

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

UNIVERSITE 08 MAI 45 GUELMA

Faculté des mathématiques et de l'informatique et des sciences de la matière  
Département des sciences de la matière

Mémoire de fin d'études

Master II



Spécialité : Chimie Physique

*Présenté Par :*

*GRIOUZ Rayane*

*BOUACHA Zeyneb*

---

---

**SYNTHESE, CARACTERISATION ET ETUDE DE LA  
COMPLEXATION DES BASES DE SCHIFF PAR LES  
METAUX DE TRANSITION**

---

---

Sous la Direction de :

**Dr. CHEGHIB NEDJOUA**

Juillet 2021



# Remerciement

En tout premier lieu, nous remercions le bon Dieu, le tout puissant et miséricordieux, de nous avoir donné la force pour continuer, ainsi que le courage pour dépasser toutes les difficultés.

Nos sincères remerciements vont tout d'abord à notre encadreur Dr. Cheghib Nedjouda, d'avoir dirigé ce travail avec surtout leur disponibilité, sa compétence scientifique, patience, et encouragement. Sa passion et sa curiosité envers la recherche ont été une ligne de conduite permanente et une source de motivation quotidienne à la réalisation de ce mémoire, On la remercie très Chaleureusement.

Nous tenons aussi à présenter nos humbles remerciements aux membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger ce modeste travail.

Nos remerciements les plus sincères s'adressent à tous les membres qui auront à apporter leurs soins dans l'évaluation de ce travail.

Nos remerciements vont également à :

- ✚ Monsieur R. Merdes (directeur de Laboratoire de recherche de chimie appliqué <LCA> de l'université 8 Mai 45 Guelma).
- ✚ Monsieur S. Baghou et B. Necib (Université L'arbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi) pour leurs aides précieux pour la réalisation de la caractérisation Infra-rouge de nos produits.
- ✚ Monsieur Dr.Drabla Tahar, M<sup>me</sup> A. Boulouf, M<sup>me</sup> S. Genifi et M<sup>elle</sup> Chiheb Nadia pour leurs aides.
- ✚ Nos derniers remerciements, et ce, ne sont pas les moindre, vont à tous ceux qui ont contribué de près et de loin pour l'aboutissement de ce travail.

## Dédicace

*A ma mère*, la lumière de ma vie, la source de mes efforts. Tu représentes pour moi le symbole de la femme forte et courageuse, tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études. Je voudrais te remercier pour ton amour et surtout pour tous les sacrifices que tu as consentis pour nous.

*A mon père*, mon exemple éternel, ma source de joie et de bonheur. Je tiens à honorer l'homme que tu es, grâce à toi papa j'ai appris le sens de la responsabilité, je te remercie pour tout le soutien et l'amour que tu m'as porté depuis toujours.

*A mes frères Aymen, A.Elmoumen, Safwan*, les mots ne suffisent pas pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous. Merci d'être toujours à mes côtés. Que Dieu illumine pour vous la voie du succès et de la réussite dans tes études.

*A ma chère tante Fahima et Ma grande mère Roukaya*, pour leurs amour et leurs encouragements. Je vous dédie ce travail en témoignage de mon profond amour.

*A toute ma famille Griouz et Mahdi*, Je vous dédie ce travail en témoignage de ma plus grande affection que j'éprouve pour vous. Merci pour tout l'amour avec lequel vous m'avez toujours entouré.

*A mes précieuses amies Nada, Asma, Zahra, Salsabil, Chaima, Hanna, Ikram et Bessma* je vous remercie pour votre soutien, vos conseils et vos encouragements, ma vie ne serait aussi magique sans votre présence.

*A mon binôme Zeyneb*, ensemble nous avons pu surmonter pleins d'obstacles, je tiens à te remercier pour toutes ces belles années d'amitié en or qui ont enrichi ma vie. Et enfin à tous mes amis, enseignants et aux personnes qui m'ont aidé et encouragé tout au long de mon parcours.



*Griouz Rayane*

## Dédicace

**A ma mère**, la lumière de ma vie, la source de mes efforts. Tu représentes pour moi le symbole de la femme forte et courageuse, tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études. Je voudrais te remercier pour ton amour et surtout pour tous les sacrifices que tu as consentis pour nous.

**A mon père**, mon exemple éternel, ma source de joie et de bonheur. Je tiens à honorer l'homme que tu es, grâce à toi papa j'ai appris le sens de la responsabilité, je te remercie pour tout le soutien et l'amour que tu m'as porté depuis toujours.

**A mes frères Amine, Aniss** et ma sœur **Nour** les mots ne suffisent pas pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous. Merci d'être toujours à mes côtés. Que Dieu illumine pour vous la voie du succès et de la réussite dans tes études.

**A mes chères tantes Nada et Mimia**, pour leurs amours et leurs encouragements. Je vous dédie ce travail en témoignage de mon profond amour.

**A toute ma famille Bouacha, Rebai et Tabib**, Je vous dédie ce travail en témoignage de ma plus grande affection que j'éprouve pour vous. Merci pour tout l'amour avec lequel vous m'avez toujours entouré.

**A mon mari Tabib Bassem** merci pour l'intérêt que vous portez à ma vie, votre soutien, votre affection et votre encouragement tout au long de ma vie et également pour les bons moments passés et à venir.

**A mes deux précieuses amies ; Rania et Amira**, je vous remercie pour votre soutien, vos conseils et vos encouragements, ma vie ne serait aussi magique sans votre présence.

**A mon binôme Rayane**, ensemble nous avons pu surmonter pleins d'obstacles, je tiens à te remercier pour toutes ces belles années d'amitié en or qui ont enrichi ma vie. Et enfin à tous mes amis, enseignants et aux personnes qui m'ont aidé et encouragé tout au long de mon parcours.



**Bouacha Zeyneb**

# SOMMAIRE

Liste Des Figures	
Liste Des Schémas	
Liste Des Tableaux	
Liste Des Abréviations	
INTRODUCTION GENERALE .....	1
Références bibliographiques :.....	3
<b>Chapitre I : Généralité sur les complexes organométalliques</b>	
I.1. Introduction : .....	4
I.2. Les complexes organométalliques :.....	4
I.2.1. Définition : .....	4
I.2.2. Liaisons de coordination : .....	5
I.2.3. Structure d'un complexe : .....	5
I.2.4. Classifications des complexes : .....	6
I.2.4.1. Complexes simple : .....	6
I.2.4.2. Complexes mixtes : .....	6
I.2.4.3. Complexes mononucléaires :.....	6
I.2.4.4. Complexes polynucléaires :.....	7
I.2.5. Les propriétés des complexes :.....	7
I.2.5.1. Propriété chimique : .....	7
I.2.5.2. Propriétés optiques : .....	8
I.2.5.3. Les propriétés physique :.....	8
I.3. Généralité sur les métaux de transition : .....	9
I.3.1. Propriétés des métaux de transition :.....	10
I.3.2. Métaux de transitions étudiées dans ce travail : .....	10
I.4. Les ligands :.....	12
I.4.1. Définition d'un ligand : .....	12
I.4.2. Classification des Ligands :.....	12
I.5. Réactions de complexation :.....	14
I.6. Stabilité des complexes organométalliques :.....	15
I.7. Facteurs influençant la stabilité d'un complexe : .....	16
I.8. Applications des complexes : .....	16

I.9. Conclusion :	19
Les références bibliographiques :	20

## **Chapitre II : Généralité sur les bases de schiff**

II.1. Introduction :	22
II.2. Définition :	22
II.3. Synthèse des bases de Schiff :	23
II.4. Mécanisme réactionnel de synthèse de bases de Schiff :	23
II.5. Classification des ligands bases de Schiff :	24
II.6. Propriétés spectroscopiques des bases de Schiff :	26
II.7. Propriétés complexantes des bases de Schiff :	27
II.8. Application des bases de schiff :	27
II.9. Les acides aminés :	28
II.9.1. Définition :	28
II.9.2. La classification des $\alpha$ -aminoacides :	28
II.10. Exemples de complexes de bases de Schiff issus des acides aminés :	29
II.11. Conclusion :	30
Les références bibliographiques :	31

## **Chapitre III : Protocoles Expérimentaux**

III.1. Introduction :	33
III.2. Produits utilisés :	33
III.3. Techniques et appareillages utilisés :	34
III.4. Procédure de synthèse de ligand base de Schiff :	36
III.4.1. Synthèse du 2-hydroxy-1-naphtaldehyde :	36
III.4.2. Synthèse des ligands $L_1$ et $L_2$ :	38
III.5. Etude en solution des complexes organométalliques :	40
III.5.1. Mise en évidence de la formation des complexes organométalliques :	40
III.5.2. Détermination de la stœchiométrie des complexes :	40
III.6. Méthode de la préparation des complexes organométalliques à l'état solide :	40
III.7. Etude de la Solubilité des complexes métal-base de Schiff:	42
III.8. Mesure du coefficient de partage des ligands ( $L_1$ , $L_2$ ) et de leurs complexes organométalliques :	43
III.9. Conclusion :	43
Les Références bibliographiques :	44

## **Chapitre IV : Synthèse, Caractérisation Des Bases De Schiff**

IV.1. Introduction :	45
IV.2. Accès aux bases de Schiff à partir des acides aminés :	45

IV.3. Caractérisation des ligands bases de Schiff L <sub>1</sub> et L <sub>2</sub> : .....	49
IV.3.1. Chromatographies sur couche mince CCM : .....	49
IV.3.2. Caractérisations spectroscopiques : .....	51
IV.3.2.1. Spectre UV-visible : .....	51
IV.3.2.2. Spectroscopie infrarouge IR : .....	53
IV.4. Conclusion : .....	54
Les Références bibliographique : .....	55
<b>Chapitre V : Synthèse Et Etude En Solution Des Complexes Métal-Base De Schiff</b>	
V.1. Introduction : .....	56
V.2. Etude en solution des complexes métal-base de Schiff : .....	56
V.2.1. Mise en évidence de la formation des complexes métal-base de Schiff: .....	56
V.2.2. Détermination de la stœchiométrie du complexe métal-base de Schiff : .....	60
V.3. Etude a l'état solide des complexes métal-base de Schiff : .....	61
V.3.1. Synthèse du complexe : .....	61
V.3.2. Caractérisation des complexes métal-base de Schiff : .....	62
V.3.2.1. Chromatographie sur couche mince (CCM) : .....	62
V.3.2.2. Point de fusion (Pf) : .....	62
V.3.2.3. Spectroscopie d'absorption infra-rouge des complexes : .....	63
V.4. Etude de la Solubilité des complexes synthétisés : .....	64
Éther diéthylique.....	65
V.5. Conclusion : .....	66
Les Références bibliographiques : .....	67
<b>Chapitre VI : Mesure Du Coefficient De Partage (Log P)</b>	
VI.1. INTRODUCTION .....	68
VI. 2. Détermination du coefficient de partage Octanol/eau (logP) : .....	68
VI.3. Mesure de l'hydrosolubilité des ligands (L <sub>1</sub> , L <sub>2</sub> ) et de leurs complexes organométalliques : .	70
VI. 4. CONCLUSION .....	73
Les références bibliographiques : .....	74
CONCLUSION GENERALE.....	75
Résumé.....	77

## Liste Des Figures

N °	Titre	page
<b>Chapitre I : Généralité sur les complexes organométalliques</b>		
<b>I.1</b>	Tétrachlorobis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) étain (IV) ou (SnCl <sub>4</sub> DTT <sub>2</sub> )	<b>5</b>
<b>I.2</b>	Exemple des complexes simple	<b>6</b>
<b>I.3</b>	Exemple des complexes mixtes	<b>6</b>
<b>I.4</b>	Exemple des complexes mononucléaires	<b>7</b>
<b>I.5</b>	Exemple des complexes polyatomiques	<b>7</b>
<b>I.6</b>	structure des complexes dans le cas d'ion-dipôle et ion-ion	<b>8</b>
<b>I.7</b>	Elément de manganèse	<b>11</b>
<b>I.8</b>	la structure cytochrome C	<b>11</b>
<b>I.9</b>	élément de fer	<b>11</b>
<b>I.10</b>	Complexe d'un ligand chélate	<b>13</b>
<b>I.11</b>	Complexe avec un ligand pontant	<b>13</b>
<b>I.12</b>	Complexe avec ligand ambidentés	<b>14</b>
<b>I.13</b>	Complexe de cobalt(II) avec le 15-couronne-5	<b>14</b>
<b>I.14</b>	Représentation du cis platine Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>17</b>
<b>I.15</b>	Structure de l'hémoglobine et la chlorophylle	<b>18</b>
<b>Chapitre II : Généralité sur les bases de schiff</b>		
<b>II.1</b>	Structure générale des bases de Schiff, R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> et R <sub>3</sub> sont des groupements alkyles ou aryles	<b>23</b>
<b>II.2</b>	Exemple de base de Schiff monodentate, bidentate, tridentée, polydentées	<b>25</b>
<b>II.3</b>	Exemples de bases de Schiff linéaires évoquées dans la littérature : (a) linéaire aliphatique, (b) linéaire aromatique, (c) linéaire mixte	<b>25</b>
<b>II.4</b>	Quelques exemples de bases de Schiff cycliques : (a) cyclique aliphatique, (b) cyclique aromatique, (c) cyclique mixte	<b>26</b>
<b>II.5</b>	Formule générale d'un acide aminé sous sa forme ionique	<b>28</b>
<b>II.6</b>	Exemples de complexes de bases de Schiff issus des acides aminés	<b>29</b>
<b>Chapitre III : Protocoles Expérimentaux</b>		

<b>III.1</b>	balance de types OHAUS	<b>34</b>
<b>III.2</b>	Image photographique de l'Appareil électrothermal de type BUCHI	<b>35</b>
<b>III.3</b>	Image photographique de spectrophotomètres UV-Visible Shimadzu model UV1800	<b>36</b>
<b>III.4</b>	Spectrophotomètre a transformée de fourrier (FT-IR)	<b>36</b>
<b>III.5</b>	Image photographique de dispositif de synthèse de 2-hydroxy-1-naphtaldehyde	<b>37</b>
<b>III.6</b>	Image photographique de 2-hydroxy-1-naphtaldehyde	<b>38</b>
<b>III.7</b>	Image photographique de mélanges des solutions de Mn (II) et de L <sub>1</sub> avec différentes proportions	<b>40</b>
<b>Chapitre IV : Synthèse, Caractérisation Des Bases De Schiff</b>		
<b>IV.1</b>	Spectres UV- Vis de 2-hydroxy -1- naphtaldéhyde	<b>46</b>
<b>IV.2</b>	Spectres IR de 2-hydroxy -1- naphtaldéhyde	<b>47</b>
<b>IV.3</b>	Identification de L <sub>1</sub> sur la plaque CCM	<b>50</b>
<b>IV.4</b>	Spectres UV- Vis des réactifs utilisés et de L <sub>1</sub>	<b>51</b>
<b>IV.5</b>	Spectres UV- Vis des réactifs utilisés et de L <sub>2</sub>	<b>52</b>
<b>IV.6</b>	Spectre IR du composé L <sub>2</sub>	<b>54</b>
<b>Chapitre V : Synthèse Et Etude En Solution Des Complexes Métal-Base De Schiff</b>		
<b>V.1</b>	Mise en évidence de la formation du complexe M <sub>1</sub> -L <sub>1</sub>	<b>57</b>
<b>V.2</b>	Mise en évidence de la formation du complexe M <sub>1</sub> -L <sub>2</sub>	<b>58</b>
<b>V.3</b>	Mise en évidence de la formation du complexe M <sub>2</sub> -L <sub>1</sub>	<b>58</b>
<b>V.4</b>	Mise en évidence de la formation du complexe M <sub>2</sub> -L <sub>2</sub>	<b>59</b>
<b>V.5</b>	Détermination de la stœchiométrie de complexe M <sub>1</sub> -L <sub>1</sub>	<b>60</b>
<b>V.6</b>	Détermination de la stœchiométrie de complexe M <sub>1</sub> -L <sub>2</sub>	<b>61</b>
<b>V.7</b>	Spectre IR du composé M <sub>1</sub> -L <sub>2</sub>	<b>63</b>
<b>Chapitre VI : Mesure Du Coefficient De Partage (Log P)</b>		
<b>VI.1</b>	Spectres UV-Vis de la L <sub>1</sub> dans l'eau et dans l'Octanol	<b>71</b>
<b>VI.2</b>	Spectres UV-Vis du complexe M <sub>2</sub> -L <sub>1</sub> dans l'eau et dans l'Octanol	<b>71</b>

