méthode spectrophotométrique UV-vis et la spectroscopie IR pour la mise en évidence des propriétés spectrales de différents composés.

III.3.2.1. Spectre UV-visible:

Les spectres électroniques des produits synthétisés ont été enregistrés entre 200 et 500 nm (UV) et entre 500 et 1100 nm (visible). Les figures (III.4 et III.5) représentent les spectres d'absorption d'UV-visible de ligand L₁ et L₂ dans la solution de méthanol dilué.

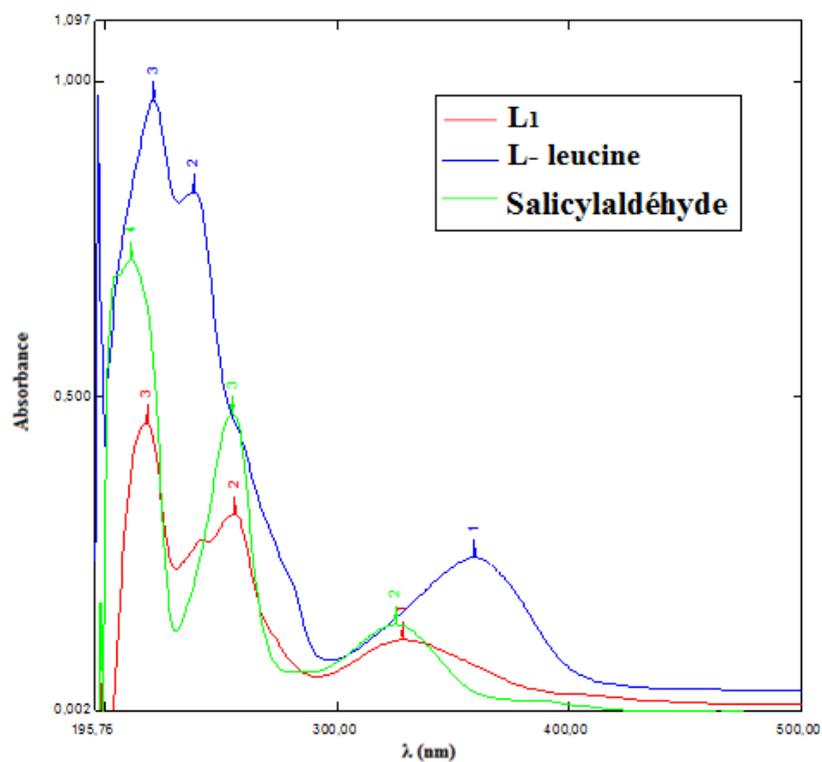


Figure.III.4. Spectres UV- Vis des réactifs utilisés et de L₁ obtenu.

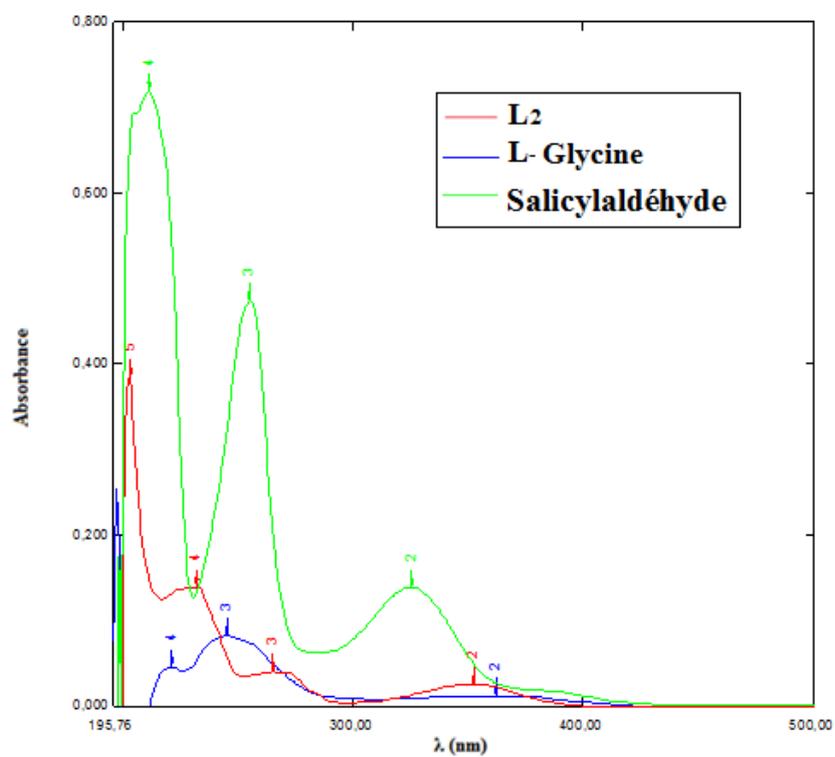


Figure.III.5. Spectres UV- Vis des réactifs utilisés et de L₂ obtenu.

Les valeurs des principaux paramètres des bandes caractéristiques des spectres UV-Vis des composés étudiés sont regroupées dans le tableau (III.2.).

Tableau III.2. Bandes d'absorption UV-vis caractéristiques de la molécule de base et des produits synthétisés.

Produits	Bandes d'absorption λ_{\max} (nm)		
L- leucine	221	228	328
L- Glycine	221	245	352
Salicyaldéhyde	211	255	325
L ₁	218	256	359
L ₂	232	265	362

On constate selon les spectres et le tableau des bandes d'absorption que :

☞ L'allure des spectres des produits synthétisés et celles des réactifs sont différentes, ces observations confirment l'obtention de produits différents par rapport aux réactifs.

☞ Les produits étudiés n'ont aucune propriété absorbante dans le domaine du visible (400-800nm).

☞ Un déplacement bathochrome des bandes caractéristiques des produits synthétisés. Ceci convient à l'augmentation de la masse moléculaire des produits obtenus et au griffage de nouveaux substituants sur les molécules de départ.

III.3.2.2. Spectroscopie infrarouge IR:

Parmi les techniques expérimentales spectroscopiques, l'infrarouge (IR) est sans doute la technique appliquée la plus utilisée. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon.