## Liste Des Schémas

N°	Titre	page
<b>Chapitre II : Généralité sur les bases de schiff</b>		
<b>II.1</b>	Synthèse des bases de Schiff par voie catalyse	<b>23</b>
<b>II.2</b>	Synthèse des bases de Schiff par voie thermique	<b>23</b>
<b>II.3</b>	Mécanisme réactionnel général de formation d'une base de Schiff	<b>24</b>
<b>Chapitre IV : Synthèse, Caractérisation Des Bases De Schiff</b>		
<b>IV.1</b>	synthèse de 2-hydroxy-1- naphaldéhyde	<b>45</b>
<b>IV.2</b>	Formation de base de Schiff du 2-hydroxy-1- naphaldéhyde avec l'acide aminé (L- Glycine, L- Leucine)	<b>48</b>

## Liste Des Tableaux

N°	Titre	page
<b>Chapitre III : Protocoles Expérimentaux</b>		
<b>III.1</b>	Les propriétés physicochimiques des produits utilisés	<b>33</b>
<b>III.2</b>	Les propriétés physicochimiques les solvants utilisés	<b>34</b>
<b>Chapitre IV : Synthèse, Caractérisation Des Bases De Schiff</b>		
<b>IV.1</b>	Caractéristiques physico-chimique des bases de Schiff élaborées	<b>49</b>
<b>IV.2</b>	Rapport frontal des bases de Schiff	50
<b>IV.3</b>	Bandes d'absorption UV-vis caractéristiques des ligands et des produits de départ	<b>52</b>
<b>Chapitre V : Synthèse Et Etude En Solution Des Complexes Métal-Base De Schiff</b>		
<b>V.1</b>	Résultats des longueurs d'ondes maximales	<b>57</b>
<b>V.2</b>	Valeurs des Rf des complexes préparés	<b>62</b>
<b>V.3</b>	Résultats des points de fusion des ligands et des complexes préparés	<b>62</b>
<b>V.4</b>	Résultats des tests de solubilités des différents complexes	<b>65</b>
<b>Chapitre VI : Mesure Du Coefficient De Partage (Log P)</b>		
<b>VI.1</b>	Résultats des mesures de l'hydrosolubilité des ligands	<b>72</b>
<b>VI.2</b>	Résultats des mesures de l'hydrosolubilité des complexes	<b>72</b>

## Liste Des Abréviations

**ADN** : Acide Désoxyribonucléique

**DMSO** : Diméthylsulfoxyde

**M** : Métal

**L** : Ligand

**g** : Gramme

**nm** : Nanomètre

**ml** : Millilitre

**mm** : Millimètre

**$\Omega$ m** : Ohm-mètre

**mmol** : Mili mole

$\lambda$  : Longueur d'onde

**Abs**: absorbance maximale

**K** : Kelvin

**Tf** : Température de Fusion

**R<sub>f</sub>**: Rapport frontal

**Rd** : Rendement

**C°** : Degré Celsius

**CCM** : Chromatographie sur couche mince

**UV-Visible** : Ultra-violette et visible

**IR** : Infrarouge

**UV-vis** : ultraviolet – visible.

**RMN** : Résonance magnétique nucléaire

**DRX** : diffractométrie de rayons X

**NaOH** : hydroxyde de sodium

**KOH** : hydroxyde de potassium

**M<sub>1</sub>** : Manganèse (II)

**M<sub>2</sub>** : Fer (II)

**L<sub>1</sub>** : Acide (E) -2 - ((2-hydroxynaphtaldéhyde) amino) acétique

**L<sub>2</sub>** : Acide (E) -2 - ((2-hydroxynaphtaldéhyde) amino) -4-méthylpentanoïque

# **INTRODUCTION GENERALE**

# INTRODUCTION GENERALE

La synthèse organique a connu un grand essor ces dernières années grâce à la modification des méthodologies de synthèse classiques et l'utilisation de nouveaux milieux réactionnels, de nouveaux catalyseurs et autres solvants, et surtout ces réactions sont devenues plus performantes et moins coûteuses. Dans ce contexte, le développement de procédés simples, efficaces, et de mise en œuvre facile pour la préparation des bases de Schiff représente le grand challenge de la chimie moderne.

Il est important de noter que les bases de Schiff étaient les plus recherchés et la grande partie de contribution de la littérature était focalisée essentiellement sur ces composés, qui ont été de grand intérêt pour beaucoup d'années. Ils sont largement utilisés en médecine pour le traitement de plusieurs maladies. Ils peuvent avoir une vaste application dans le domaine du traitement des eaux [1-3], la récupération de métaux et même les déchets nucléaires révèlent leur grande importance à cause de leur grande capacité de complexation avec les métaux de transition.

La chimie des métaux de transition dans les processus biologique est une discipline assez jeune mais qui connaît actuellement un essor particulier. En effet, ces dernières décennies ont vu un grand nombre de scientifiques concentrer leur attention et leurs efforts sur l'étude des propriétés antimicrobiennes et anti-tumorales des complexes métalliques.

Un nombre importants de complexes des métaux de transitions ont été synthétisés, et l'objectif principal de cette préparation est d'avoir des complexes actifs contre les microorganismes et les rendent sensibles mais entraînant un minimum de toxicité et donc d'effets secondaires. La lutte contre les bactéries constitue une nécessité pour protéger l'état de santé de l'humanité. Mais malheureusement les bactéries sont en développement génétique permanent, cette caractéristique leur permet d'acquérir une résistance aux antibiotiques. Pour ces raisons, la demande pour de nouveaux et de meilleurs composés chimiques ayant une activité antimicrobienne est aujourd'hui un domaine important de la recherche [4].

## Introduction générale

---

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

S'inscrivant dans cette thématique, le présent travail traite de l'élaboration de deux ligands de type bases de Schiff, en remplaçant le salicylaldéhyde par Le 2-hydroxy -1-naphtaldéhyde et l'orthophénylène diamine par des acides aminés car ces derniers sont les composants principaux des protéines, de l'étude de leurs complexe de coordination vis-à-vis du Mn(II) et Fe(II) en solution et à l'état solide.

Les bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transition ont été caractérisés sur la base des propriétés physiques, la spectroscopie infrarouge, UV Visible.

Le travail réalisé outre l'introduction et la conclusion générale, se divise en trois parties :

- ✚ **La première partie** étant la partie théorique est une synthèse bibliographique donnant un aperçu sur les bases de schiff et leurs complexes ainsi qu'un aperçu sur leurs diverses applications.
- ✚ **La deuxième partie** qui est la partie expérimentale quant à lui est consacrée à la description des méthodes suivies pour la synthèse et la caractérisation des produits finis.
- ✚ **La troisième partie** de notre travail scindée aussi en trois chapitres, regroupent toutes les interprétations et les discussions des résultats concernant : la synthèse des composés cités ultérieurement (chapitre IV), la complexation par les métaux de transition (chapitre V) et une étude sur l'hydrosolubilité (chapitre VI).

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

### Références bibliographiques :

- [1]. B. Dietrich, Pure Appl. Chem. 65 145. (1993).
- [2]. R.M. Izatt, K. Pawlak, I.S. Bardshaw, Chem. Rev. 95 2529. (1995).
- [3]. M.A.T. Gilmartin, J.P. Hart, Analyst. 120 1029. (1995).
- [4]. MacDougall C, Polk RE, Clinical Microbiology Reviews, 18 638-656. (2005).
- [5]. D. Z. Obadovic, D. M. Petrovic, V. M. Levac. Caric. J.them.Anal, 36, 99-108. (1990).

# **PARTIE THEORIQUE**



**CHAPITRE I**  
**GENERALITE SUR LES COMPLEXES**  
**ORGANOMETALLIQUES**



## I.1. Introduction :

La chimie organométallique se définit comme la chimie des composés à liaisons métal-carbone. Plus généralement, elle concerne les transformations des composés organiques à l'aide des métaux [1].

Depuis de nombreuses Années, l'étude des dérivés organométalliques des éléments de transition a suscité croissant tant du point de vue synthèse que leur étude physico-chimique dont l'un des éléments d'information fondamental est bien sur la connaissance des structures cristallines et moléculaires de ces composés [2].

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.

Dans ce chapitre nous avons évoqué des généralités sur les complexes organométalliques à savoir leur définition, leurs propriétés...etc.

## I.2. Les complexes organométalliques :

### I.2.1. Définition :

Un complexe de coordination peut être défini comme une entité composée d'un ou plusieurs atomes métalliques constituant un cœur entouré d'un certain nombre de molécules ou d'ions appelés ligands. Cette entité peut être électriquement neutre ou chargée positivement ou négativement ; donc un ion métallique accepte une ou plusieurs paires d'électrons par les sites donneurs libres pour former une liaison de coordination [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).

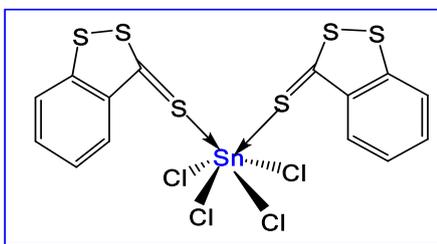
**X** : ligands radicalaires (apporte une ou un nombre impair d'électrons au métal).

**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 [4]. La nomenclature détaillée des composés de coordination est assez compliquée.



**Figure I.1** : Tétrachlorobis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) étain (IV) ou  $(\text{SnCl}_4\text{DTT}_2)$  [5].

### I.2.2. Liaisons de coordination :

La liaison de coordination 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 [6].

### 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 ( $> 6$ ) [7].

#### I. 2. 4. Classifications des complexes :

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

##### I.2.4.1. Complexes simple :

Sont ceux dans lesquels, chaque coordinat n'est lié à l'ion central que par une liaison de coordinance. La géométrie est essentiellement fixée par la nature de l'ion central.

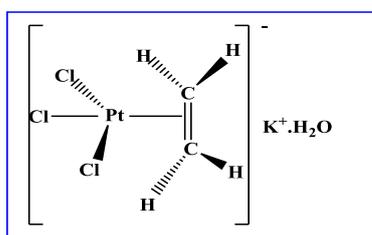


Figure I.2 : Exemple des complexes simple.

##### I.2.4.2. Complexes mixtes :

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

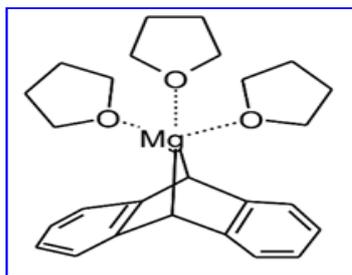


Figure I.3 : Exemple des complexes mixtes.

##### I.2.4.3. Complexes mononucléaires :

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

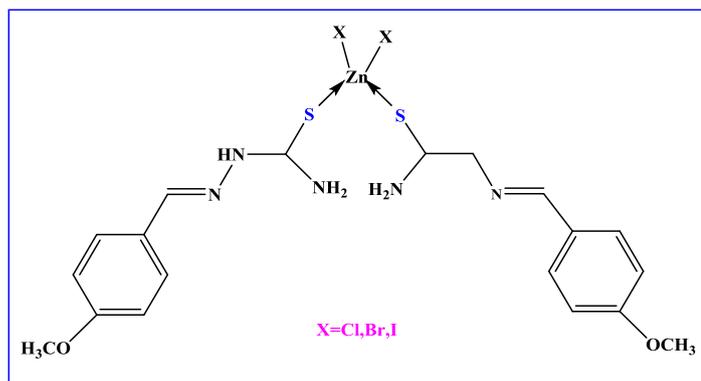


Figure I.4 : Exemple des complexes mononucléaires.

#### I.2.4.4. 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 [8].

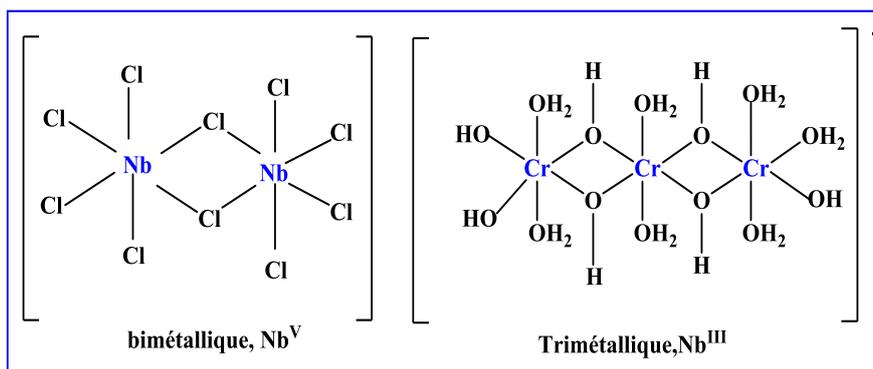


Figure I.5 : Exemple des complexes polyatomiques.

#### I.2.5. Les propriétés des complexes :

##### I.2.5.1. Propriété chimique :

Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ionique) et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central.

Deux exemples d'arrangements octaédriques sont présentés ci-dessous, dans lesquels l'assemblage se fait soit par liaisons ion-dipôle (ici entre le cation et le dipôle de l'eau) ou ion-ion (entre le cation et le chlorure).

L'arrangement choisi est octaédrique, une géométrie que l'on retrouve souvent dans les complexes des cations métalliques 3d, (c'est-à-dire de la première série de transition) [8].

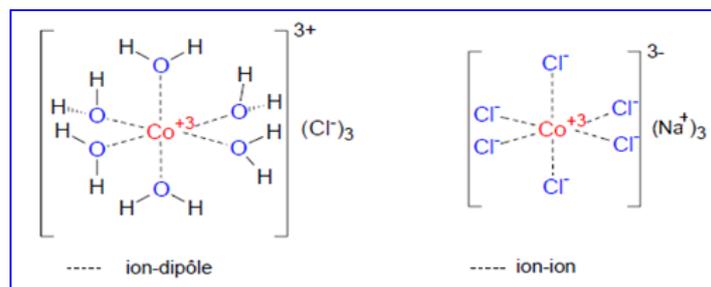


Figure I.6 : structure des complexes dans le cas d'ion-dipôle et ion-ion.

### I.2.5.2. Propriétés optiques :

Les réactions de complexation provoquent souvent des changements de couleur, démontrant que les propriétés électroniques des complexes sont différentes de celles des réactifs de départ [9]. La couleur de certains complexes trouve son origine dans des transitions différentes des transitions d-d, par exemple des transitions de transfert de charge ligand-métal (Exemples :  $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ,  $[\text{MnO}_4]^-$ ...) ou des transitions internes aux ligands lorsque ceci sont eux-mêmes colorés [10].

### I.2.5.3. Les propriétés physique :

#### a- Propriétés électriques du complexe :

- ✓ La résistivité

La résistance d'un corps est une grandeur caractéristique, qui dépend du matériau d'une part, et de sa forme géométrique d'autre part.

$$R = \rho LS$$

**R** : la résistance.

**L** : épaisseur de la pastille.

**S** : la surface de contact.

**$\rho$**  : la résistivité (en  $\Omega\text{m}$  (Ohm-mètre), caractéristique du matériau).

Selon les valeurs de  $\rho$  on distingue plusieurs types de matériaux :

- ✓ Les conducteurs  $\rho < 10^{-6} \Omega\text{m}$

Une partie des électrons possèdent une énergie suffisante pour se libérer presque totalement des forces d'interaction avec le réseau. Ces électrons libres sont les électrons de conduction des métaux. Leur niveau d'énergie est situé dans la bande de conduction.

- ✓ Les isolants  $\rho > 10^{10} \Omega\text{m}$

Les électrons de la couche externe sont fortement liés aux atomes du cristal. L'énergie nécessaire pour les libérer est très élevée en particulier devant l'énergie thermique ou électrostatique qu'on peut fournir en élevant la température ou en appliquant un champ électrique. Leur mobilité est nulle.

- ✓ Les semi-conducteurs

Ils ont une résistivité intermédiaire entre les conducteurs et les isolants et sont isolants au zéro absolu. La résistivité d'un métal peut être de l'ordre de  $10^{-12} \Omega\text{m}$  à 1K (Kelvin) sans parler de la supraconductivité où la résistivité est rigoureusement nulle. La résistivité d'un bon isolant peut atteindre  $10^{20} \Omega\text{m}$ . On a donc un rapport de  $10^{32} \Omega\text{m}$  entre un très bon conducteur et un très bon isolant [9].

### I.3. Généralité sur les métaux de transition :

Dans le tableau périodique des éléments, les éléments de transition se situent entre les colonnes 2 et 13. Ils correspondent aux groupes IB à VIIB et comprenant les lanthanides et les actinides [11].

Leur configuration externe reste en principe la même, avec une orbitale S saturé ; il y a cependant quelques exceptions (chrome, cuivre...) pour lesquelles l'orbitale S n'est pas occupée que par un seul électron. Les couches externes sont remplies peu à peu par le remplissage des orbitales d par 10 électrons et des orbitales f par 14 électrons [12].

Les éléments de transition forment de nombreux composés de coordination contrairement aux éléments du bloc S et P grâce à la présence de la couche d'orbitales d incomplète [13].

En effet ces éléments possèdent de petits ions, très chargés avec des orbitales vides et les énergies de ces orbitales possèdent des valeurs qui sont capables de recevoir des doublets électroniques, apportés par d'autres groupes appelés ligands ou coordinaat.

### I.3.1. Propriétés des métaux de transition :

Tous les éléments de transition ont quelques propriétés communes :

- ♣ Ce sont tous des métaux, relativement durs, ont des températures de fusion et d'ébullition élevées, conduisent la chaleur et l'électricité.
- ♣ Ces éléments ont une faible électronégativité ; ils ont un caractère électropositif donc un caractère réducteur.
- ♣ Ils sont utilisés dans des batteries, accumulateurs ou piles électriques alcalines et dans des pigments de peintures ou de matières plastiques comme le cadmium (cd).
- ♣ Ils forment des alliages les uns avec les autres ainsi qu'avec les autres métaux, comme nickel-cadmium (Ni-Cd).
- ♣ Ils peuvent former des ions avec une grande variété d'états d'oxydation. En raison de leur structure électronique ils forment de nombreux ions et complexes colorés.
- ♣ Dans leur majorité, les éléments de transition et leurs composés présentent très souvent des propriétés catalytiques [14].

### I.3.2. Métaux de transitions étudiées dans ce travail :

#### ✚ Manganèse :

Le manganèse (Symbole : Mn, masse molaire : 54,93 g/mol, structure électronique : [Ar] 3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup>) est un métal blanc dur et friable. Il occupe la 25<sup>ème</sup> position dans le tableau périodique des éléments. Il est largement répandu dans la croûte terrestre à l'état impur. Ce métal est réactif et brûle rapidement en présence d'oxygène [15].

La chimie du manganèse fait l'objet d'un intérêt particulier dû à son implication dans un nombre de systèmes biologiques, par exemple, la superoxide dismutase et une catalase sensible d'azote [16].



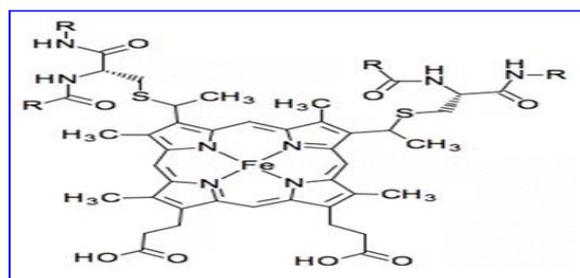
**Figure I.7 :** Elément de manganèse.

### ✚ Fer :

Le fer (symbole : Fe, masse molaire : 55,84 g/mol, structure électronique :  $[Ar] 3d^6 4s^2$ ) C'est l'élément de transition le plus abondant, constituant 4,7% en masse de la croûte terrestre. On ne le trouve pas sous l'état métallique à la surface terrestre. Par contre, on trouve les minerais principaux :  $Fe_2O_3$  et  $Fe_3O_4$ . Le fer pur est un métal blanc argenté, très ductile et malléable, se limite aux degrés d'oxydation (+2 et +3).

Le fer est nécessaire à toute vie humaine et animale, notamment en assurant le transport de l'oxygène et à la formation des globules rouges dans le sang. Il est un constituant essentiel des mitochondries, puisqu'il entre dans la composition de l'hème du cytochrome C [17].

Il participe aussi à plusieurs processus physiologiques vitaux, comme la régulation de la croissance des cellules et de leur différenciation.



**Figure I.8 :** la structure cytochrome C [17].



**Figure I.9 :** élément de fer.

## I.4. Les ligands :

### I.4.1. Définition d'un ligand :

Un ligand dit aussi coordinat est toute molécule, atome ou ion qui entourent l'atome central, c'est un composé nucléophile chargé soit négativement soit il est neutre avec un doublet d'électron libre, il se lie facilement aux ions métalliques qui ont une faible densité électronique comme les ions des métaux de transition. Certains ligands peuvent former plusieurs liaisons avec le cation central. On dit qu'ils sont multidentates, l'inverse de monodentate. Les ligands peuvent être des ions constitués d'un seul atome comme les ions halogénures ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{I}^-$ ), des molécules neutres comme l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ou bien des molécules organiques ou inorganiques comme l'acétate ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) et l'ion phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) [18].

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 [19].

### I.4.2. Classification des Ligands :

Les ligands peuvent être classés selon plusieurs méthodes telles que : d'une façon structurale c'est-à-dire par le nombre des liaisons formées avec le centre métallique ou électroniquement suivant le nombre d'électrons fournis sur le métal.

Ils sont classés en plusieurs catégories :

#### Distinction par le nombre de liaison :

- Les ligands monodentés sont ceux qui forment une seule liaison avec le centre métallique Exemples de ligands mono dentés neutres :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{CO}$ . Exemples de ligands mono dentés ioniques :  $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}^-$ .
- Les ligands bidentés (formant deux liaisons avec le centre métallique),
- Les ligands tridentés (formant trois liaisons avec le centre métallique),
- Les ligands tétradentés (formant quatre liaisons avec le centre métallique),
- Les ligands pentadentés (formant cinq liaisons avec le centre métallique),
- Les ligands hexadentés (formant six liaisons avec le centre métallique),
- Les ligands polydentés formant plus de six liaisons avec le centre métallique sont moins communs [17].

### Les ligands chélatants :

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

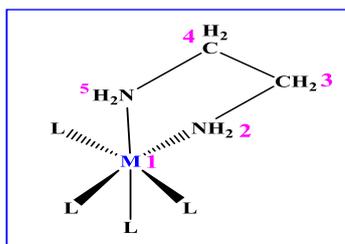


Figure I.10 : Complexe d'un ligand chélate [14].

### Remarque :

Les complexes possédant des ligands chélatants sont plus stables que les complexes possédant des ligands unidentés correspondants [17].

### 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 [20].

Les ligands pontants les plus courants sont :  $\text{OH}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{NH}_2^-$  [21].

Dans l'exemple ci-dessous on a utilisé deux ligands hydroxyles pour former un pont entre deux cations de fer.

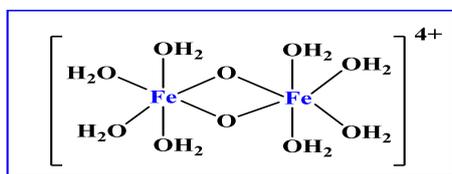


Figure I.11 : Complexe avec un ligand pontant.

### Les ligands ambidentés :

Un ligand ambidenté possède deux atomes différents qui peuvent être donneurs de doublets, sans qu'ils puissent former d'anneau chélatant.

Les ligands ambidentés les plus courants sont  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SCN}^-$  et  $\text{DMSO}$  (diméthylsulfoxyde) [20].

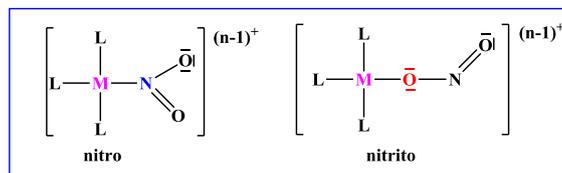


Figure I.12 : Complexe avec ligand ambidenté.

### 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 cryptands et même appelés sépulcrates ou des cercueils pour le métal forment des complexes très stables, ce qui explique leurs larges utilisations.

Les ligands macrocycliques sont plus stables que leurs homologues polydentés à chaîne ouverte. C'est l'effet macrocycle [22].

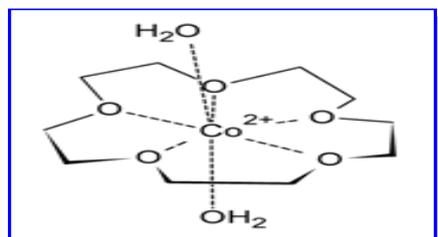


Figure I.13 : Complexe de cobalt(II) avec le 15-couronne-5.

### I.5. Réactions de complexation :

D'une façon générale, la formation d'un complexe à partir d'un métal  $\text{M}$  et de  $n$  ligand  $\text{L}$

s'écrit :  $\text{M}^{t+} + n\text{L}^- \rightleftharpoons [\text{M}(\text{L})_n]^{t-nu+}$

$K_f$  : constante de formation qui s'écrit :

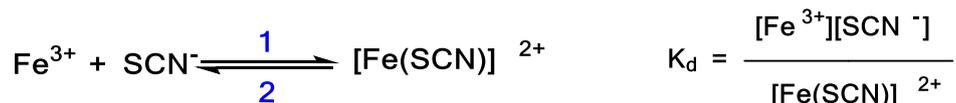
$$K_f = \frac{[\text{M}(\text{L})_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n}$$

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

$K_d$  : constante de dissociation qui s'écrit :

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].

**Exemple :**



**sens 1** : formation ;  $K_d$  constante de dissociation ; **Sens 2** : dissociation.

$$pK_f = -\log(K_f)$$

Constante de formation :

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

Plus un complexe est stable plus  $K_f$  est grand.

## I.6. Stabilité des complexes organométalliques :

La plupart des complexes organométalliques stables ou isolables possèdent, dans la couche de valence, 18 électrons apportés par le métal et les ligands, ce qui correspond à la structure électronique d'un gaz rare. Toutefois de nombreux complexes ou intermédiaires réactionnels à 16 et même 14 électrons ont été observés ou caractérisés. A gauche du tableau périodique, pour le Scandium et Titane, Les orbitales 3d sont d'énergie plus élevée que celles des orbitales 4s et 4p, et pour les éléments à l'autre extrémité de la période : Ni, Cu et Zn, les orbitales 3d sont d'énergie trop faible pour que leurs électrons soient des électrons de valence. La contribution des orbitales 3d à la liaison métal-ligand sera peut importante pour ces deux groupes d'éléments et le maximum de recouvrement pour les liaisons métal-ligand ne correspondra pas nécessairement à un environnement à 18 électrons. Aussi sont privilégiés les complexes du Ti(IV), ou du Co(I) et du Ni(II) à 16 électrons et du cuivre(I) à 14 électrons. Les études des spectres électroniques des complexes des métaux de transition ont montré que pour des complexes analogues, la différence d'énergie  $\Delta$  augmente de 30 % environ de la première à la seconde série de transition et de la même quantité de la seconde à la troisième.

Des mesures qualitatives de « stabilité », par exemple les températures de décomposition, semblent en accord, dans certains cas du moins, avec l'hypothèse selon laquelle les composés organométalliques de la troisième série de transition seraient plus stables que les complexes correspondants de la première ou de la seconde série.

La stabilité thermodynamique des complexes formés par de différents métaux suit des modes réguliers, comme ceux impliquant les effets du volume et la charge, des facteurs qui déterminent la puissance de l'acidité de Lewis d'un ion métallique. Ce pendant les métaux montrent des différences prononcées dans leurs tendances à former les complexes avec les différents atomes des ligands [24-25].

### I.7. Facteurs influençant la stabilité d'un complexe :

La stabilité d'un complexe est un paramètre très intéressant, mais il est très difficile de prévoir à priori cette stabilité, car elle dépend de plusieurs facteurs :

- Les liaisons ion-ligand étant fortement électrostatiques.
- La charge des particules (plus précisément la densité de charge pour les ions métalliques) ainsi que leur polarisabilité, vont jouer un rôle central.
- La structure électronique de l'ion et des ligands déterminera les propriétés magnétiques et optiques, ainsi que la contribution « covalente » à la liaison.
- Finalement, la structure des ligands sera également très importante car elle déterminera l'effet stérique et l'effet entropique [26].

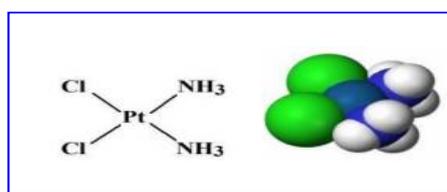
### I.8. Applications des complexes :

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.

- **En chimie des solutions :** Les complexes en chimie des solutions ont des utilités multiples : solubiliser un métal contenu dans un minerai (exemple : l'or solubilisé comme un complexe cyanuré). Caractériser la présence d'une espèce chimique par formation d'un complexe coloré [27].
- **Pigments de coloration :** Le ferrocyanure ferrique de potassium ( $K_3Fe(CN)_6$  [Fe(III)] ou le ferrocyanure ferreux de potassium ( $K_4Fe(CN)_6$  [Fe(II)]) est utilisé comme pigment.

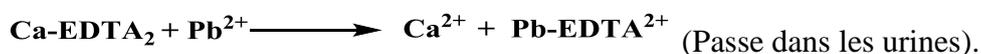
- **Bains de galvanoplastie** : Les métaux à déposer de manière électrochimique sont d'abord maintenus en solution concentrée sous forme de complexes :  $[\text{Au}(\text{CN})]^{2-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ .
- **En médecine** : Chimie anti-tumorale (cancer) : Utilisation du complexe Cis- $[\text{Pt}(\text{II})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  (Le Trans est inactif). Son activité est liée à un échange possible des ligands  $\text{Cl}^-$  (labiles) avec des atomes d'azote de l'ADN responsable de la reproduction cellulaire.

Des complexes de platine sont utilisés dans le traitement de certains cancers (cis-platine, carboplatine, oxaliplatine...) [28].



**Figure I.14** : Représentation du cis platine  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$

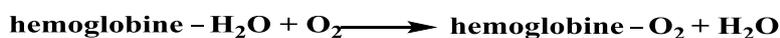
La capacité complexante de l'EDTA est mise à profit dans le traitement d'intoxication par des métaux, le plomb en particulier. Saturnisme - (peintures, eau) :



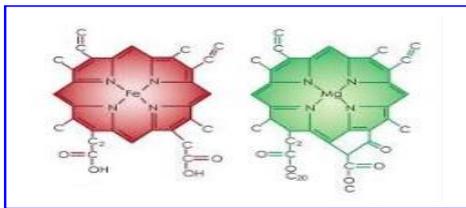
Des complexes de gadolinium sont utilisés comme agents de contraste en imagerie par résonance magnétique (IRM) [29].

D'autres classes bien connues de médicaments métallo-organiques peuvent être relevées comme celle des complexes d'or (I) utilisés dans le traitement de l'arthrite (Inflammation d'articulation), avec par exemple l'auranofine (complexe d'or), Ou celle des sels de bismuth (III) qui présentent une toxicité pour la bactérie responsable des ulcères gastro intestinaux (perte de substance de paroi d'estomac) [30].

- **Composés naturels** : Lhème combiné à la globine et l'eau forme un complexe octaédrique du fer (hémoglobine) qui est un constituant essentiel du sang (Échanges /C) :



L'eau et l'oxygène peuvent être remplacés par  $\text{CN}^-$  et  $\text{CO}$  formant des complexes plus stables (rapidement mortels). La chlorophylle est un complexe du magnésium.



**Figure 1.15 :** Structure de l'hémoglobine et la chlorophylle.

- **En industrie :** les biofilms servent au traitement des déchets par un mécanisme appelé « bioremédiation » (COHEN, 2002). Les microorganismes composant les biofilms peuvent en effet utiliser des matériaux polluants comme source de carbone et d'énergie. Ainsi, les biofilms sont employés pour traiter les eaux usées et les décharges, pour dépolluer des sites contaminés et enfin, pour mobiliser les métaux lourds d'un sol ou d'un déchet par le procédé de biolixiviation [31].
- **En biologie :** Ils possèdent plusieurs applications, parmi lesquelles, leur application comme antimicrobien ; les bases de Schiff d'acide aminé et leurs complexes avec Le Co et Fe montrent une activité bactériostatique vers *B. Sublitis*, *E. Coli* et *S. Aureus*. Cependant, les complexes de Zn(II), Cd(II), Ni(II) et Cu(II) avec les bases de Schiff composés du furfural ( $\text{C}_4\text{H}_3\text{OCHO}$ ), semicarbazide ( $\text{NHCONH}_2$ ) et avec la diamine furfuralidene montrent une activité antibactérienne. D'autres applications biologiques peuvent être citées : antifongique, antiviral, insecticide, anti-inflammatoire, anti-tumeur et cytotoxique.
- **En polymère :** Ils sont utilisés notamment dans la dégradation de résines (gomme) naturelle, comme initiateur d'émulsion polymérique et la copolymérisation des monomères de diényle et vinyle.
- **En magnétisme :** Ils sont utilisés comme aimants moléculaires (de tailles étendues) ou molécules à haut spin (de tailles nanométriques). G. Leniec et al ont déterminé des interactions antiferromagnétiques fortes entre les complexes de Gd(III) et la diminution de moment magnétique avec la diminution de la température [32].
- **Autre utilisations :** Le complexe  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  liquide à température ambiante permet d'obtenir par distillation du fer très pur. Les composés azole comme les triazoles et oxadiazoles peuvent former des complexes avec des cations divalents tels que  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ... dont les complexes 1,3,4-oxadiazoles dérivés des acides aminés

- sont intéressants non seulement pour leurs structures fascinantes, mais aussi pour leurs applications optiques, électriques, catalytiques, magnétiques et matériaux microporeux [33].