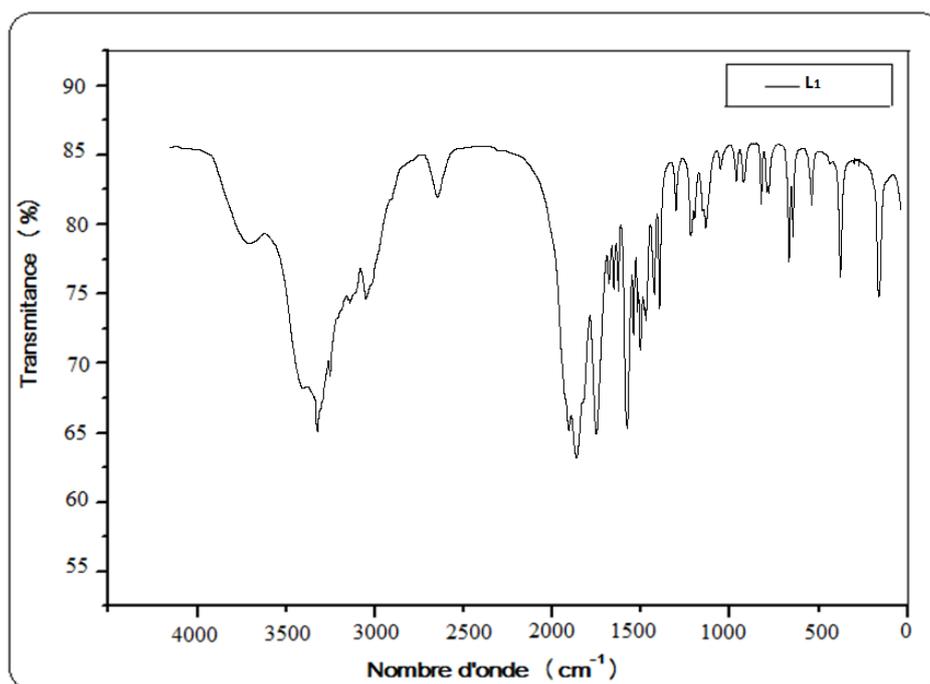


Figure.III.6. Spectre IR du composé L₁

Le spectre IR de ligand L₁ est constitué de plusieurs bandes. Chaque bande provient d'élongation ou déformation d'une liaison chimique. Une bande forte et large à 3450.2 cm⁻¹ provient d'élongation de la liaison O-H du groupement acide carboxylique et une bande située à 2958 cm⁻¹ caractérise d'élongation de la liaison C-H du groupement alcane et une bande forte et intense à 1750 cm⁻¹ correspond d'élongation de la liaison C=O et une autre bande de vibration d'élongation C=N située à 1640.6 cm⁻¹ qui caractérise la liaison imine et une bande moyenne à 1610.9 cm⁻¹ correspond d'élongation de la liaison C=C aromatique.

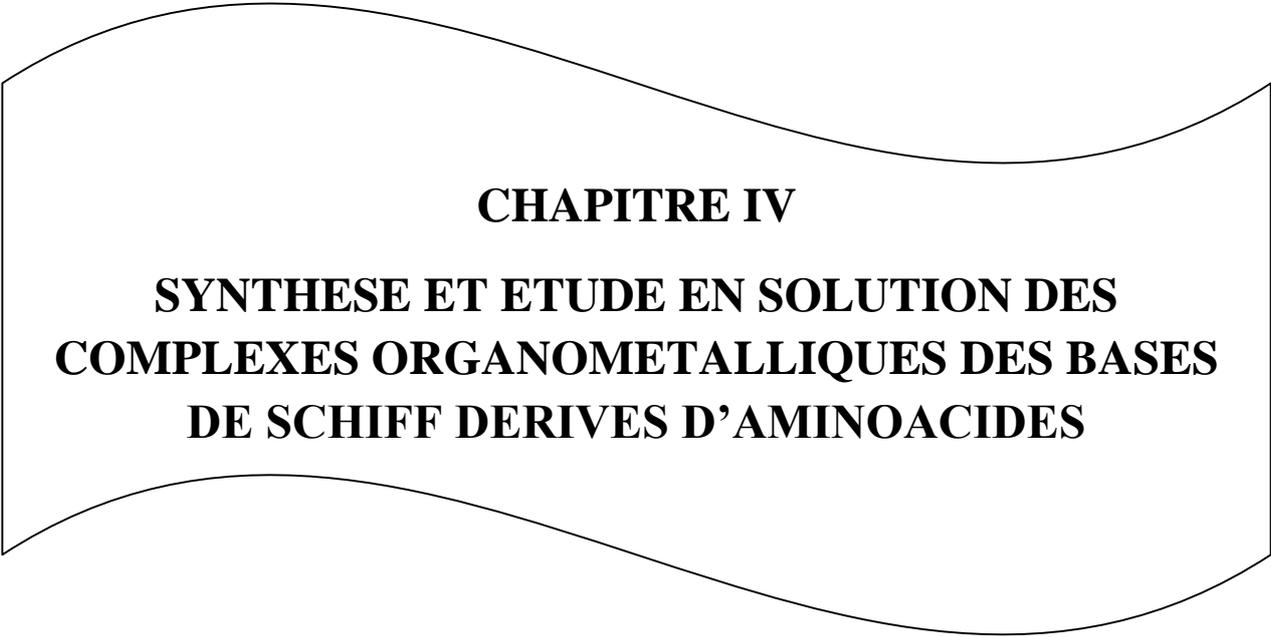
Conclusion:

Deux composés bases de Schiff dérivés d'acides aminés ont été préparés. La réalisation de cette nouvelle série de molécules s'est faite à une seule étape où l'aldéhyde aromatique (Salicylaldéhyde) est mis en réaction pour une addition avec des dérivés d'acides aminés (L-Leucine, L-glycine).

Les produits synthétisés ont été caractérisés par le point de fusion, infra-rouges, UV-visible, afin de pouvoir distinguer entre les réactifs de départ et les produits préparés, l'avancement des réactions a été suivi par CCM.

Référence bibliographique :

[1]. R. J. Burt, Leigh; Pickett, C. J. Chem. Soc. Chem. 940, 1996.



CHAPITRE IV

**SYNTHESE ET ETUDE EN SOLUTION DES
COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES DES BASES
DE SCHIFF DERIVES D'AMINOACIDES**

IV.1. Introduction:

Dans ce chapitre nous présentons, en premier lieu, les résultats relatifs à la mise en évidence de la formation du complexe métal-bases de Schiff dérivés d'aminoacides. Nous nous intéressons par la suite à la détermination de la stœchiométrie du complexe étudié par la méthode de variation contenu. Et nous finirons par la caractérisation, par spectroscopie infrarouge des complexes.

IV.2. Etude en solution des complexes organométalliques des bases de Schiff dérivés d'aminoacides:

Nous avons procédé pour la caractérisation et la confirmation de la formation des complexes organométalliques entre les bases de Schiff dérivés d'aminoacides et les métaux (cuivre(II) (M_1), Zinc(II) (M_2), cobalt(II) (M_3) ainsi du nickel(II) (M_4)) à deux approches: l'étude à l'état solide et l'étude en solution.

Cette dernière comprend la mise en évidence de la formation du complexe organométallique et la détermination de sa stœchiométrie.

IV.2.1.Mise en évidence de la formation des complexes organométalliques:

La complexation en solution a été suivie par spectroscopie UV-visible, à température ambiante. Les concentrations des solutions utilisées sont de l'ordre de 10^{-5} M dans le méthanol. Les dérivés du base de Schiff sont désigner par L_1 , L_2 et les complexes correspondant seront désignés respectivement par M_1-L_1 , M_2-L_1 , M_3-L_1 , M_4-L_1 , M_1-L_2 .

Notre méthodologie consiste a comparé les spectres d'absorptions des métaux et ceux des bases de Schiff dérivés d'aminoacides avec les spectres de leur complexe correspondent dans les mêmes conditions (Méthanol). La formation d'un complexe est accompagnée par une perturbation spectrale.

Les spectres d'absorptions sont représentés sur les figures IV.1, IV.2, IV.3, IV.4 et IV.5 dans le tableau suivant ne relevons les longueurs d'ondes maximales d'absorption:

Tableau .IV.1. Résultats des longueurs d'ondes maximales.

Produits	λ max (nm)			
L₁	218	256	359	-
M₁	270	-	-	-
M₁-L₁	224	240	267	362
M₂	257	372	-	-
M₂-L₁	218	242	255	334
M₃	201	269	-	-
M₃-L₁	201	259	304	-
M₄	201	269	-	-
M₄-L₁	216	262	358	-
L₂	232	265	362	-
M₁-L₂	224	257	360	-

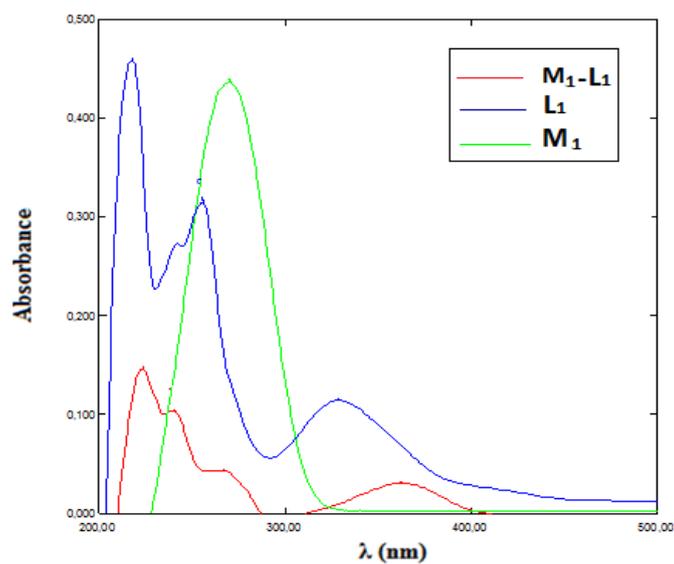


Figure. IV.1. Mise en évidence de la formation du complexe M₁-L₁.