### **I.9. 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.

**Les références bibliographiques :**

- [1]. Astruc. D, Chimie Organométallique et Catalyse, France, (2013).
- [2]. B. Mohamed Nazim, Magister en Chimie, Université d'Oran, (2012).
- [3]. Commeruc.D. Technique d'ingénieur, page1220, (1990).
- [4]. A.W. Parkins, Poller, R.C. An Introduction to Organometallic Chemistry Oxford University Press, Inc: New York, NY, 21, 36, 63, 75, 104, (1986).
- [5]. Marko.L and Monostory.B.M, the organic of Iron Academic press, New York, vol 2; page 283, (1981).
- [6]. W.Redjda, Université A.MIRA Bejaïa, (2014).
- [7]. A. Romieu, Equipe de Chimie Bio-Organique, IRCOF / LHO (UMR 6014).
- [8]. Jean-claudebunzli, Chimie de coordination (2008).
- [9]. M. Boukebbous, mémoire du magister, Université Mentouri Constantine, (2009).
- [10]. GOUZERH, Pierre, et al. Licence de sciences et technologie mention chimie.
- [11]. P.Depover, La Classification Périodique des éléments, 2 édition. Belgique, (2002).
- [12]. Claude K.W. Friedli, Chimie Générale pour Ingénieur, Presses po, (2002).
- [13]. J. McCleverty, Comprehensive Coordination Chemistry II, vol.1, (2003).
- [14]. Z. Nedjar, S. Meterfi, A. Khelfaoui, mémoire d'ingénieur, Université Mentouri Constantine, (2001).
- [15]. B.Messaoudi, thèse de doctorat 3ème cycle Strasbourg, (1978).
- [16]. A. L. Ram, B.Samhita, L. Aka, K. S. Mahesh, B. Debjani, C. Sanjesh, D. Arjun et K. Arvind ; Inorg. Chim. Act, 359, p. 3105–3110, (2006).
- [17]. F. Touri, mémoire de magister, Université Ferhat Abbas-Sétif, (2012).
- [18]. F. Sidney et A. KETTLE, une approche basée sur la chimie de coordination, De Boeck, (1999).
- [19]. A. Bara, Mémoire de Doctorat, Université de Biskra, (2017).
- [20]. S. Boulefred, mémoire de magister, université de Tlemcen, (2010).

- [21]. K .Boukebbous, mémoire de magister, université de Constantine, (2009).
- [22]. M. Vérot, Les complexes, Description Orbitale, Structure, Réactivité, Spectroscopie, polycopé de cours.
- [23]. P. Feiffer, E. Buchholz, O. Bayer, J. Prakt, Chem, 129, 163, ( 1931).
- [24]. C.M.Lukehart, Fundamental Transition Metal Organometallic, Chemistry, Brook/cole, Monterey (1985).
- [25]. B. Douglas, D.Daniel, John Alexander. John Wiley and sons, Inc, (1994).
- [26]. Jean-Claude Bünzli, Chimie de coordination, Chapitre 1, P 23-24 (2008).
- [27]. Y. Haidyer, Sylvestrene, coord chem. Rev, 99253 (1990).
- [28]. C-Ji, Shannon E. Day, William C. Silvers, J.Electroanal.chem 622 15-21 (2008).
- [29]. Cyril papamicael, Cours de chimie de coordination.64.67 (2012).
- [30]. C.F. Shaw, Royal Society of Chemistry, Cambridge 26-57 (1999).
- [31]. ROUX et Jean-Marc GHIGO, Les biofilms bactériens, Communication (2006).
- [32]. F. Fenanir, Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas de Sétif, (2009).
- [33]. Yon-Tao Wang, Gui-Mei Tang, Inorg.Chem.10, 53-56 (2007).

**CHAPITRE II**  
**GENERALITES SUR LES BASES DE**  
**SCHIFF**



## II.1. Introduction :

La chimie des complexes à fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi elles, celle concernant la complexation des ions métalliques par des molécules organiques, tels que les bases de Schiff [1].

Ces ligands, sont considérés comme une classe très importante de composés organiques car elles ont une grande capacité à complexer les métaux de transition et les Lanthanides, elles forment ainsi des complexes qui ont des propriétés diverses, notamment en biologie et en pharmacologie [2].

Les bases de Schiff (imine) qui portent le nom de leur inventeur Hugo Schiff, constituent une famille de composés organiques. Le grand intérêt accordé à ces composés est due principalement à leur procédé facile de préparation, réalisé en général en une seule étape, leur obtention avec de bons rendements, leur grande stabilité thermique et photonique ainsi que leur grand pouvoir de coordination, en solution ou à l'état solide.

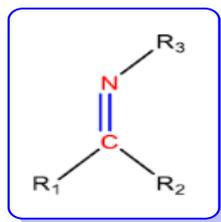
Vu leurs propriétés physico-chimiques très variées, ces systèmes sont appliqués dans différents domaines de la chimie, à savoir, la catalyse, l'extraction liquide-liquide et en corrosion, où ils sont utilisés comme inhibiteurs.

L'activité biologique des bases de Schiff a été largement explorée durant ces dernières décennies. Leurs propriétés antibactériennes, anti-inflammatoires, antioxydants et anticancéreuses ont été testées avec succès [3].

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 :

Dans cette définition, base de Schiff est synonyme d'azométhine. D'une façon générale ce type de composé obtenue par la réaction de condensation d'une cétone ou d'un aldéhyde sur une amine primaire et conduit une molécule comportant une fonction imine (C=N).

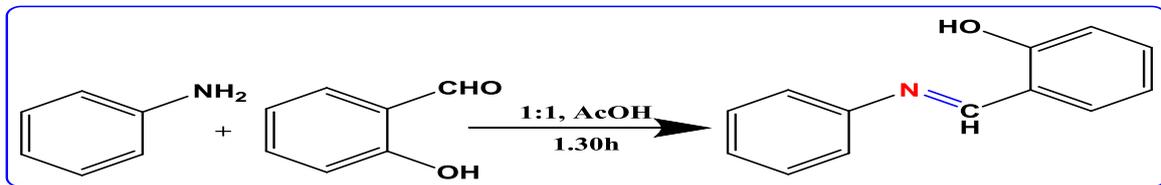


**Figure II.1 :** Structure générale des bases de Schiff,  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  sont des groupements alkyles ou aryles.

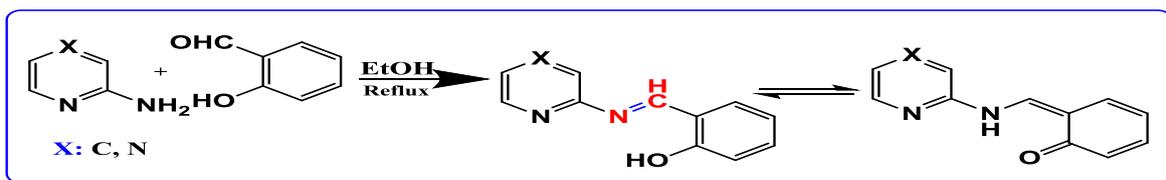
Selon la nature des radicaux  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ , pouvant être aliphatiques ou aromatiques, les bases de schiff acquièrent des comportements divers, aussi bien sur le plan de leur stabilité, de leur basicité, de leur mode de coordination que de la diversité de leurs domaines d'application.

### II.3. Synthèse des bases de Schiff :

D'après la littérature, en général la synthèse d'une base de Schiff s'effectue soit par voie catalyse acide ou basique [4], soit par voie thermique (un chauffage au reflux du solvant) [5]. Comme décrit dans les deux exemples ci-dessous :



**Schéma II.1 :** Synthèse des bases de Schiff par voie catalyse [4].

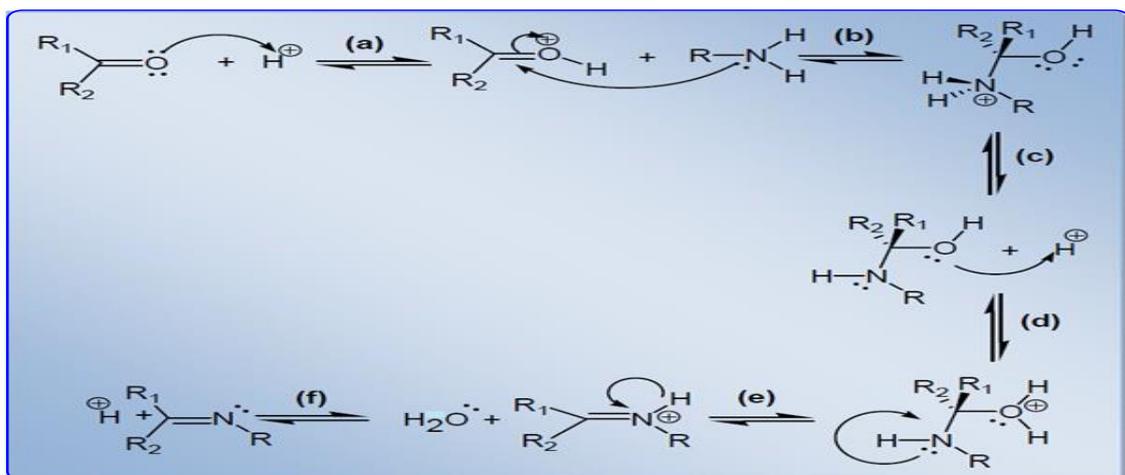


**Schéma II.2 :** Synthèse des bases de Schiff par voie thermique [5].

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

Une base de Schiff est le produit de la réaction entre une amine primaire et un composé carbonyle (aldéhyde ou cétone) accompagnée par l'élimination d'une molécule d'eau est nécessaire pour déplacer l'équilibre vers la formation de ces bases.

Le produit obtenu suivant la séquence réactionnelle ci-dessous, renferme une fonction iminique :



**Schéma II.3 :** Mécanisme réactionnel général de formation d'une base de Schiff [6].

- Activation du caractère électrophile du dérivé carbonyle par protonation de l'atome d'oxygène.
- Attaque nucléophile de l'amine sur le dérivé carbonyle protoné.
- Déprotonation.
- Protonation de l'atome d'oxygène.
- Élimination intramoléculaire d'eau.
- Déprotonation de l'imine [7].

Les bases de Schiff qui contiennent le groupe aryle comme substituant sont considérées les plus stables [8] compte tenu d'une plus large délocalisation électronique sur la surface de la molécule. Ces dernières sont faciles à synthétiser. Quant aux bases de Schiff de la série aliphatique, elles sont relativement moins stables que les aromatiques.

## II.5. Classification des ligands bases de Schiff :

Les bases de Schiff (imines) sont des analogues des composés carbonyles (aldéhydes et cétones), on peut les classer comme suit :

- Classification selon la liaison aldéhyde ou cétone : aldimine, cétime [9, 10].
- Classification selon le nombre d'atome donneurs : monodentate, bidentate, tridentate, polydentés [3, 12].

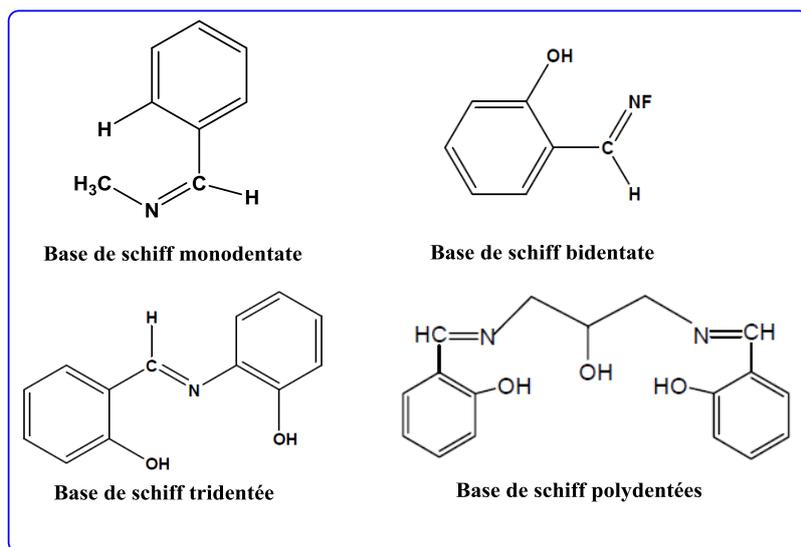


Figure II.2 : Exemple de base de Schiff monodentate, bidentate, tridentée, polydentées.

➤ Classification selon leur structure linéaire ou cyclique :

Bases de Schiff linéaires :

- ✓ Bases de Schiff linéaires aliphatiques [12].
- ✓ Bases de Schiff linéaires aromatiques [13].
- ✓ Bases de Schiff linéaire mixtes [14].

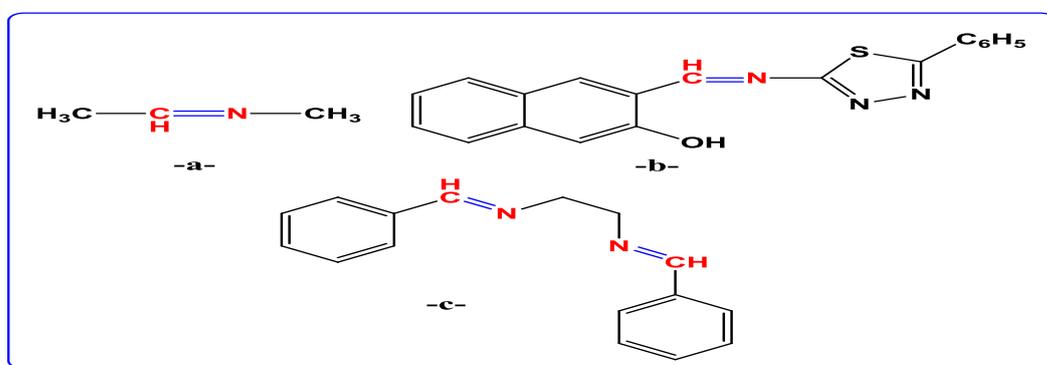
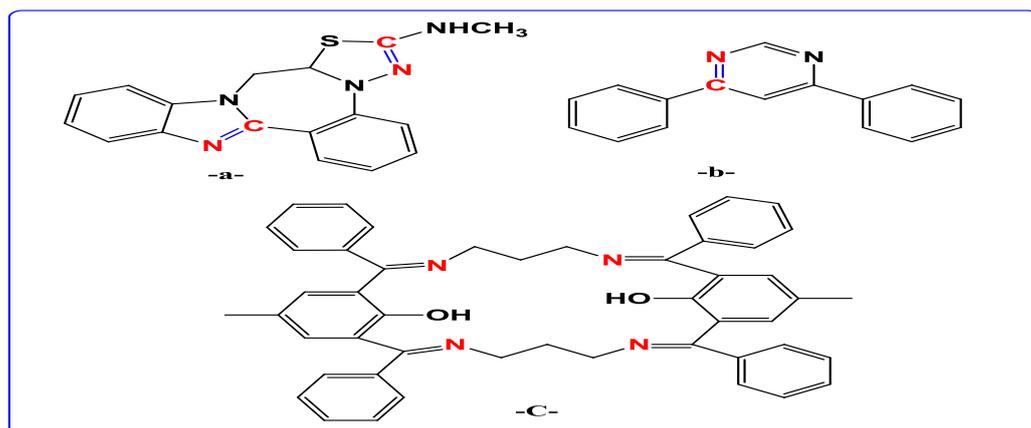


Figure II.3 : Exemples de bases de schiff linéaires évoquées dans la littérature :

(a) linéaire aliphatique [12], (b) linéaire aromatique [13], (c) linéaire mixte [14].

Bases de Schiff cycliques :

- ✓ Bases de Schiff cycliques aliphatiques.
- ✓ Bases de Schiff cycliques aromatiques.
- ✓ Bases de Schiff cycliques mixtes.



**Figure II.4 :** Quelques exemples de bases de schiff cycliques : (a) cyclique aliphatique [15], (b) cyclique aromatique [16], (c) cyclique mixte [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. Cette propriété fait de la spectroscopie infrarouge une technique de choix pour l'identification de ce groupement.

La coordination avec les ions métalliques conduit souvent à un léger déplacement de la bande C=N allant de  $10$  à  $15 \text{ cm}^{-1}$  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 contenant un atome d'oxygène. A l'état libre du ligand cette bande se situe dans l'intervalle  $1235-1238 \text{ cm}^{-1}$ . 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 salicylaldéhyde, apparait souvent aux alentours de  $3400 \text{ cm}^{-1}$ .

L'UV-visible des composés contenant un chromophore non-conjugué sont caractérisés par des spectres de transition de type  $n-\pi^*$  dans l'intervalle  $235 - 272 \text{ nm}$  [18].

La RMN du proton  $^1\text{H}$  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 [19].

### II.7. Propriétés complexantes des bases de Schiff :

Les propriétés complexantes des bases de Schiff sont intimement liées à leurs structures, leur stabilité ainsi qu'à leur caractère basique ou acide. De nombreux travaux et ouvrages ont illustré le pouvoir complexant des bases de Schiff vis-à-vis de toutes sortes de cations métalliques, aussi bien en solution qu'à l'état solide.

Il est à noter que la valence de l'ion métallique fixe le nombre de sites de coordination nécessaires pour former un complexe stable. Ce nombre est en général supérieur à la valence normale du cation métallique [20]. Les premières synthèses des complexes ont été tout d'abord issues des bases de Schiff bidentées de type aniline salicylidène, avec différents ions métalliques tels que le nickel(II), cuivre(II), fer(III)...

L'ensemble de ces études ont mis en relief un certain nombre de résultats concernant le mode de coordination de ces systèmes ainsi que leurs géométries [21]. Au cours des dernières années, le développement de cette chimie de coordination s'est orienté vers la synthèse et la caractérisation de ce type de complexes.

### II.8. Application des bases de schiff :

Grâce à leurs importances dans la vie humaine, les bases de schiff et ses complexes sont exploités dans divers domaines, parmi lesquels on cite leurs utilisations dans :

- ✓ Le traitement de quelques maladies (accumulation du cuivre dans le foie, le cerveau et les reins ou certaines formes de cancer).
- ✓ L'activité biologique (activité antifongique, antibactérienne).
- ✓ Dans le domaine d'optimisation le taux de décharge des batteries ainsi leur capacité.
- ✓ Dans le domaine de la chimie analytique (titrage, précipitation et séparation des métaux).
- ✓ l'oxydation catalytique des hydrocarbures qui sont diversifiés suivant la nature de fonction chimique des composés organiques, tel que l'oxydation des alcools, carboxylation des halogénures, oxydation des amines primaire, les phénols et les hydrocarbures [22].

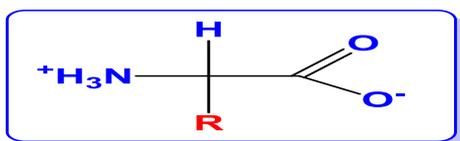
Les groupes imines ou azométhines sont présents dans différents produits naturels, composés dérivés d'un produit naturel, et composé non-naturel. Le groupe imine

Présent dans ces composés a été démontré d'être indispensable à leurs activités biologiques [23].

## II.9. Les acides aminés :

### II.9.1. Définition :

Comme leur nom l'indique, les acides aminés (ou aminoacides) sont des molécules qui possèdent une fonction acide carboxylique et une fonction amine primaire portée par le même atome de carbone. Ils diffèrent par la nature de la chaîne latérale (R) [24]. Dans le monde vivant, on a deux catégories : La première comprend vingt  $\alpha$ -aminoacides constitutifs des protéines (c'est la chaîne latérale qui est prise en compte pour le classement de ces vingt acides aminés car c'est la seule variable). Cette catégorie répond à la formule générale suivante :



**Figure II.5 :** Formule générale d'un acide aminé sous sa forme ionique.

La deuxième catégorie rassemble tous les autres aminoacides, ceux que l'on trouve à l'état libre.

Les propriétés réactionnelles des acides aminés sont liées aux amines et aux acides carboxyliques liés au carbone  $\alpha$  et éventuellement aux groupements présents dans la chaîne latérale [25].

### II.9.2. La classification des $\alpha$ -aminoacides :

- $\alpha$ -aminoacides non polaires ou hydrophobes : ce groupe rassemble les aminoacides à chaîne latérale exclusivement hydrocarbonée, aliphatique ou aromatique.
- $\alpha$ -aminoacides polaire ou hydrophiles :
  - À chaîne latérale hydrophile neutre (à chaîne latérale aliphatique ou aromatique).
  - À chaîne latérale hydrophile basique (contient deux aminoacides à chaîne latérale).
  - À chaîne latérale hydrophile acide (dans ce dernier groupe, on trouve deux aminoacides aliphatiques) [26].

### II.10. Exemples de complexes de bases de Schiff issus des acides aminés :

Dans des travaux antérieurs [27,28] une série des bases de Schiff formées par le salicylaldéhyde et des acides aminés (L- leucine, L- arginine, L-glycine) ont été complexé par le Cu(II), Ni(II) et Co(II). La mise en évidence de la formation de ces complexes organométalliques est confirmée par différentes techniques spectroscopiques (UV-Visible, IR, RMN  $^1\text{H}$ , etc.).

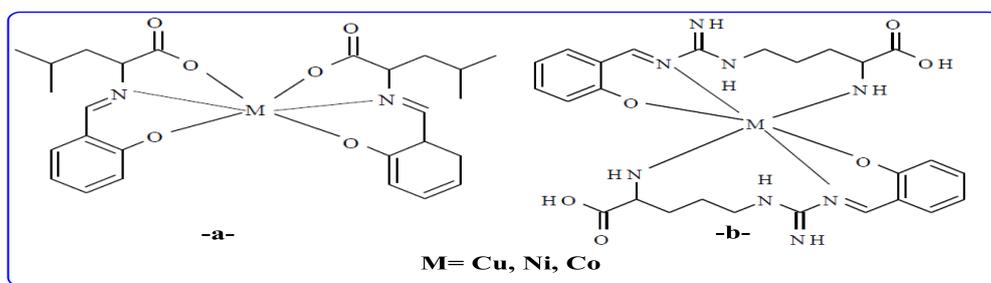
Les spectres IR confirmé la formation des complexes par identification de tous les groupes fonctionnels ainsi que les liaisons métal-ligand.

La géométrie autour de l'ion central a été déterminée par spectrométrie d'absorption UV-Visible, une géométrie octaédrique a été obtenue pour tous les complexes. Ce qui montre que les ligands se sont liés de manière tridenté, et que le rapport métal/ligand est de 1/2.

Leur activité antibactérienne a été évaluée vis-à-vis de deux souches (Staphylococcus aureus de Gram positif et E.coli de Gram négatif) par la méthode des puits, avec des diamètres d'inhibition qui vont jusqu'à 24 mm. Alors que vis-à-vis de d'E. Coli, seuls les complexes avec la base de Schiff issus de la L- arginine sont actifs avec des diamètres d'inhibition de 32 mm.

Le pouvoir antioxydant de ces complexes a été évalué par le test au DPPH, les résultats ont montré que les complexes de cuivre ont le meilleur pouvoir antioxydant, ceci peut s'expliquer par la présence du cuivre dans plusieurs antioxydant naturellement présents dans l'organisme.

Ces complexes sont une série de composés intéressants de par leurs applications biologiques.



**Figure II.6 :** Exemples de complexes de bases de Schiff issus des acides aminés.

**II.11.Conclusion :**

Dans ce chapitre nous avons pu donner un aperçu global sur les bases de Schiff, leurs propriétés et les différentes classifications et toutes les stratégies pour les obtenir.

D'autre part, nous avons cité quelques exemples sur les complexes de base de Schiff, aussi on a discuté l'importance de ces derniers qu'ils occupent une place appréciable dans plusieurs domaines en pharmaceutique, en catalyse, en biotechnologie, en corrosion, et en médecine.

**Les références bibliographiques :**

- [1]. Cherdoud .F, Mémoire de master, université Mohamed Boudiaf, M'silla, (2016).
- [2]. Taha Z.A., Ajlouni A.M., Al Momani W. Et Al-Ghzawi A.A. : Spectrochimic Acta Part A ; 81 :570– 577. (2011).
- [3]. Mokhnache K., Karbab A. Et Charef N. : Shift bases.J.Mar.Chim.Heterocycl ; 19(4) : 16-22. (2020).
- [4]. Xavier A. Et Srividhya N. : IOSR Journal of Applied Chemistry ; 7(11) : 06-15. (2014).
- [5]. Asiri M.A. Et Khadija O. : Molecules ; 12(8) : 1796-1804. (2007).
- [6]. Tennant G: Chimie organique globale. Dans Comprehensive Organique Chemi Sutherland, I.O, Ed.Pergamon : Oxford. UK; 2 : 385–590. (1979).
- [7]. Fensterbank L. Et Jullien L : Document D'accompagnement De Chimie Organique, Université Pierre Et Marie Curie PCEM 1,p 109-171. (2007).
- [8]. Derafa,W., Mémoire de Magister, Université de Sétif
- [9]. Mouafki, F. Synthèse de quelques bases de Schiff Et leurs dérivées. Diss, (2015).
- [10]. Meriem, R. Et O. Zahra, Mémoire de Master, université Djilali Bounaâma -Khemis Miliana, (2016).
- [11]. Dar kebira .F, Mémoire de Magister, Université Abou bekr belkaid, Tlemcen, (2013).
- [12]. Subhani, M. S., et al. Turkish Journal of Chemistry: 24.3 223-230. (2000).
- [13]. Karaoglua K., Barana T. Et Serbesta. M. Erd, IDegirmenciogluc. Journal of molecular structure, 922; 39-45. (2009).
- [14]. Al Zoubi, Wail, et al. RSC advances 8.41, 23294-23318. (2018).
- [15]. Kammounah F.S. Et Selman R.S. Spectro.Lett: 29; 659. (1996).
- [16]. Yao, Ya-Hong, et al. RSC advances 6.51: 45681-45688. (2016).

- [17]. W. Al Zoubi, S. G. Mohamed, A. A. S Al-Hamdani, A. P. Mahendradhany, Y. G. Ko. RSC advances, 8.41, 2018, 23294-23318.
- [18]. BhaHacharya R., Chaudhuri M.S.R., Rigi L., Bocelli G. Et Mukhopadhyay G: Polyhedron, 22; 617. (2003).
- [19]. Lakhdar. K, Mémoire de fin d'études, Université de Ouargla. (2011).
- [20]. Alekshun M. N. Et Levy S. B. (2007) : Mécanismes moléculaires de la multirésistance antibactérienne, US National Library of Medicine National Institutes of Health, Cell.128(6), 50-1037.
- [21]. Zhang, Wei, et al. Journal of the American Chemical Society 112.7: 2801-2803. (1990).
- [22]. Kheniche, Azzedine. Les relations floues. Diss. M'sila, Université Mohamed Boudiaf. Faculté des sciences et sciences de l'ingénieur, (2008).
- [23]. Alekshun M. N. Et Levy S. B, Health, Cell.128 (6), 50-1037. (2007).
- [24]. Moussard. Biochimie et Biologie Moléculaire, De boeck. Belgique, bruxelles, (2010).
- [25]. Sablonniere B : Chimie Biochimie et Biologie Moléculaire, 2 e édition. France, (2010).
- [26]. Arnaud P : Chimie Organique, 17 e édition. France, (2004).
- [27]. Maouche .R, Et Cherifa. K, Mémoire de fin d'études, Université de Bejaïa, (2016).
- [28]. Tambade P.J. ET Shelke B.N, J. Biol. Chem. Chron, 5(1); 176-180. (2019).

**PARTIE**  
**EXPIREMANTALE**



## **CHAPITRE III**

# **PROTOCOLES EXPERIMENTAUX**



### III.1. Introduction :

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].

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.

Suite à une recherche bibliographique concernant les bases de Schiff, nous sommes intéressés à la synthèse de deux ligands, à partir de deux différents acides aminés (L-glycine, L-leucine), et leurs complexes avec Mn (II) et Fe (II), les caractérisations par une série de techniques d'analyses physico-chimiques (CCM, UV-VIS, IR), puis nous étudions leurs hydrosolubilité.

### III.2. Produits utilisés :

- **Réactifs :** Le tableau suivant regroupe quelques propriétés physicochimiques des réactifs utilisés pour la synthèse des ligands.

**Tableau III.1 :** Les propriétés physicochimiques des produits utilisés.

	Formule brute	Masse molaire g/mol	Masse volumique g.cm <sup>-3</sup>	T <sub>f</sub> °C	Forme
<b>β-naphtol</b>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O	144.169	1.22	120.85	solide
<b>L- glycine</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	75.066	1.607	232 à 236	solide
<b>L- leucine</b>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	131.173	-	293	solide

- **Solvants :** Dans notre étude nous avons utilisé les solvants suivants : l'éthanol, Méthanol, Dichlorométhane et chloroforme. Propriétés physicochimiques sont récapitulées dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : Les propriétés physicochimiques les solvants utilisés.

	Formule brute	Masse molaire g/mol	Masse volumique g.cm <sup>-3</sup>	T <sub>éb</sub> °C
<b>Ethanol</b>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	46	0.78	79
<b>Methanol</b>	CH <sub>4</sub> O	32.042	0.791	65
<b>Dichloromethane</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84.933	1.33	40
<b>Chloroforme</b>	CHCl <sub>3</sub>	119.378	1.4892	62
<b>Octanol</b>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130.228	0.82162	-16.15

➤ **Sels** : nous avons utilisé les sels suivants :

- Chlorure de Manganèse tétrahydraté MnCl<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O (produit BIOCHEM).
- Chlorure de Fer tétrahydraté FeCl<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O (produit A.R .NORMAPUR).

### III.3. Techniques et appareillages utilisés :

➤ **La pesé** :

La précision du pesage est la base de la fiabilité des résultats analytiques. Pour cela on a effectué la pèse des réactifs par l'emploi d'une balance électrique analytique précise de types OHAUS sa précision est de 10<sup>-4</sup>g [2].



**Figure. III.1** : balance de types OHAUS.

➤ **Points de fusion** :

Les points de fusion sont mesurés en tubes capillaires avec un appareil électro thermique se trouve dans laboratoire de chimie organique, au département de science de la matière de l'université 8 Mai 45- Guelma.



**Figure. III.2 :** Image photographique de l'Appareil électrothermal de type BUCHI.

Nous avons obtenu des résultats précises, ainsi qu'un fonctionnement rapide et efficace.

➤ **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.

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

**$d_{\text{substance}}$**  : Distance parcourue par le composé

**$d_{\text{solvant}}$**  : Distance parcourue par le solvant

➤ **La spectroscopie UV-visible :**

C'est la plus ancienne des spectroscopies d'absorption utilisées par le chimiste. Le domaine des UV s'étend en principe de  $\lambda = 10 \text{ nm}$  à  $\lambda = 400 \text{ nm}$  et le domaine de la lumière visible de  $\lambda = 400 \text{ nm}$  à  $\lambda = 800 \text{ nm}$  [3].

Pour enregistrer le spectre UV visible d'une substance, on prépare une solution diluée de concentration définie que l'on introduit dans une cuve en verre (ou en quartz pour les longueurs d'ondes inférieures à 350 nm). Le solvant doit être transparent dans la zone de longueurs d'onde choisie [4].

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 1945 Guelma.



**Figure.III.3 :** Image photographique de spectrophotomètres UV-Visible Shimadzu model UV1800.

➤ **Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR) :**

Les spectres IR de ligand et des complexes sont utilisés pour la détermination des différents groupements fonctionnels, les échantillons ont été pastillés dans du KBr. L'appareil IR utilisé est de type FT-IR-8201 PC au laboratoire de chimie appliquée et Technologie des matériaux de l'université L'arbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi.



**Figure. III.4 :** Spectrophotomètre a transformée de fourrier (FT-IR).

### **III.4. Procédure de synthèse de ligand base de Schiff :**

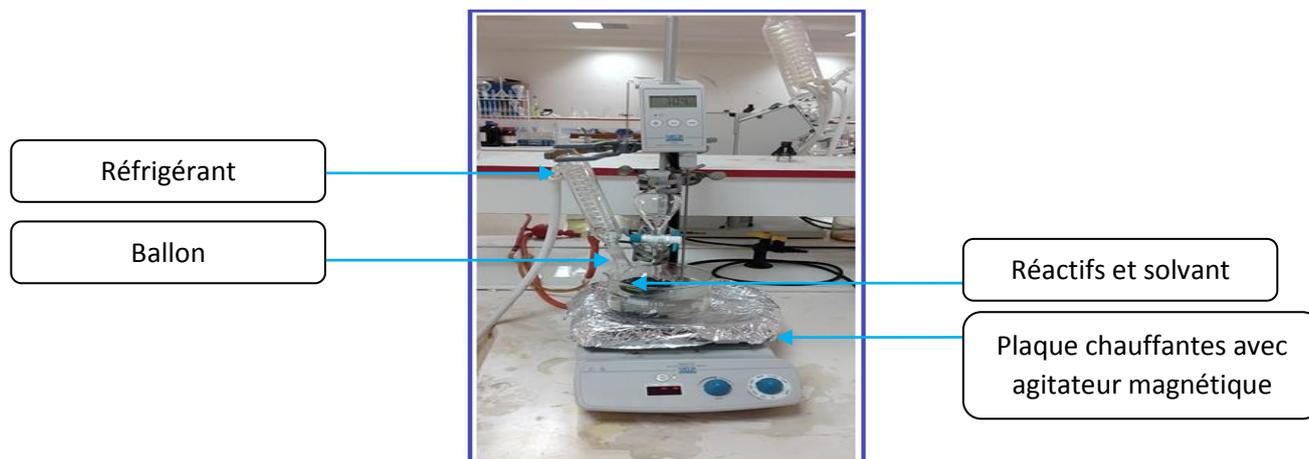
#### **III.4.1. Synthèse du 2-hydroxy-1-naphtaldehyde :**

Pour la synthèse du 2-hydroxy-1-naphtaldehyde on suit les étapes suivant :

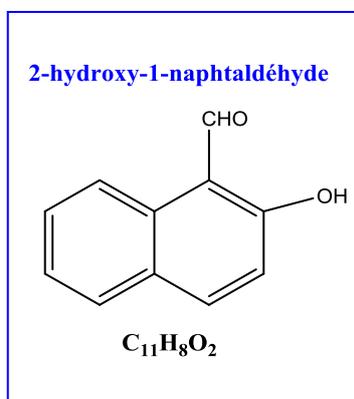
10 g de  $\beta$ -naphtol dissous dans 30 ml d'éthanol absolu, est additionné à l'hydroxyde de sodium (20g), elle-même dissoute dans 45 ml d'eau sont sous agitation jusqu'à solubilisation complète de mélange. On ajoute ensuite goutte à goutte 15ml de chloroforme. Le mélange est maintenu à reflux et sous agitation pendant 02 heures, après

L'achèvement de la réaction, l'excès de solvant a été évaporé et l'acide chlorhydrique a été ajouté.