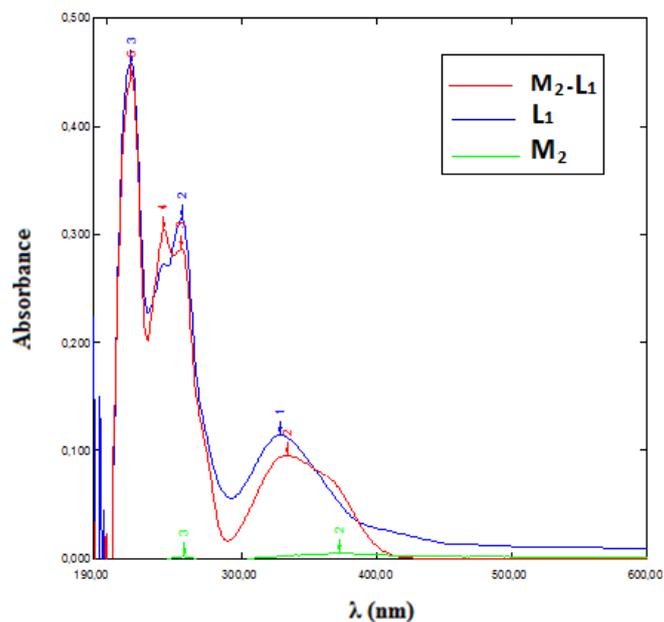


Figure. IV.2. Mise en évidence de la formation du complexe M_2-L_1 .

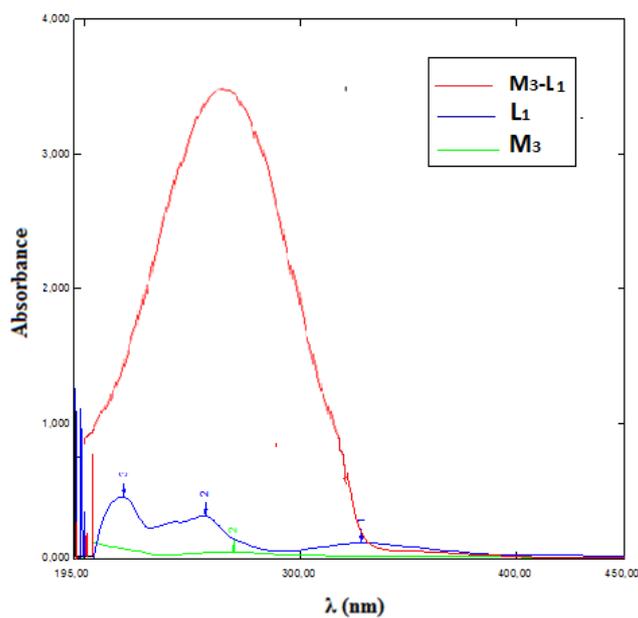


Figure. IV.3. Mise en évidence de la formation du complexe M_3-L_1 .

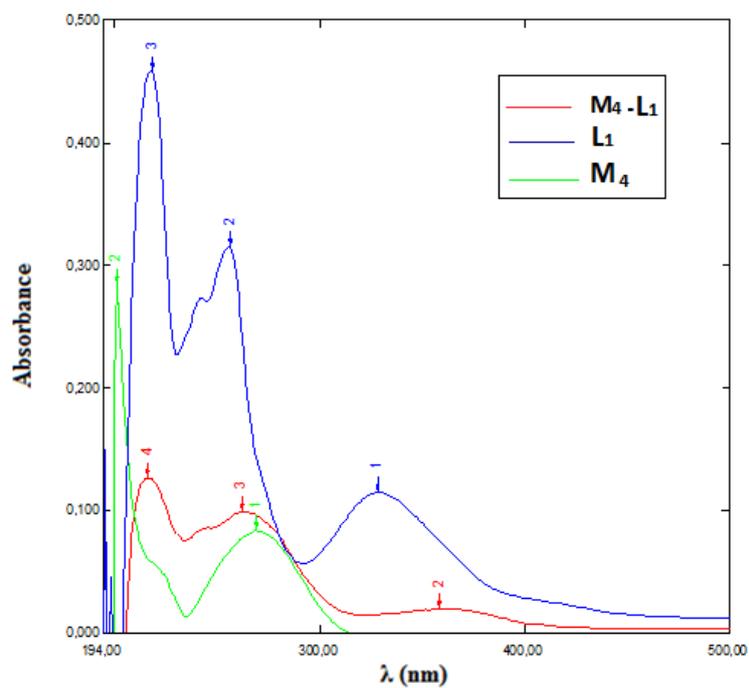


Figure. IV.4. Mise en évidence de la formation du complexe M_3-L_1 .

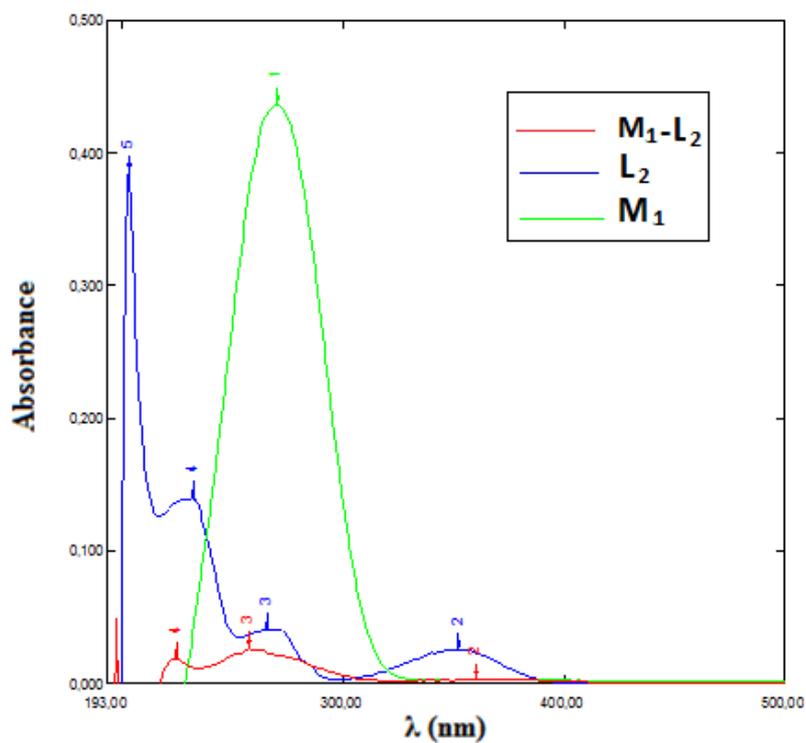


Figure. IV.5. Mise en évidence de la formation du complexe M_1-L_2 .

En effet, et comme le montrent les figures IV.1, IV.2, IV.3, IV.4 et IV.5 qui représentent les spectres d'absorption des solutions des ligands, des métaux et de leurs complexes, les molécules donneur et accepteur donnent chacune des bandes d'absorption différentes pour les formes libres et complexées.

Une comparaison des spectres d'absorption a clairement montré un décalage hypsochrome accompagné par l'apparition des points isobestiques à 320nm, 380nm, 325 nm et 280 nm pour les 4 complexes de L₁ avec le Cuivre, le Zinc, cobalt et le Nickel respectivement et à 320 nm pour le complexe de L₂, indiquent la formation d'une nouvelle espèce.

IV.2.2.Détermination de la stœchiométrie du complexe organométallique des bases de Schiff dérivés d'acides aminés:

➤ Méthode des variations continues (méthode de Job) [1] :

La méthode des variations continues (ou méthode de Job) est utilisée afin de déterminer la stœchiométrie des complexes. Dans notre cas, le paramètre expérimental observé pour les molécules donneur et accepteur est l'absorbance A en UV, qui est sensible à la formation du complexe. Nous avons donc préparé 7 solutions filles, à partir des deux solutions mères 10⁻⁵ M préalablement préparées de L₁ et de M₁, en différentes proportions pour atteindre le volume final constant de 5 ml.

On a laissé les solutions durant 18h pour une complexation optimale, et les résultats de l'analyse UV de ces différentes solutions nous permettent de tracer la courbe.

La courbe montre un point d'inflexion à l'abscisse qui correspondrait au rapport du complexe étudié.

➤ Complexe M₁-L₁

La courbe montre un point d'inflexion à l'abscisse égale 0.6 qui signifie l'existence d'un rapport molaire de 1:2

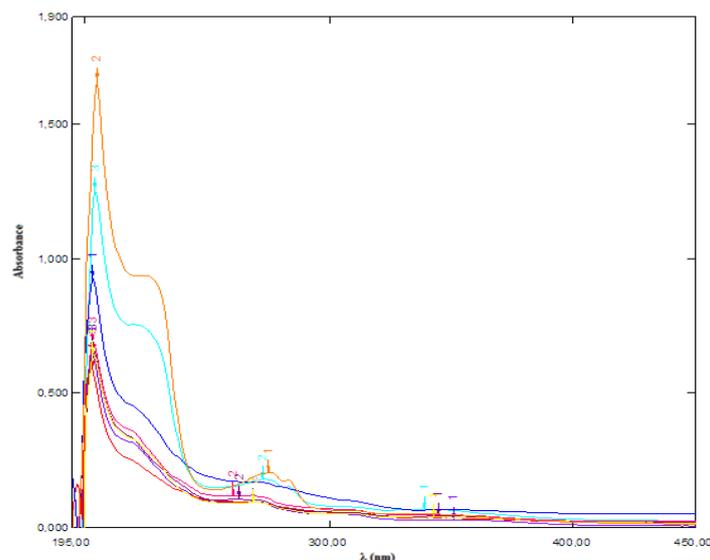


Figure. IV.6. Evolution des spectres d'absorption en fonction des rapports molaires pour le complexe M_1-L_1 .

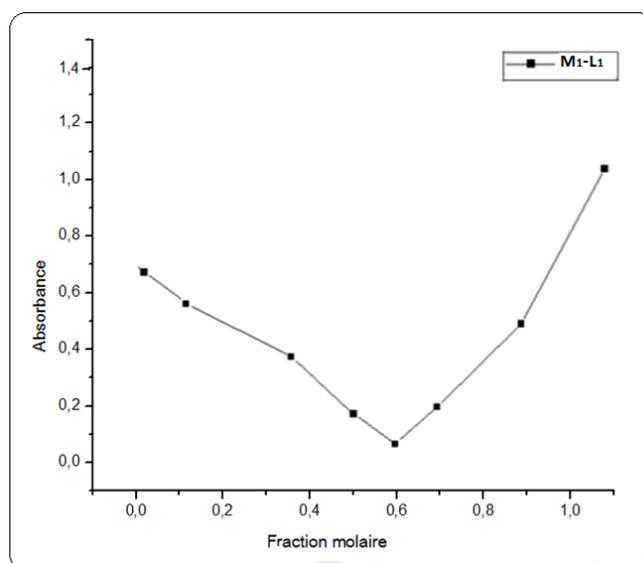


Figure .IV.7. Détermination de la stœchiométrie de complexe M_1-L_1 .

➤ **Complexe M_1-L_2**

La courbe $A = f(X)$ de la figure IV.9 montre un point d'inflexion à l'abscisse $x=0.6$, c'est-à-dire que le complexe M_1-L_2 qui s'est formé a une stœchiométrie 1:2.

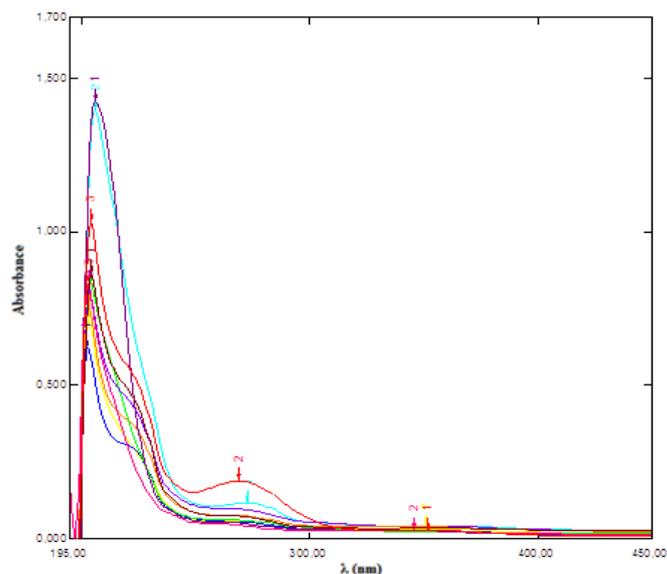


Figure .IV.8. Evolution des spectres d'absorption en fonction des rapports molaires pour le complexe M_1-L_2 .

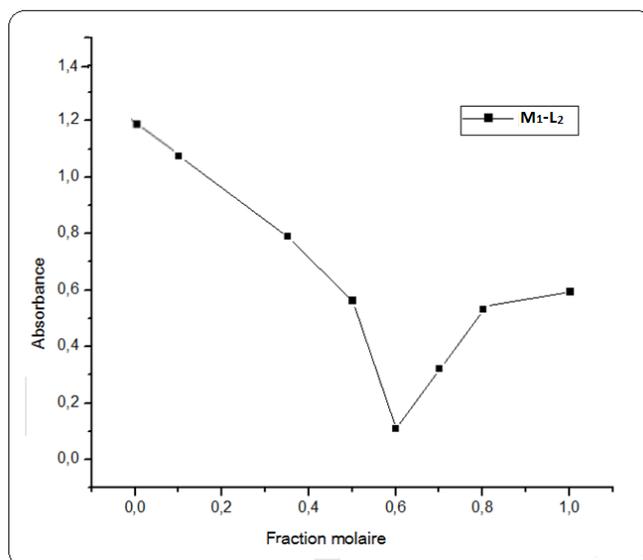


Figure .IV.9. Détermination de la stœchiométrie de complexe M_1-L_2 .

Les résultats expérimentaux obtenus pour les complexes montrent un point d'inflexion correspondant à l'absorbance minimale est atteint pour une fraction molaire dans le mélange égale à 0,6, ce qui signifie que la stœchiométrie des complexes organométalliques étudiés est 1:2.

IV.3. Etude à l'état solide des complexes organométalliques des bases de Schiff dérivés d'acides aminés:

Parallèlement à l'étude des complexes en solution, une autre étude a été menée sur des complexes organométalliques à l'état solide.