On obtient un précipité qu'on filtre sur Buchner et qu'on lave plusieurs fois avec de l'eau froide. Le produit obtenu est recristallisé dans l'éthanol, pour donner un solide sous forme d'une poudre [5].



**Figure III.5 :** Image photographique de dispositif de synthèse de 2-hydroxy-1-naphtaldehyde.



**Poids moléculaire :** 172.18 g/mol

**R<sub>d</sub> :** 80%

**R<sub>f</sub> :** 0.88 Dichlorométhane (100%)

**T<sub>f</sub> :** 163°C



**Figure .III.6 :** Image photographique de 2-hydroxy-1-naphtaldehyde.

#### III.4.2. Synthèse des ligands L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub> :

Pour la synthèse du base de Schiff on a procédé trois voie différentes :

✓ **Voie A** :(Préparation du ligand dans des conditions ultrasoniques)

Dans un ballon de 100 ml contenant (1 mmole) d'acide aminé (glycine, leucine) dissout dans 10 ml d'eau, sont ajoutés (1 mmole) de 2-hydroxy-1-naphtaldehyde, dissoutes dans 1 mmole de KOH. Le mélange a été soumis à la sonication pendant 30 min à température ambiante. Le brut réactionnel est ensuite filtré, lavé avec de l'eau puis à l'éther d'éthylique. La pureté des ligands a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM), en utilisant le dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) comme éluant.

✓ **Voie B**

Dans un ballon de 150 ml on dissout 0.56g du KOH (10 mmole), 10 mmole d'acide aminé (glycine, leucine), dans 30 ml de méthanol. On ajoute 10 mmol équivalent de 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde elle-même dissoute dans du méthanol (20ml) sont sous agitation à température ambiante. Après 2 minutes, le mélange réactionnel a été évaporé à 20%. Ensuite on ajoute 1 ml de CH<sub>3</sub>COOH et on laisse réagir pendant 2h tout en suivant l'évolution de la réaction par CCM. En fin de la réaction on obtient un précipité qu'on le sépare de la phase liquide par filtration. Le produit final est recristallisé dans du méthanol chaud pour donner des cristaux.

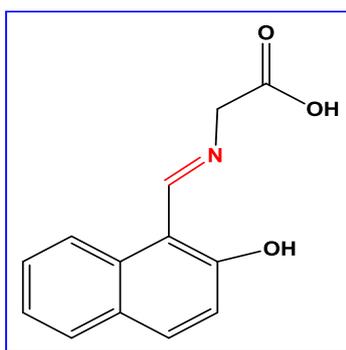
✓ **Voie C**

On dissout 10 mmol de l'acide aminé (glycine, leucine) dans 100 ml de méthanol, d'autre part on dissout 10 mmol de 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde dans 50 ml de méthanol, cette solution est portée à reflux et sous agitation dans un ballon de 150 ml à une température de

65°C, pendant 3 h. Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante, puis concentré par élimination du solvant à l'aide de l'évaporateur rotatif. Les produits obtenus, ont été isolés sous forme des solides, est enfin purifiées par recristallisation (méthanol/n-heptane) et leur pureté a été vérifiée par CCM.

Une fois élaborée, ces bases de Schiff ont été caractérisées par spectroscopies infra-rouge et par UV-visible [6].

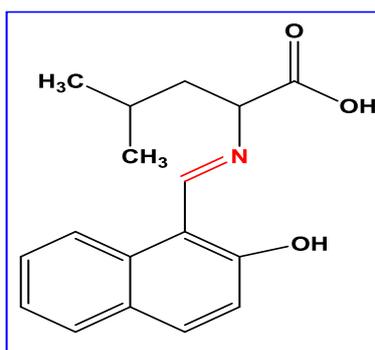
**Ligand L1** : Acide (E) -2 - ((2-hydroxynaphtaldéhyde) amino) acétique.



**Poids moléculaire** : 229.15 g/mol      **R<sub>f</sub>** : 0.94 (dichlorométhane 100%)

**R<sub>d</sub>** : 70%      **T<sub>f</sub>** : 167°C

**Ligand L2** : Acide (E) -2 - ((2-hydroxynaphtaldéhyde) amino) -4-méthylpentanoïque.



**Poids moléculaire** : 284.19 g/mol      **R<sub>f</sub>** : 0.86 (dichlorométhane 100%)

**R<sub>d</sub>** : 65%      **T<sub>f</sub>** : 193°C

### III.5. 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 par les métaux de transition.

#### III.5.1. 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.

#### III.5.2. 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. III.7 :** Image photographique de mélanges des solutions de Mn (II) et de  $L_1$  avec différentes proportions.

Nous avons effectué les mesures spectrophotométrique en utilisant comme référence le méthanol. Les données tirées des spectres UV-VIS obtenus nous ont permis de tracer les courbes des variations continues (figure V.5 et figure V.6) et d'en déduire la stœchiométrie de chaque complexe.

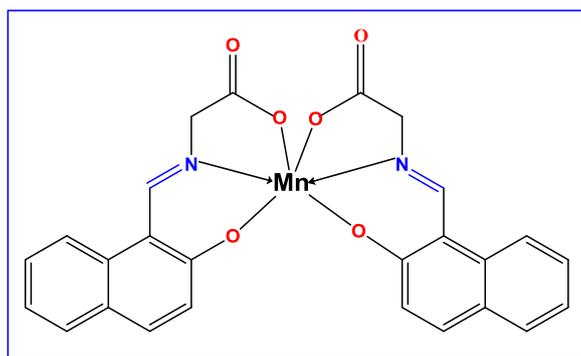
### III.6. Méthode de la préparation des complexes organométalliques à l'état solide :

Pour la synthèse du complexe métallique, le magnésium et le fer a été choisi comme métal car ils peuvent montrer des propriétés catalytiques et biologiques.

Les complexes ont été préparés selon la méthode décrite par Tambade et al [5]. La réaction de complexation est réalisée dans un solvant de type alcool. Les complexes métalliques sont purifiés par recristallisation.

Pour la préparation des complexes, 0,0025 mol de sel métallique ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) et 0,005 mol de ligand de base de Schiff (L-glycine, L-leucine) ont été ajoutés dans méthanol et la suspension résultante a été irradiée par des ultrasons à température ambiante. La réaction a été achevée en 45 minutes, tout en suivant l'évolution de la réaction par CCM. Après consommation complète du ligand dans le mélange réactionnel, le solide de couleur nettement différente du ligand a été filtré sur Buchner et lavé avec le méthanol et l'éther diéthylique à plusieurs reprises. Le séchage des complexes est effectué sous vide ou dans l'étuve à  $40^\circ\text{C}$ .

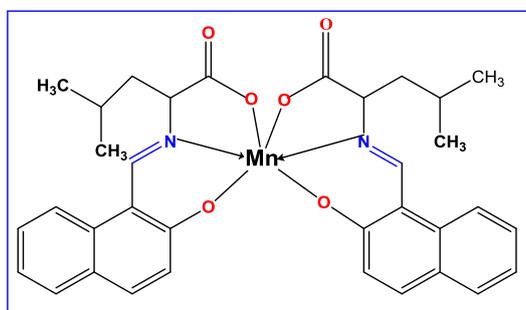
#### Structure proposé du complexe organométallique $\text{M}_1\text{-L}_1$



**Formule chimique :**  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{MnO}_6$       **Poids moléculaire :** 509.19 g/mol

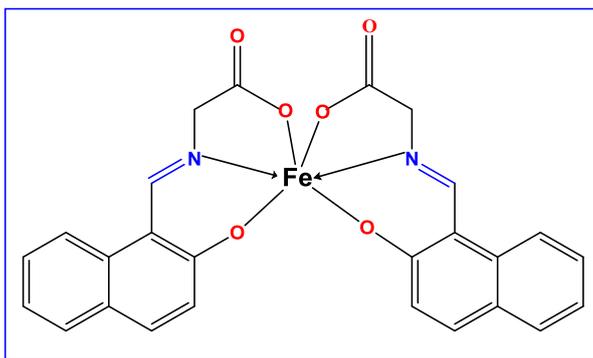
**$R_f$  :** 0.75 (Dichlorométhane 100%)       **$R_d$  :** 82%      **Tf :**  $328^\circ\text{C}$

#### Structure proposé du complexe organométallique $\text{M}_1\text{-L}_2$



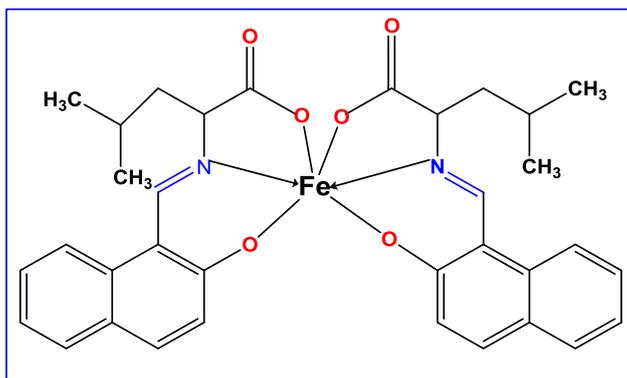
**Formule chimique :**  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{MnO}_6$       **Poids moléculaire :** 620.93 g/mol

**$R_f$  :** 0.94 (Dichlorométhane 100%)       **$R_d$  :** 69%      **Tf :**  $317^\circ\text{C}$

**Structure proposé du complexe organométallique M<sub>2</sub>-L<sub>1</sub>**

**Formule chimique :** C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>FeO<sub>6</sub>      **Poids moléculaire :** 445,84 g/mol

**R<sub>f</sub> :** 0.96 (Dichlorométhane 100%)      **R<sub>d</sub> :** 70%      **T<sub>f</sub> :** 240°C

**Structure proposé du complexe organométallique M<sub>2</sub>-L<sub>2</sub>**

**Formule chimique :** C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>FeO<sub>6</sub>      **Poids moléculaire :** 557,84 g/mol

**R<sub>f</sub> :** 0.91 (Dichlorométhane 100%)      **R<sub>d</sub> :** 62%      **T<sub>f</sub> :** 237°C

**III.7. Etude de la Solubilité des complexes métal-base de Schiff:**

La solubilité d'un composé ionique ou moléculaire, appelé soluté, est la concentration maximale de ce composé que l'on peut dissoudre ou dissocier dans un solvant, à une température donnée. La solution ainsi obtenue est alors saturée.

On pèse une quantité de 0.01g environ de chaque produit synthétisé et le met dans un volume de 1 à 2 ml pour chaque type de solvant. Le tout dans un tube à essai, on l'agite manuellement pour voir si le produit est soluble partiellement soluble, insoluble. Tous les essais de solubilité sont réalisés dans les conditions suivantes : à froid, avec un excès de solvant.

### III.8. Mesure du coefficient de partage des ligands ( $L_1$ , $L_2$ ) et de leurs complexes organométalliques :

On a préparé des solutions de concentration de  $10^{-5}$  M de chaque ligand et de ses complexes organométalliques dans l'Octanol. On prélève par la suite une quantité de chacune de ces solutions et on y ajoute le même volume d'eau distillée. On agite par un appareil ultrason (UP50 H) pendant 5 min.

Les deux phases sont par la suite séparées par centrifugation et les mesures des absorbances aux longueurs d'onde maximales sont mesurées par un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau Shimadzu model UV1800.

L'Octanol est un solvant qui possède une polarité très similaire à celle des membranes lipidiques, c'est pourquoi il est utilisé pour évaluer le caractère lipophile d'une molécule, donc sa capacité à se bioaccumuler dans les organismes vivants.

### III.9. Conclusion :

On peut conclure que la synthèse c'est la réaction majeure de notre travail. Nous avons synthétisé des composés organique type base de Schiff à partir des acides aminés et leurs complexes organométalliques.

Le succès des essais est jugé par les rendements obtenus au cours des réactions. Nous constatons que l'utilisation de l'eau dans la synthèse des ligands a donné de résultats satisfaisants.

Les caractéristiques physico-chimiques et spectrales du ligand et de ses complexes en solution (mise en évidence et stœchiométrie) et à l'état solide (Rf, Pf et IR) nous ont permis d'élucider les structures propres des composés caractérisés et de conclure à la bonne formation des complexes organométalliques.

**Les Références bibliographiques :**

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

[2]. Anonyme, Bibliothèque –METTLER TOLEDO, disponible sur [https://www.mt.com/ca/fr/home/products/Laboratory\\_Weighing\\_Solutions/Analytical.html](https://www.mt.com/ca/fr/home/products/Laboratory_Weighing_Solutions/Analytical.html) consulté le (14/06/2021).

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

[4]. N. Boubab, mémoire de magister, université Ferhat Abbas-Sétif, (2011).

[5]. P. J. Tambade, B. N. Shelke, J. Biol. Chem. Chron5 (1), 176-180 (2019).

[6]. Şakıyan, Loğoğlu, S.Arslan, N.Sari et Şakıyan, BioMetals 17: 115-120 (2004).

# **PARTIE RESULTAT ET DISCUSSION**

**CHAPITRE IV**  
**SYNTHESE, CARACTERISATION DES**  
**BASES DE SCHIFF**

### IV.1. Introduction :

Suite à une recherche bibliographique les composés comportant les acides aminés sont dotés d'une importance biologique.

Dans ce cadre, nous sommes proposés dans ce travail l'élaboration des bases de Schiff à base des acides aminés : la L- leucine et L- glycine utilisés comme agents complexant vis-à-vis le manganèse (II), le fer (II) comme métaux de transition.

Le présent chapitre concerne l'établissement des différents résultats obtenus dans le cadre de chapitre III de notre travail et qui s'occupe de la synthèse, la caractérisation et l'étude du mode de coordination des deux bases de Schiff, en solution et à l'état solide. En effet, il s'agira dans un premier temps d'évoquer le mode d'obtention des deux ligands et de discuter leurs structures, à la lumière des résultats analytiques obtenus.

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

### IV.2. Accès aux bases de Schiff à partir des acides aminés :

#### ✓ Synthèse de 2-hydroxy-1- naphaldéhyde :

Le 2-hydroxy -1- naphaldéhyde est obtenu par réaction du  $\beta$ -naphtol avec le chloroforme dans l'éthanol en présence d'une base forte NaOH. Après un reflux de 2 heures nous avons obtenu le 2-hydroxy -1- naphaldéhyde avec un rendement de 80%. (Schéma IV.1).

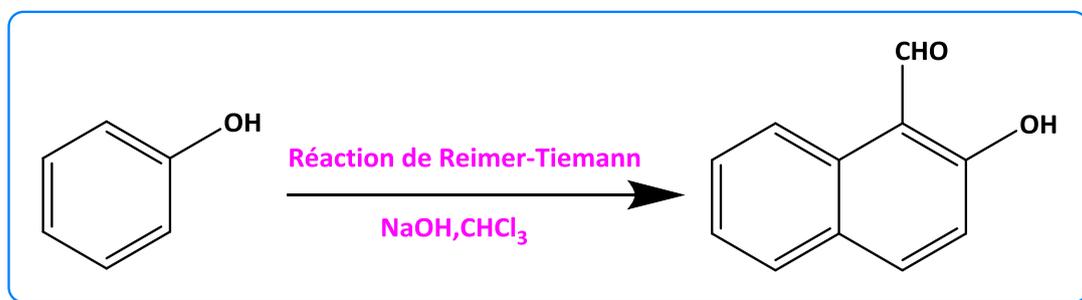


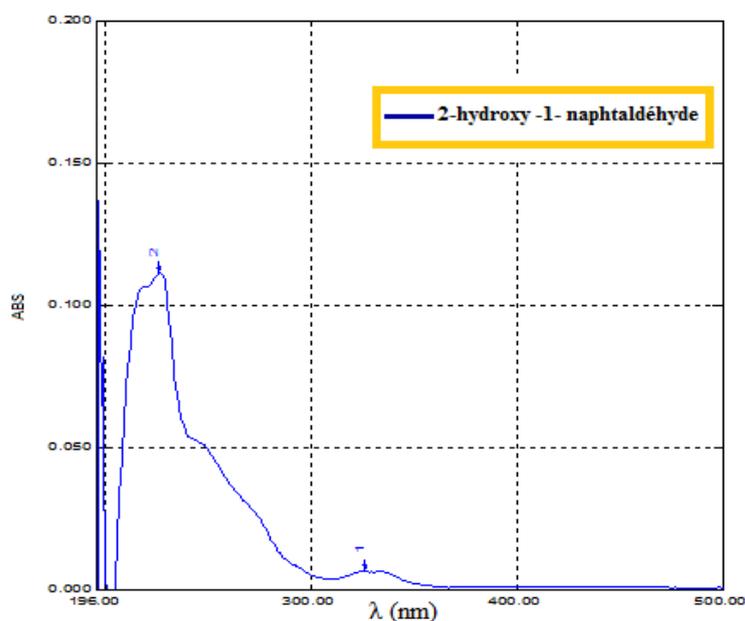
Schéma.IV.1 : synthèse de 2-hydroxy-1- naphaldéhyde.