IV.3.1. Synthèse du complexe:

Le complexe à l'état solide a été obtenu en faisant réagir dans des proportions stœchiométriques le ligand sur le sel de chlorure métallique dans l'éthanol, on observe un précipité immédiatement (couleur verte dans le cas du cuivre, blanc pour le zinc, orange marronné pour le cobalt et vert clair pour le nickel).

Le mélange est porté à reflux puis ramené à la température ambiante pendant 12 heures. Le précipité est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois avec un mélange (eau-éthanol) et enfin séché sous vide. Après avoir isolé, le complexe est caractérisé par les méthodes spectrométriques.

IV.3.1.1. Chromatographie sur couche mince (CCM):

Le tableau suivant regroupe les différentes valeurs des R_f calculés des complexes préparés.

Tableau .IV.2. Valeurs des R_f des complexes préparés.

Composé	R_f^*
M₁-L₁	0,92
M₂-L₁	0,086
M₃-L₁	0,85
M₄-L₁	0,36
M₁-L₂	0,97

(*) *Eluant : Dichlorométhane / Méthanol (60 /40).*

IV.3.1.2. Point de fusion (Pf):

Il est possible de déterminer la nature d'une substance (identification) par la mesure de sa température de fusion. C'est pourquoi la température de fusion est une propriété caractéristique de la matière.

Le point de fusion est utilisé aussi dans le contrôle de la qualité et la vérification de la pureté des substances les plus diverses [2].

Le point de fusion des complexes organométalliques des bases de Schiff dérivées des acides aminés utilisées dans notre travail est mesuré à l'aide d'un banc Koeffler. Le tableau IV.3.Regroupe les différentes valeurs mesurées.

Tableau. IV.3. Résultats des points de fusion des ligands et des complexes préparés.

Composé	L ₁	L ₂	M ₁ -L ₁	M ₂ -L ₁	M ₃ -L ₁	M ₄ -L ₁	M ₁ -L ₂
Pf (°C)	170	140	210	>260	240	260	250

En comparant les valeurs des points de fusion des ligands libre avec ceux de leurs complexes correspondants (Tableau IV.3), on constate qu'ils sont totalement différents, ce qui suppose que la complexation ait eu lieu.

IV.3.1.3.Spectroscopie IR du complexe M₁-L₁ :

Le spectre IR du complexe M₁-L₁ à été interprété par comparaison avec le spectre de ligand correspondant. Ce spectre nous à permis de déterminer les sites de coordination.

Nous avons constaté principalement la disparition des bandes de vibrations des liaisons O-H, ce qui suggère que le ligand s'est liés sous formes déprotonnée pour former un complexe neutre.

Le complexe M₁-L₁ est caractérisé par l'apparition d'une bande faible d'intensité située à 2964 cm⁻¹ caractérise la liaison C-H du groupement alcane et d'une bande forte et intense à 1756 cm⁻¹ correspond d'élongation de la liaison C=O, ainsi que une bande fort environ 1646 cm⁻¹ indiqué la fonction imine C=N et une autre bande de vibration d'élongation de la liaison C=C aromatique située à 1500 cm⁻¹.

Dans le domaine des faibles nombres d'ondes (510 cm⁻¹ et 530 cm⁻¹) apparaissent les vibrations d'élongation des liaisons métal-azote et métal-oxygène qui confirment la formation du complexe M₁-L₁.

Suite à l'interaction donneur-accepteur les bandes principales des réactifs apparaissent plus au moins modifiées dans le complexe formé. Ces modifications relevées touchent les valeurs des fréquences ou / et les valeurs des intensités des signaux. La comparaison des spectres des réactifs (donneur et accepteur) avec celui du complexe correspondant constitue une preuve supplémentaire de la formation du complexe organométallique.

IV.4. Etude de la Solubilité des complexes organométalliques des bases de Schiff dérivés d'acides aminés:

La Solubilité d'un composé ionique ou moléculaire, appelé soluté est la concentration maximale (en moles par litre) de ce composé que l'on peut dissoudre ou dissocier dans un solvant, à une température donnée. La solution est alors saturée.

Nous avons testé la solubilité des complexes organométalliques des bases de Schiff dérivés d'acides aminés en utilisant 9 solvants différents. Tous les essais de solubilité sont réalisés dans les conditions suivantes: à froid, avec un excès de solvant. Les tests de solubilité sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau. IV.4. Résultats des tests de solubilités des différents complexes.

Produits	M ₁ -L ₁	M ₂ -L ₁	M ₃ -L ₁	M ₄ -L ₁	M ₁ -L ₂
Solvants					
Méthanol	S	S	LS	S	NS
Acétone	NS	S	S	S	LS
Ethanol	LS	S	S	LS	NS
Dichlorométhane	LS	S	S	LS	NS
Chloroforme	LS	S	S	NS	-
Ether de pétrole	NS	S	NS	NS	-
Acétonitrile	LS	S	S	LS	NS
Eau	NS	S	S	LS	NS
DMSO	LS	S	LS	LS	NS

S : soluble.

LS : Légèrement soluble.

NS : Non soluble.

IV.5. Conclusion:

Dans ce chapitre, nous avons préparé les complexes organométalliques des bases de Schiff dérivés d'aminoacides en solution et à l'état solide. Pour cela, nous avons adopté une stratégie qui consistait à étudier la capacité à former des complexes organométalliques par la spectroscopie UV- visible.

Dans ce chapitre, nous avons également déterminé la stœchiométrie du complexe M_1-L_1 et M_1-L_2 .

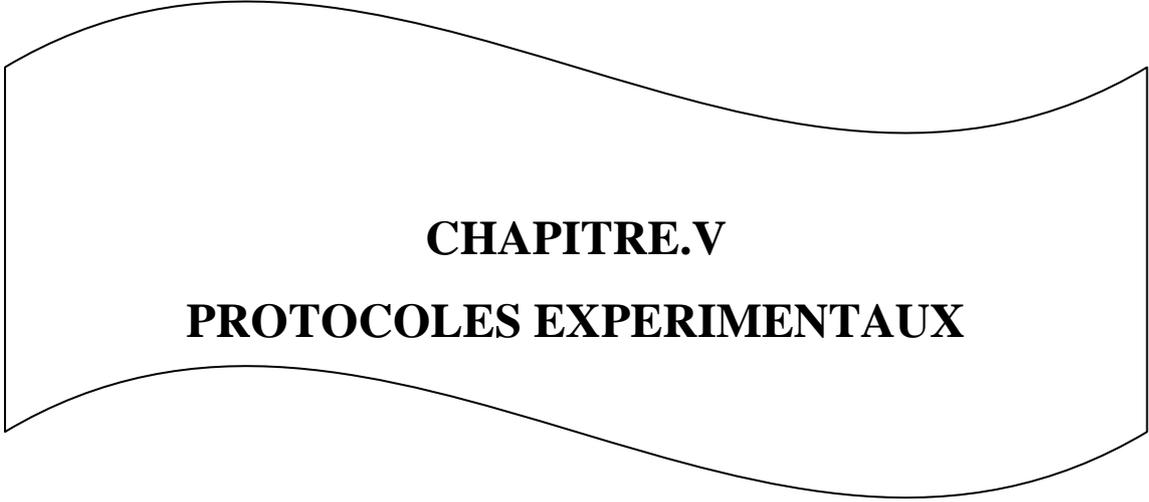
Les caractéristiques physico-chimiques et spectrales des complexes organométalliques à l'état solide (R_f , Pf et IR) nous ont permis d'élucider les structures propres des composés caractérisés et de conclure à la bonne formation des complexes.