L'analyse CCM révèle une seule tâche avec un  $R_f = 0.88$ . Le produit obtenu est sous forme de poudre avec un point de fusion  $T_f = 163 \text{ °C} \pm 2$ . Le point de fusion est confirmé théoriquement avec le logiciel ChemDraw Professional 16.0  $T_{f, \text{théo}} = 165 \text{ °C}$ .

L'identification de la structure de 2-hydroxy -1- naphaldéhyde a été établie grâce aux données spectrales d'UV- Visible et IR.

#### Spectroscopie UV-visible :

Le spectre électronique de notre aldéhyde a été enregistré entre 190 et 800 nm, dans un solvant polaire méthanol. Une bande large est observée à 226 nm dues aux transitions  $\pi - \pi^*$  des doublés liaisons conjuguée et une bande à 326 nm dues aux transitions  $n - \pi^*$  vue à la présence de l'hétéroatome (O).



**Figure. IV.1 :** Spectres UV- Vis de 2-hydroxy -1- naphaldéhyde.

#### Spectroscopie IR :

Le spectre IR enregistré en milieu solide sur pastille de KBr. Il présente des absorptions au voisinage de  $3300\text{-}2938\text{-}2350 \text{ cm}^{-1}$  attribuées aux (O-H, CH, CH (C trigonal)) phénolique, aromatique, aldéhyde. Les autres absorptions à  $1655$  et à  $1200 \text{ cm}^{-1}$  toutes les deux fortes sont assignées respectivement aux C=O et C-O. Comme le montre la figure qui suit :

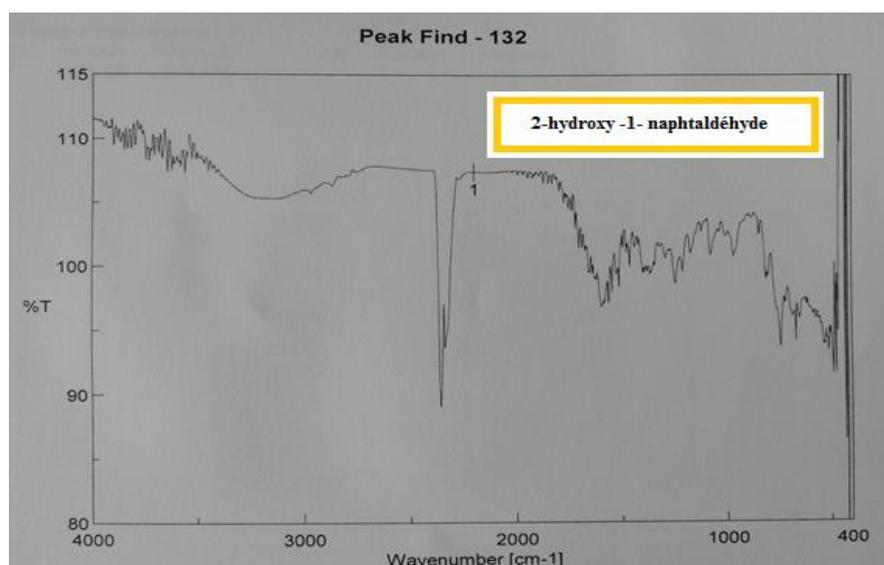


Figure. IV.2 : Spectres IR de 2-hydroxy -1- naphtaldéhyde.

✓ Synthèse des ligands  $L_1$  et  $L_2$  :

Afin d'obtenir les conditions optimales pour la synthèse des bases de schiff par ultrasons, la réaction du 2-hydroxy-1-naphtaldehyde et de l'acide aminé (Schéma.IV.2) a été réalisée dans différents solvants à température ambiante et à reflux pour s'assurer du solvant approprié pour la réaction.

Trois approches synthétiques utilisées dans notre travail pour la synthèse des bases de Schiff  $L_1$  et  $L_2$  (voies **A**, **B** et **C**), Nous avons choisi la voie (**A**) portée dans le chapitre III, car elle nous a donné des rendements satisfaisants. Nous avons respecté les mêmes étapes décrites dans la littérature [1].

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

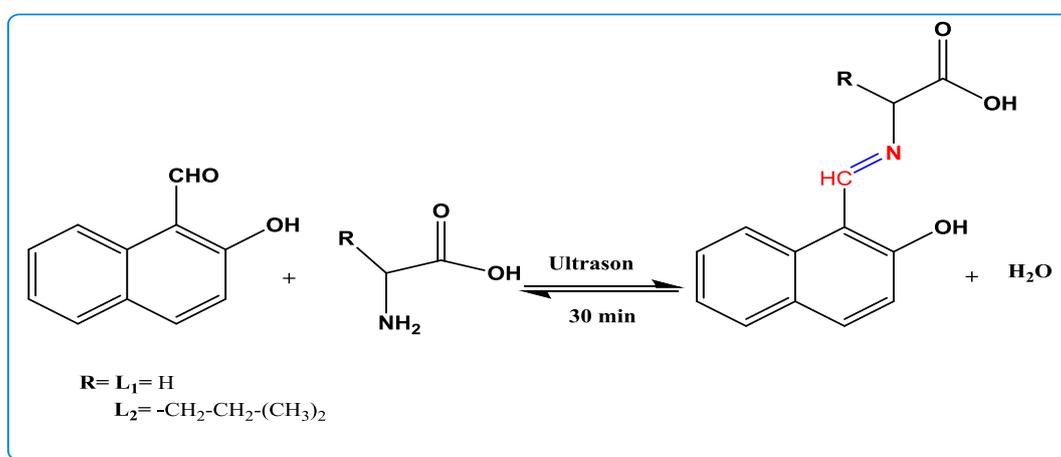
$L_1$ = Acide (E) -2 - ((2-hydroxynaphtaldéhyde) amino) acétique.

$L_2$ = Acide (E) -2 - ((2-hydroxynaphtaldéhyde) amino) -4-méthylpentanoïque.

Les ligands bases de Schiff  $L_1$  et  $L_2$  sont obtenues par condensation de 2-hydroxy-1-naphtalaldehyde avec un acide aminé (L- Glycine, L- Leucine) dans l'eau en utilisant l'ultrason comme accélérateur à température ambiante.

La première étape dans cette réaction est une attaque nucléophile de l'atome d'azote de l'amine sur le carbonyle de 2-hydroxy-1-naphtalaldehyde ayant pour résultat un composé intermédiaire (carbinolamine) instable, l'élimination de ce dernier conduit à la formation d'une fonction imine ( $C=N$ ) [2].

Le schéma suivant illustre la séquence réactionnelle globale de la formation de Ligand  $L_1$  et  $L_2$ .



**Schéma.IV.2 :** Formation de base de Schiff du 2-hydroxy-1- naphtaldéhyde avec l'acide aminé (L- Glycine, L- Leucine).

Parmi les divers domaines de la chimie verte, l'utilisation d'un milieu aqueux et l'application d'ondes ultrasoniques pour accélérer les taux de réaction sont passionnants [3].

L'ultrason présente de nombreux avantages pour les chimistes :

- ✓ Elle réduit le temps nécessaire pour achever la réaction en activant les molécules réactives.
- ✓ Elle nécessite des conditions de réaction douces.

- ✓ Elle permet d'obtenir des rendements plus élevés et des réactions propres, comme le montrent de nombreux rapports scientifiques [4].

A la fin on obtient des composés qui se présentent sous forme de solide. Après filtration et lavage plusieurs fois avec l'éther diéthylique, 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.

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

### IV.3. Caractérisation des ligands bases de Schiff $L_1$ et $L_2$ :

Les rendements des bases de Schiff synthétisées sont satisfaisantes, de l'ordre de 70% et ils dépendent essentiellement de degré de pureté des réactifs, de la nature du substituant R. en général ces molécules n'ont pas une odeur caractéristique et elles sont des solides.

L'ensemble des caractéristiques physico-chimiques des produits élaborés sont résumés dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1** : Caractéristiques physico-chimique des bases de Schiff élaborées.

Ligands	Rendement (%)	Point de fusion (°C)	Mode de purification
$L_1$	70	167	Lavage à l'éther d'éthylique
$L_2$	65	193	

#### IV.3.1. Chromatographies sur couche mince CCM :

La pureté des produits synthétisés a été vérifiée par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant des plaques en gel de silice.

On a préparé des petites plaques CCM sur lesquelles on a déposé des taches des produits obtenus et celles des produits de départ (réactifs). On a utilisé comme phase mobile

le chloroforme, Les spots sont détectés à la lumière UV par une lampe 250 nm 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.

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.IV.3 :** Identification de  $L_1$  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.

Les produits finaux sont caractérisés par les rapports frontaux suivants :

**Tableaux IV.2 :** Rapport frontal des bases de Schiff.

Molécule	$R_f$ (*)
$L_1$	0.94
$L_2$	0.86

(\*) Eluant : Dichlorométhane.

### IV.3.2. Caractérisations spectroscopiques :

#### IV.3.2.1. Spectre UV-visible :

Les ligands bases de Schiff sont facilement détectables par spectroscopie UV-visible, car ils présentent des bandes d'absorption caractéristiques dont la longueur d'onde varie, selon la structure.

Les spectres électroniques des produits synthétisés ont été enregistrés entre 200 et 500 nm (UV) et entre 500 et 1100 nm (visible).

Les figures (IV.4 et IV.5) représentent les spectres d'absorption d'UV-visible de ligand L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> et des produits de départ dans la solution de méthanol diluent.

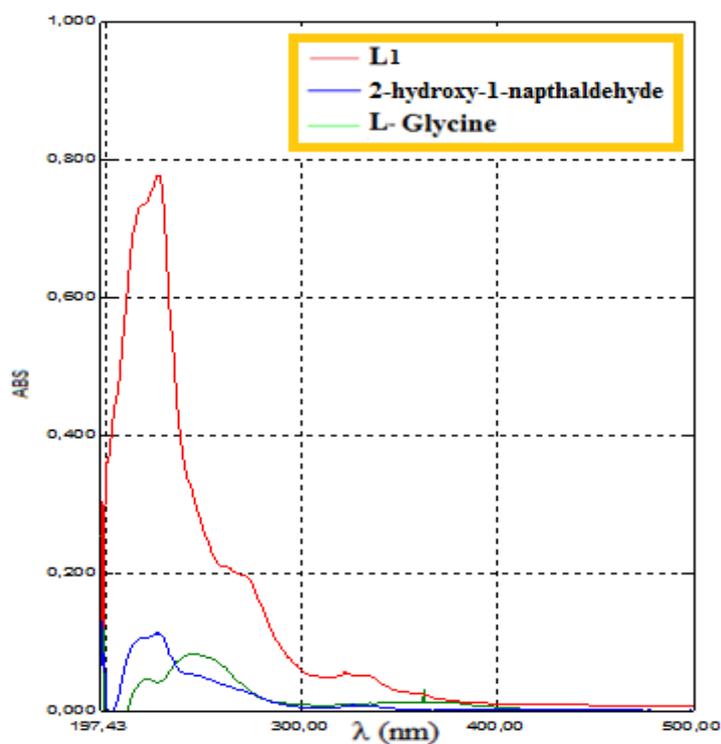
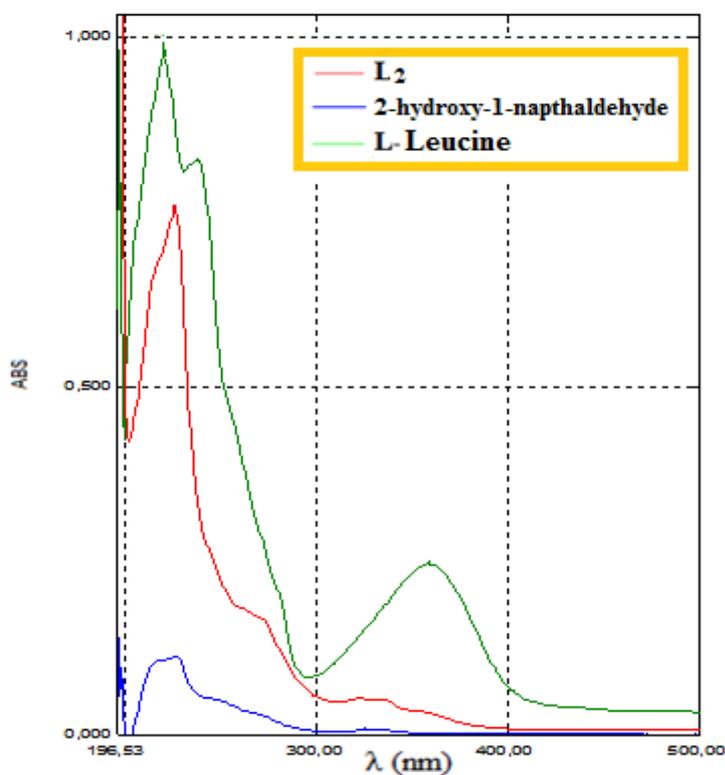


Figure.IV.4 : Spectres UV- Vis des réactifs utilisés et de L<sub>1</sub>



**Figure.IV.5** : Spectres UV- Vis des réactifs utilisés et de L<sub>2</sub>.

Les valeurs des longueurs d'ondes maximales des bandes caractéristiques des spectres UV-Vis des composés étudiés sont regroupées dans le tableau (IV.3).

**Tableau IV.3** : Bandes d'absorption UV-vis caractéristiques des ligands et des produits de départ.

Produits	Bandes d'absorption $\lambda$ max (nm)		
L- Glycine	221.00	245.00	352
L- leucine	221.00	228.00	328
2-hydroxy-1-naphtaldehyde	226.00	326.00	-
L1	227.00	328.00	-
L2	227.00	330.00	-

D'après les spectres et le tableau du bandes d'absorption on constate que :

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

- ✓ Un déplacement bathochrome de bandes caractéristiques des produits synthétisés. Ce qui convient à l'augmentation de la masse moléculaire des produits obtenus et au griffage de nouveaux substituant sur les molécules de départ.
- ✓ L'allure des spectres des produits synthétisés et celles des réactifs sont différentes, ces observations confirment l'obtention des produits différents par rapport aux réactifs.

#### IV.3.2.2. Spectroscopie infrarouge IR :

Les spectres IR des ligands sont utilisés pour la détermination des différents groupements fonctionnels, les échantillons ont été pastillés dans du KBr. L'appareil IR utilisé est de type Perkin Elmer FT-IR est réalisée au niveau du laboratoire de chimie appliquée et Technologie des matériaux de l'université de Oum El Bouaghi.

Les spectres IR des ligands  $L_1$  et  $L_2$  constitué de plusieurs bandes. Chaque bande provient d'élongation ou déformation d'une liaison chimique.

L'analyse de ces spectres montre l'apparition d'une bande large d'intensité grande vers  $3295\text{ cm}^{-1}$  pour  $L_1$ ,  $3400\text{ cm}^{-1}$  pour  $L_2$  elle correspond aux groupements (OH).

Une bande d'intensité forte à  $1650\text{ cm}^{-1}$  est due à l'élongation de la liaison de C=O dans le cas de ligand  $L_1$  et à  $1645\text{ cm}^{-1}$  dans  $L_2$ .