Références bibliographiques :

- [1]. A. S. Meyer, G. H. Ayres, J. Am. Chem. Soc., 79, 49-53, 1957.
- [2]. G.A. Patani, E.J. La Voie, J. Chem. Rev., 96, 3147-3176, 1996.

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE



CHAPITRE.V
PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Ce chapitre est consacré à la description des produits chimiques (solvants et réactifs), les techniques expérimentales de synthèse, de séparation et les techniques spectroscopiques utilisées pour la caractérisation de nos produits obtenus.

Réaliser la synthèse d'un composé chimique, c'est obtenir ce composé à partir d'autres composés grâce à des réactions chimiques. La planification de l'enchaînement des réactions afin de maximiser l'efficacité de la synthèse (nombre d'étapes, rendement, simplicité des réactions, considérations toxicologiques et environnementales) est la stratégie de synthèse. On utilise des réactifs qui sont les composés de départ nécessaires aux différentes étapes de la synthèse, et on obtient des produits qui sont les composés chimiques synthétisés [1].

V.1. Conditions générales:

👉 La pesé :

La pesé des réactifs à été effectuée par l'emploi d'une balance électrique analytique précise de types ADVENTURER sa précision est de 10^{-4} g.



Figure. V.1. balance de types ADVENTURER.

👉 Chauffage :

Le mélange réactionnel est porté au reflux sur bain d'huile, sur un appareil de type AREC-X muni avec un *régulateur* de température.



Figure. V.2. plaque chauffante de type AREC-X.

👉 Chromatographie sur couche mince CCM :

La pureté des composés a été systématiquement évaluée par la chromatographie sur couche mince (CCM). Ont été réalisées sur feuilles d'aluminium (0,2 mm) recouvertes de gel de silice Marck 600 F354. Les spots sont détectés à la lumière UV, et révélés par pulvérisation de ninhydrine dans l'éthanol, puis chauffage.

Grâce à ce système d'analyse, on peut connaître le R_f d'une molécule. Il s'obtient en calculant le rapport de la distance entre la base et la tache de la molécule sur la distance entre la base et le front de solvant.

$$R_f = \frac{\text{Distance parcourue par le constituant}}{\text{Distance parcourue par le solvant}}$$

👉 Points de fusion:

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un banc Kofler. Le banc Kofler est une plaque constituée d'un alliage métallique recouvert d'un acier anticorrosion. L'alimentation électrique permet le chauffage d'une des extrémités à environ 260°C. L'autre extrémité n'est pas chauffée, il s'établit donc un gradient de température le long de la plaque. La prise du point de fusion d'un solide au banc Kofler, c'est à dire la mesure de sa température de fusion, est rapide et simple à mettre en œuvre.

- ✓ On place quelque cristal de la substance << complexe >> sur le banc.
- ✓ On fait déplacer un cristal le long de l'appareil à l'aide du curseur.
- ✓ On détermine ensuite l'intervalle de températures renfermant le point de fusion.
- ✓ On refait un deuxième essai pour plus de précision.
- ✓ Finalement on note la température de fusion du composé étudiée.



Figure. V.3. Appareil de Banc Kofler

☞ Spectroscopie Ultra violette (UV-visible) :

C'est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm -1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs Transition électronique(s). Les substrats analysés sont le plus souvent en solution [2].

Les mesures spectrophotométrique ont été réalisées à température ambiante, par rapport au même solvant à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau Shimadzu model UV1800 relie à un micro-ordinateur doté d'un programme d'analyse des spectres.

Nos mesures ont été pratiquées au laboratoire de chimie appliquée (LCA) de l'université 08 Mai 45 Guelma.



Figure. V.4. Spectrophotomètres UV-Visible.



spectroscopie d'absorption infrarouge (IR):

La spectroscopie infrarouge permet de donner des informations sur la matière à partir de son interaction avec le rayonnement selon la fréquence du rayonnement incident (c'est - à-dire son énergie) typiquement l'ultraviolet, le visible ou l'infrarouge, l'interaction matière rayonnement concerne divers types de niveaux d'énergie de la matière, le type d'information obtenue dépendra de la sensibilité de l'appareillage et de la nature de l'échantillon [3].

Réaliser des spectres IR pour différents échantillons solides que nous allons interpréter en vue de déterminer les différents groupements fonctionnels, c'est-a-dire identification du composé.

Pour notre cas, nos mesures ont été réalisées au laboratoire de chimie appliquée et technologie des matériaux de l'université L'arbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi. L'appareil utilise est un spectrophotomètre a transformée de fourrier (FTIR-8201 PC).

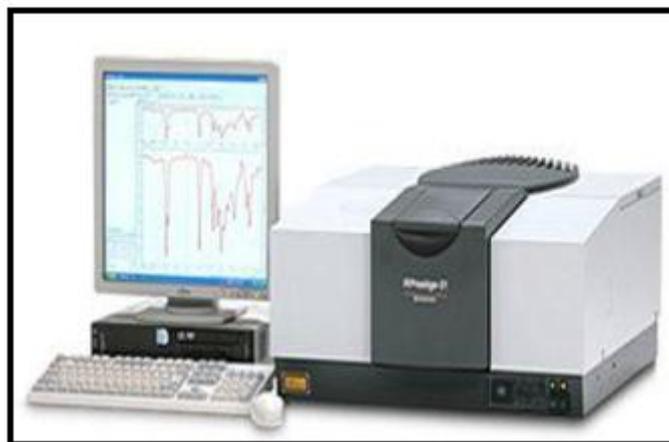


Figure. V.5. Spectrophotomètre a transformée de fourrier (FT-IR).

- ✚ Procéder a la mise en marche du spectrophotomètre 30 minutes avant son utilisation pour assurer sa stabilité.
- ✚ L'échantillon solide doit être préparé sous forme de pastille de KBr, transparent à la radiation IR. Pour cela suivre les opérations suivantes :
 - ✓ Nettoyer les différents accessoires nécessaires à l'aide du chloroforme, et les laisser sécher dans l'étuve pendant quelques minutes.
 - ✓ Triturer 1mg a 2 mg de la substance à examiner avec 300 mg de bromure de potassium (KBr) qui doit être finement pulvérisé et desséchée; ces quantités suffisent généralement pour préparer une pastille d'un diamètre de 13 mm qui doit être translucide et uniforme.
 - ✓ Broyer soigneusement le mélange, étendez-le uniformément dans une matrice spéciale et soumettez-le sous vide a une pression 10 tonnes, on obtient ainsi une pastille translucide qu'on met dans le porte échantillon solide puis dans la cellule d'échantillonnage du spectrophotomètre.
 - ✓ On procède ainsi pour les produits (ligand, complexe).

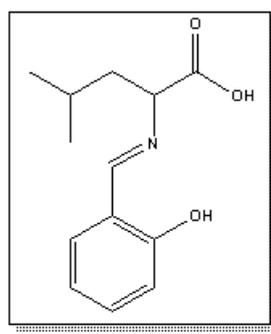
V.2. Synthèse des bases de Schiff dérivés d'acides aminés:

La stratégie et les procédures appliquées pour la synthèse des bases de Schiff dérivés d'acides aminés sont illustrées dans les paragraphes suivants :

On dissout 1mmol de l'acide aminé (L- leucine, L-glycine) et 1mmol de l'hydroxyde de sodium dans 5ml d'eau, d'autre part on dissout 1mmol de salicyaldéhyde (0,14ml) dans 5ml d'éthanol, une couleur jaune est observé immédiatement, cette solution est portée à reflux et sous agitation dans un ballon de 250 ml à une température de 50°C, pendant 1h.

Le mélange réactionnel final obtenu est un liquide huileux de couleur jaune montre la formation du ligand. Après lavage plusieurs fois avec le méthanol et évaporation sous vide, on obtient une poudre de couleur jaune correspondant à la base de schiff attendu, sa pureté est contrôlée par la CCM.

Ligand L₁: Acide (E) -2 - ((2-hydroxybenzylidène) amino) -4-méthylpentanoïque.



Formule chimique: $C_{13}H_{17}NO_3$

Poids moléculaire: 235.28 g/mol

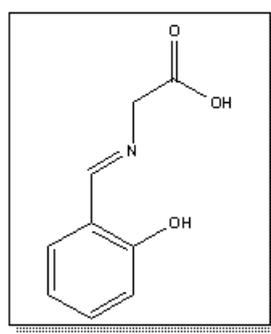
R_f : 0,35(dichlorométhane / Méthanol 60%/40%)

Rd : 70 %

Pf : 170°C

IR (KBr, ν en cm^{-1}): 3450.2 (F, O-H), 2958 (m, C-H), 1750 (F, C=O), 1640.6 (F, C=N), 1610.9 (F, C=C).

Ligand L₂: Acide (E) -2 - ((2-hydroxybenzylidène) amino) acétique.



Formule chimique: $C_9H_9NO_3$

Poids moléculaire: 179.17 g/mol

R_f : 0,2(dichlorométhane / Méthanol 60%/40%)

Rd : 68%

Pf : 140°C

V.3. Etude en solution des complexes organométalliques:

Les différentes méthodes utilisées ayant conduit à l'observation et à l'étude en solution de la complexation des bases de Schiff dérivés d'aminoacides par les métaux.

V.3.1. Mise en évidence de la formation des complexes organométalliques :

Les solutions des ligands, des sels métalliques et des complexes correspondants sont préparées dans le méthanol à une concentration de 10^{-5} M.

Les essais effectués ont été réalisés à température ambiante et ont permis d'obtenir les spectres UV-VIS des ligands, des métaux et de leurs complexes correspondants.

V.3.2. Détermination de la stœchiométrie des complexes:

Les solutions du ligand et des sels métalliques ont été préparées dans le même solvant et à la même concentration 10^{-5} M.



Figure. V.6. Mélanges des solutions méthanoliques de Cu (II) et de L₁ avec différentes proportions.

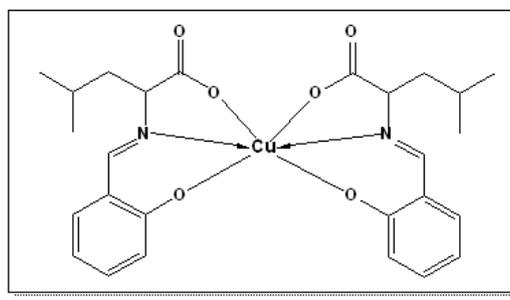
Nous avons effectué les mesures spectrophotométriques en utilisant comme référence le méthanol. Les spectres correspondants sont représentés respectivement dans la figure IV.6 et figure IV.8.

Les données tirées des spectres UV-VIS obtenus nous ont permis de tracer les courbes des variations continues (figure IV.7 et figure IV.9) et d'en déduire la stœchiométrie de chaque complexe.

V.4. Méthode de la préparation des complexes organométalliques à l'état solide:

Dans un ballon de 100 ml surmonté d'un réfrigérant, contenant 1 mmole du ligand L₁ ou L₂ dans 10 ml d'éthanol, sont ajoutés 1 mmole de sel métallique (0,199g CuCl₂, 0,136 g ZnCl₂, 0,237g CoCl₂ et 0.237 g NiCl₂.6 H₂O). Le mélange est porté au reflux pendant quelques heures. Un précipité est ensuite observé, de couleur nettement différente du ligand (couleur verte pour le cuivre, blanc pour le Zinc, vert clair pour le nickel et orange marronné pour le cobalt). Il est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois à l'éthanol et l'eau. Le séchage des complexes est effectué sous vide ou dans l'étuve à 40°C.

Complexe organométallique M₁-L₁



Formule chimique: C₂₅H₂₉CuN₂O₆

Poids moléculaire: 517.05 g/mol

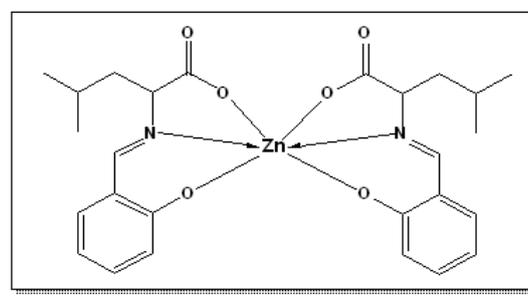
R_f : 0.92(dichlorométhane / Méthanol 60%/40%).

Rd : 65%

Pf : 210°C

IR (KBr, ν en cm⁻¹): 2964 (m, C-H), 1756 (F, C=O), 1646 (F, C=N), 1500 (F, C=C), 1330 (F, C-O), 530 (f, M-N), 510 (f, M-O).

Complexe organométallique M₂-L₁



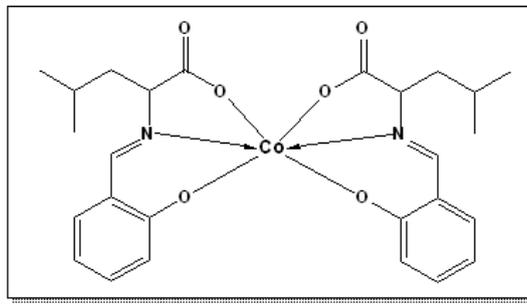
Formule chimique: C₂₆H₃₀N₂O₆Zn

Poids moléculaire: 531.91g/mol

R_f : 0.086(dichlorométhane / Méthanol 60%/40%)

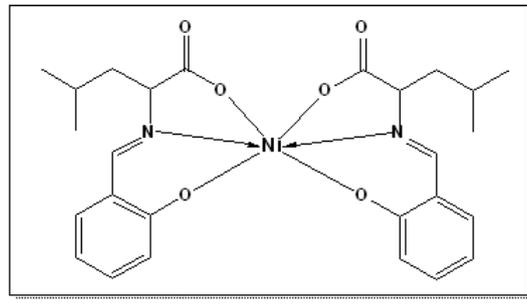
Rd : 70 %

Pf : > 260°C

Complexe organométallique M₃-L₁***Formule chimique:*** $C_{26}H_{30}CoN_2O_6$ ***Poids moléculaire:*** 525.46g/molR_f : 0.85 (dichlorométhane / Méthanol 60%/40%)

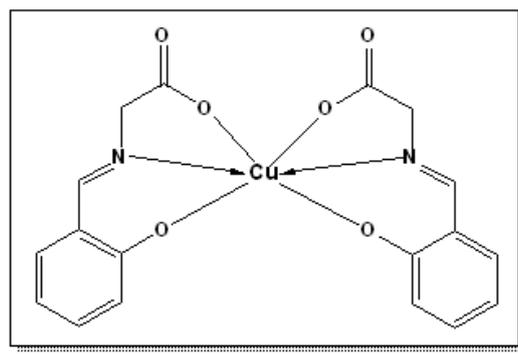
Rd : 63%

Pf : 240°C

Complexe organométallique M₄-L₁***Formule chimique:*** $C_{26}H_{30}N_2NiO_6$ ***Poids moléculaire:*** 525.22 g/molR_f : 0.36 (dichlorométhane / Méthanol 60%/40%)

Rd : 79%

Pf : 260°C

Complexe organométallique M₁-L₂

Formule chimique: $C_{18}H_{14}CuN_2O_6$

Poids moléculaire: 417.86 g/mol

R_f : 0.97 (dichlorométhane / Méthanol 60%/40%)

R_d : 61%

Pf : 250°C

V.5. Solubilité des complexes organométalliques des bases de Schiff dérivés d'acide aminé:

Dans un tube à essai, on y introduit 0.1 g environ de chaque produit synthétisé à tester) et on ajoute, par portions, jusqu'à 2 à 3 ml de solvant. On agite rigoureusement après chaque addition, et, on observe si le composé se dissout complètement.

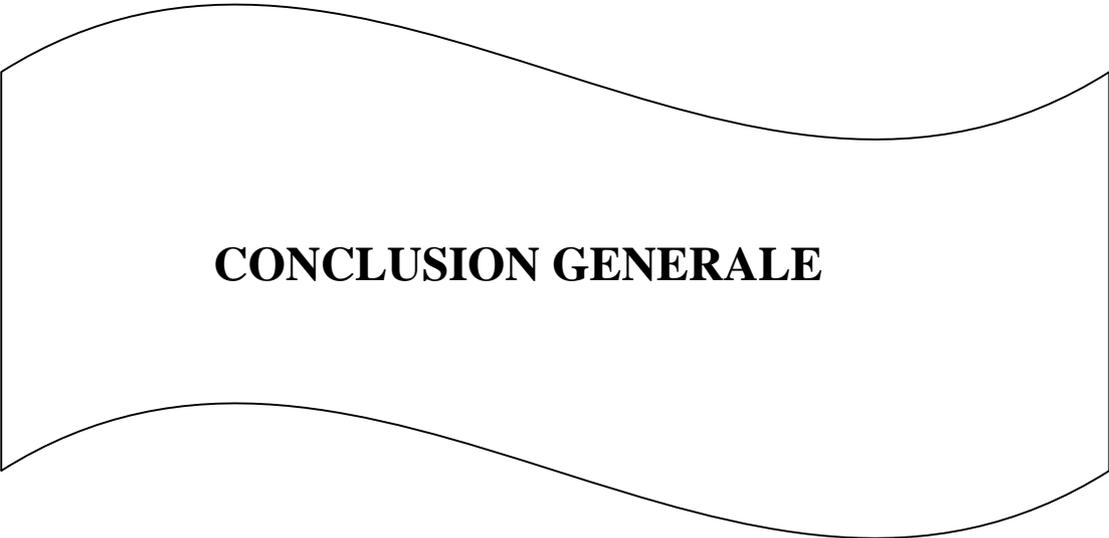
On l'agite manuellement pour voir si le produit est soluble, partiellement soluble, insoluble.

Références bibliographiques

[1]. P. Galez, F. Tamet, G. Poulet, A. Brondex, Techniques Spectroscopiques d'analyse,

[2].M. Chavanne, A. Jullien et G.J.Odermato, Chimie organique expérimentale, 1991.

[3].M. Younes, Mémoire de master 2, Oum El Bouaghi, 2011-2012.



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce mémoire avait pour but de proposer de nouvelles perspectives dans le domaine thérapeutique.

Nous avons cherché à développer un nouveau type de molécule antibactérienne à partir de l'étude des relations entre la structure chimique et l'activité biologique ainsi que la compréhension des mécanismes d'action chimique et biologique des composés.

Dans cette optique, à partir de modifications structurales variées, nous avons cherché à développer un nouveau type de molécule *antibactérienne* autour d'une structure privilégiée.

Au cours de ce travail, nous avons réalisé la synthèse et la caractérisation de deux bases de Schiff tridenté, dérivé de L-leucine et L-Glycine. Les produits obtenus ont été caractérisés par les techniques usuelles: infrarouge, UV Visible et chromatographie sur couche mince (CCM) et quelques propriétés physiques tels que le point de fusion et la couleur.

Nous avons également synthétisés à l'état solide leurs complexes avec le Cu(II), Zn(II), Co(II), et le Ni(II).

Les propriétés physicochimiques des complexes préparés ont fait l'objet d'une étude détaillée en solution et à l'état solide. Plusieurs types de caractérisation ont été utilisés.

☞ La mise en évidence de la formation des complexes organométalliques en solution entre les bases de Schiff dérivés d'acides aminés et les métaux est confirmée par le changement de l'allure des spectres et l'apparition des points isobestiques, alors que à l'état solide l'infrarouge (IR) nous a permis de confirmer la structure des complexes et de penser à une étude structurale poussée de ces molécules.

☞ Les résultats expérimentaux obtenus montrent que la stœchiométrie pour les complexes montre un point d'inflexion à l'abscisse égale 0.6 qui signifie l'existence d'un rapport molaire de 1:2.

Bien que cette étude ait montré la formation des complexes entre les bases de Schiff dérivés d'acides aminés et les métaux (Cu(II), Zn(II), Co(II), et le Ni(II)), néanmoins des études supplémentaires sont, bien entendu, nécessaires pour confirmer la complexation de ces molécules.

Il serait également intéressant d'étudier leur mécanisme d'action sur les bactéries afin de pouvoir établir une relation structure-activité. Ces composés ouvrent donc la voie à un important domaine de recherche que nous espérons pouvoir développer à l'avenir.

Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire est consacré à la synthèse et la caractérisation des bases de Schiff dérivés d'aminoacides qui ont été préparé par une réaction de condensation d'une amine primaire (L- Leucine, L- Glycine) avec un aldhyde (Salicylaldehyde). Ensuite, on a complexé ces ligands avec un atome du cuivre /Cu-L₁/CuL₂, zinc/ZnL₁, cobalt /CoL₁ et du nickal /NiL₁.

Les produits synthétisés ont été caractérisés par spectroscopies infrarouge IR, UV-Visible. La méthode Job a permis de trouver la stœchiométrie des complexe (M₁-L₁, M₁-L₂) égale au rapport 1:2 entre le ligand et le métal.

Les résultats obtenus nous a permis de suggérer des structures chimiques pour les composés à avoir.

Mots clés

Ligand base de Schiff; Aminoacide; Métal de transition; complexe organométallique; stœchiométrie.

Abstract

The work presented in this paper is devoted to the synthesis and characterization of a Schiff bases derived from amino acids which has been prepared by a condensation reaction of a primary amine (L- Leucine, L- Glycine) with an aldehyde (Salicylaldehyde).

This ligand was then complexed with a copper (Cu-L₁ / CuL₂) atom, zinc (ZnL₁), cobalt (CoL₁) and nickel (NiL₁) lead. The synthesized products were characterized by IR, UV-visible infrared spectroscopy. The method allowed Job to find the stoichiometry of the complex equal to 1: 2 ratios between the ligand and metal.

The results obtained allowed us to suggest chemical structures for the compounds to be had.

Key Words

Schiff base ligand; Amino acid; Transition metal; organometallic complex; stoichiometry

المخلص

العمل المقدم في هذه الأطروحة مخصص لتركيب وتوصيف قواعد شيف المشتقة من الأحماض الأمينية التي تم تحضيرها بواسطة تفاعل تكثيف لأمين أولي مع ألدهيد، ثم تم تجميع هذه الروابط مع ذرة من النحاس والزنك والكوبالت والنيكل.

تميزت المنتجات المُصنَّعة بأجهزة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية المرئية. جعلت هذه الطريقة من الممكن العثور على قياس العناصر المتكافئة للمجمعات التي تساوي نسبة 1:2 بين السند والمعدن.

سمحت لنا النتائج التي تم الحصول عليها باقتراح الهياكل الكيميائية للمركبات

الكلمات المفتاحية

قاعدة شيف، سند، حمض أميني، معدن انتقالي، مجمع عضوي معدني، الستوكيومترية