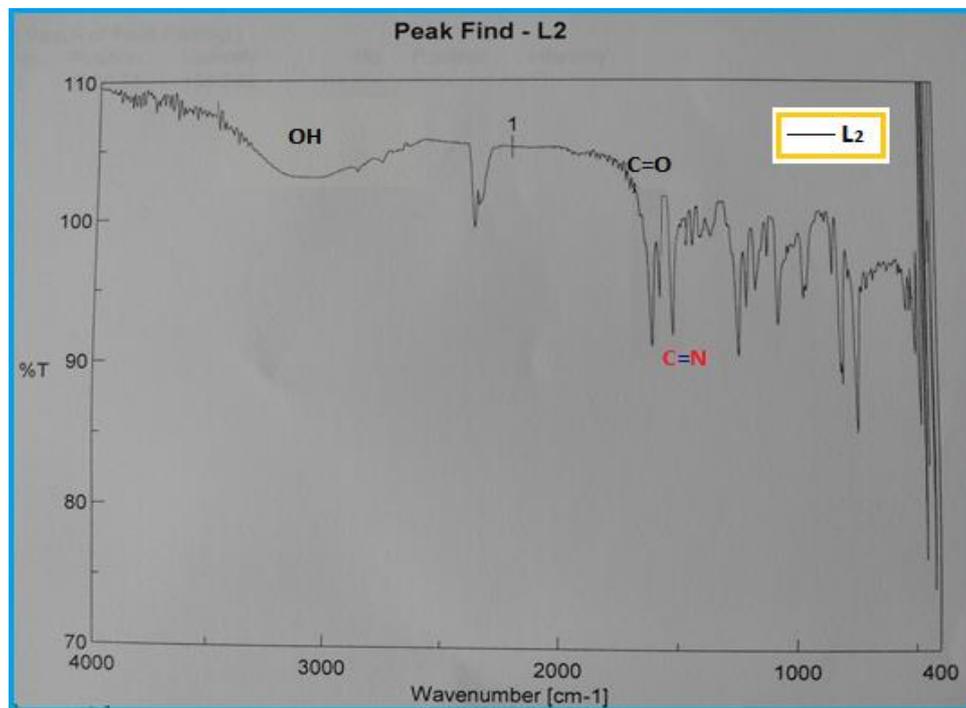
Un pic intense est observé à  $1620\text{ cm}^{-1}$ , il est dû à la vibration d'élongation de la liaison C=N [5] dans le cas de ligand  $L_1$ , et pour  $L_2$   $1558\text{ cm}^{-1}$ .

De faibles bandes apparaissent entre  $3010$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons (C-H) aromatiques [6] et une bande à  $1500\text{ cm}^{-1}$  qui est assignée la fonction C=C aromatique [7] dans ligand  $L_1$  et  $L_2$ .

Un pic d'une intensité moyenne à  $1080\text{ cm}^{-1}$  pour  $L_1$  et  $1050\text{ cm}^{-1}$  pour  $L_2$  correspond au C-O [5], et la bande de vibration d'élongation C-N apparait à  $1230\text{ cm}^{-1}$  dans le cas de ligand  $L_1$ , et pour  $L_2$   $1205\text{ cm}^{-1}$ .

L'apparition d'un pic intense à  $750\text{ cm}^{-1}$  (région empreinte digital) indique la bi substitue du benzène. (4H de cycle), le cas ligand  $L_1$ .

L'apparition d'une nouvelle bande intense caractéristique de fonction imine (C=N) indique la fiabilité de la synthèse des ligands.



**Figure.IV.6** : Spectre IR du composé L<sub>2</sub>.

#### IV.4. Conclusion :

D'après les résultats, on constate que les synthèses effectuées, suivant le mode opératoire décrit dans la littérature, a très bien marché dans les conditions opératoires les rendements enregistrés des produits sont bons. On a fait recours aux moyens et méthodes d'analyses disponibles, qui sont le point de fusion, l'absorbance en longueur d'onde ( $\lambda$ ) et l'IR, afin de confirmer l'identité des produits obtenus.

**Les Références bibliographique :**

- [1]. P. J. Tambade, B. N. Shelke, J. Biol. Chem. Chron, 5(1), 176-180 (2019).
- [2]. R. J. Burt, Leigh, C. J. Pickett, Chem. Soc. Chem. Comm, 940 (1996).
- [3]. Z. Andrade, Carlos. K, Alves. L. M., Current Organic Chemistry, 9 195-218 (2005).
- [4]. Rao. V. K, Reddy. S, Satheesh Krishna. B, Reddi Mohan Naidu. K, Naga Raju. C, Ghosh, S. K, Green Chemistry Letters and Reviews, 3(3), 217223 (2010).
- [5]. B. Shaabani, R. Darbari, Elixir Org. Chem, 55, 12764-12766, (2013).
- [6]. R. M. Silverstein, F, X, Webster. D, J, Kiemle, Identification spectrométrique de composés organiques, De Boeck, (2007).
- [7]. R.S. Bendre, S. K. Tadavi, M. M. Patil, Transition Metal Chemistry, 43.1; 83-89 (2018).



**CHAPITRE V**

**SYNTHESE ET ETUDE EN SOLUTION**

**DES COMPLEXES METAL-BASES DE**

**SCHIFF**

### V.1. Introduction :

Ce chapitre est destiné à présenter le travail de synthèse des complexes des métaux de transition d'un ligand base de Schiff puis nous nous intéressons de la stœchiométrie du complexe par la méthode de Job (méthode de variation contenu). Et nous finirons par la caractérisation physico-chimique et caractérisations spectrales « UV-Vis et IR » afin de confirmer quelques propriétés des produits obtenus.

### V.2. Etude en solution des complexes métal-base de Schiff :

Nous avons procédé pour la caractérisation et la confirmation de la formation des complexes organométalliques à deux approches:

- ✓ Etude à l'état solide.
- ✓ Etude en solution.

Cette dernière comprend la mise en évidence de la formation du complexe métal-base de Schiff et la détermination de sa stœchiométrie.

#### V.2.1. Mise en évidence de la formation des complexes métal-base de Schiff:

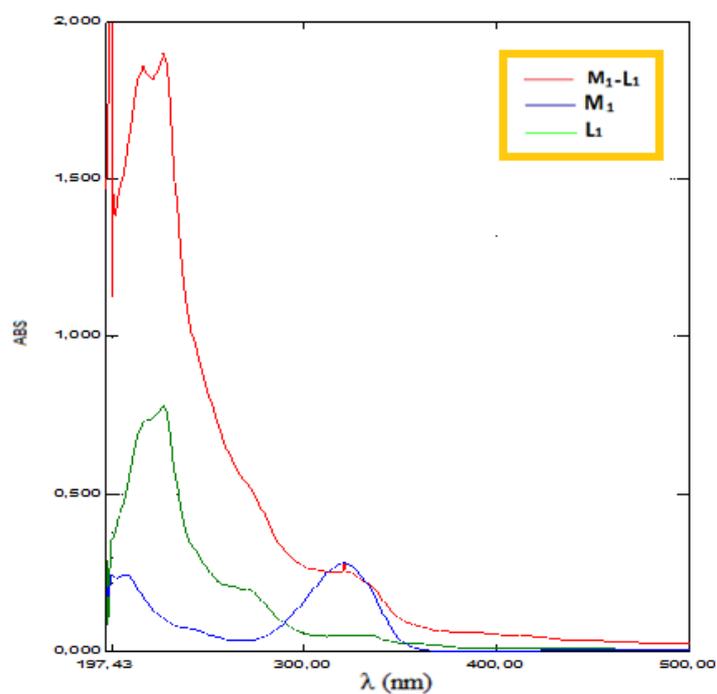
Nous avons suivi la complexation en solution par spectroscopie UV-visible, à température ambiante. On désigne par  $L_1$ ,  $L_2$  les bases de Schiff et les complexes correspondant seront désignés respectivement par  $M_1-L_1$ ,  $M_2-L_1$ ,  $M_1-L_2$ ,  $M_2-L_2$  (Mn (II) ( $M_1$ ), Fe (II) ( $M_2$ )).

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

Les figures V.1, V.2, V.3 et V.4 représentent les spectres d'absorptions des solutions des ligands, des métaux et de leurs complexes, dans le tableau suivant nous relevons les longueurs d'ondes maximales d'absorption :

Tableau .V.1 : Résultats des longueurs d'ondes maximales

Produits	$\lambda$ max (nm)			
$L_1$	227	328	-	-
$L_2$	227	330	-	-
$M_1$	207.00	321.00	-	-
$M_2$	201.00	319.00	-	-
$M_1-L_1$	216.00	227.00	321.00	-
$M_1-L_2$	215.00	229.00	324.00	398.00
$M_2-L_1$	269.00	230	324	-
$M_2-L_2$	202.00	226.00	320.00	-

Figure. V.1 : Mise en évidence de la formation du complexe  $M_1-L_1$ .

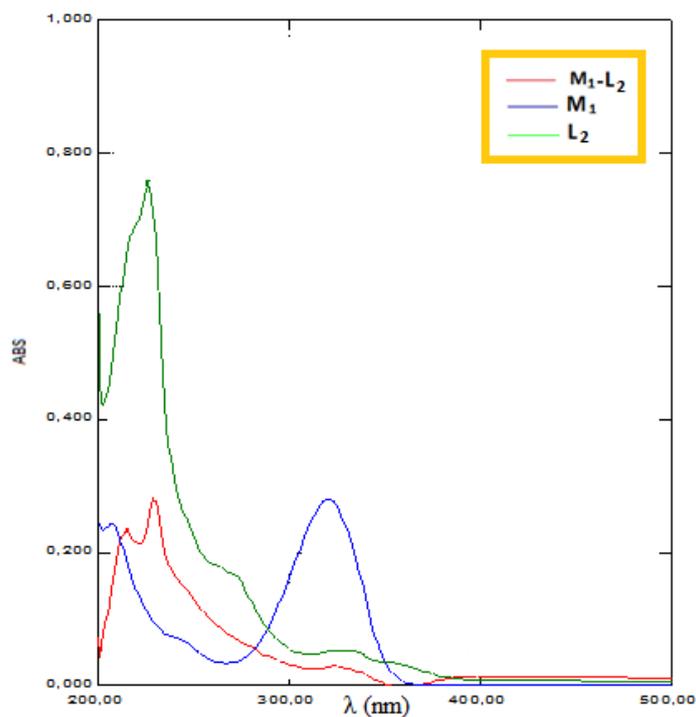


Figure. V.2 : Mise en évidence de la formation du complexe M<sub>1</sub>-L<sub>2</sub>.

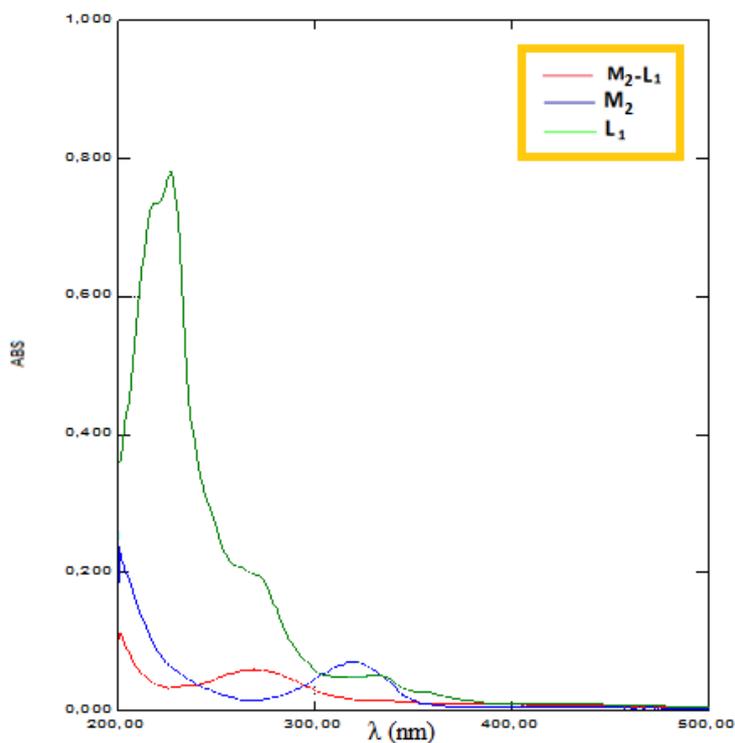
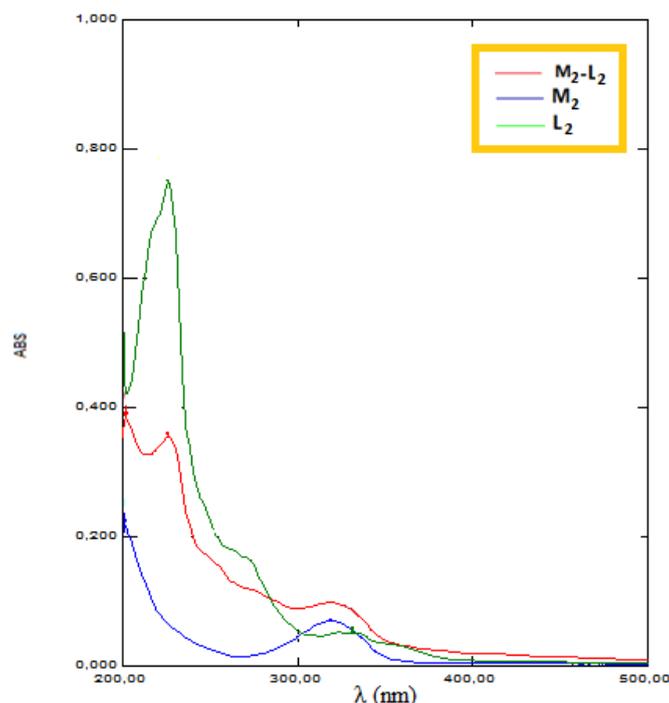


Figure. V.3 : Mise en évidence de la formation du complexe M<sub>2</sub>-L<sub>1</sub>



**Figure. V.4 :** Mise en évidence de la formation du complexe  $M_2-L_2$ .

En effet, et comme le montrent les spectres d'absorption, les molécules donneur et accepteur donnent chacune des bandes d'absorption différentes pour les formes libres et complexées.

Une comparaison des valeurs des longueurs d'ondes des ligands avec leurs complexes a clairement montré que les bandes d'absorption sont déplacées vers des énergies plus faibles après la complexation donc un décalage bathochrome des deux bandes  $\pi-\pi^*$  et  $n-\pi^*$  qui sont observées dans le ligand, accompagné par l'apparition des points isobestiques pour les 4 complexes indiquent la formation d'une nouvelle espèce.

D'autres bandes, sous forme d'épaulements, sont observées dans les spectres des complexes aux environs de 480 à 500 nm. Elles sont dues aux transitions  $d \rightarrow \pi$ . Ces remarques corroborent de manière significative à la formation de liaisons de coordination entre le métal et le ligand pour tous les complexes.

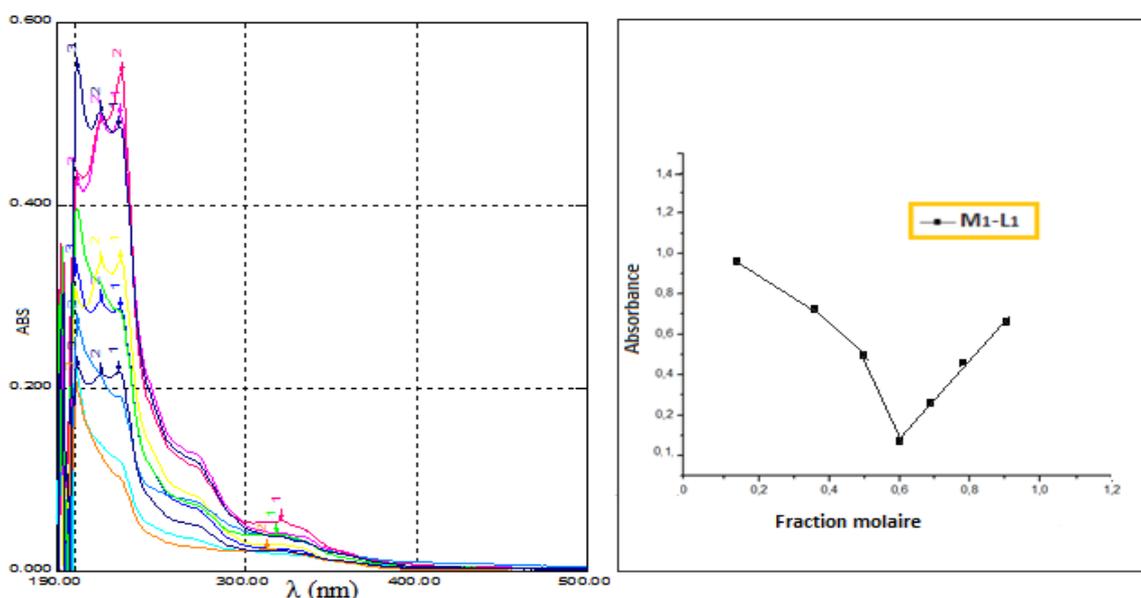
**V.2.2. Détermination de la stœchiométrie du complexe métal-base de Schiff :****➤ Méthode des variations continues (méthode de Job) [1] :**

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 10 solutions filles, à partir des deux solutions mères  $10^{-5}$  M préalablement préparées de  $L_1$  et de  $M_1$ , en différentes proportions pour atteindre le volume final constant de 5 ml.

On a passé les solutions à ultrasons quelques minutes 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  $M_1-L_1$** 

**Figure .V.5 :** Détermination de la stœchiométrie de complexe  $M_1-L_1$

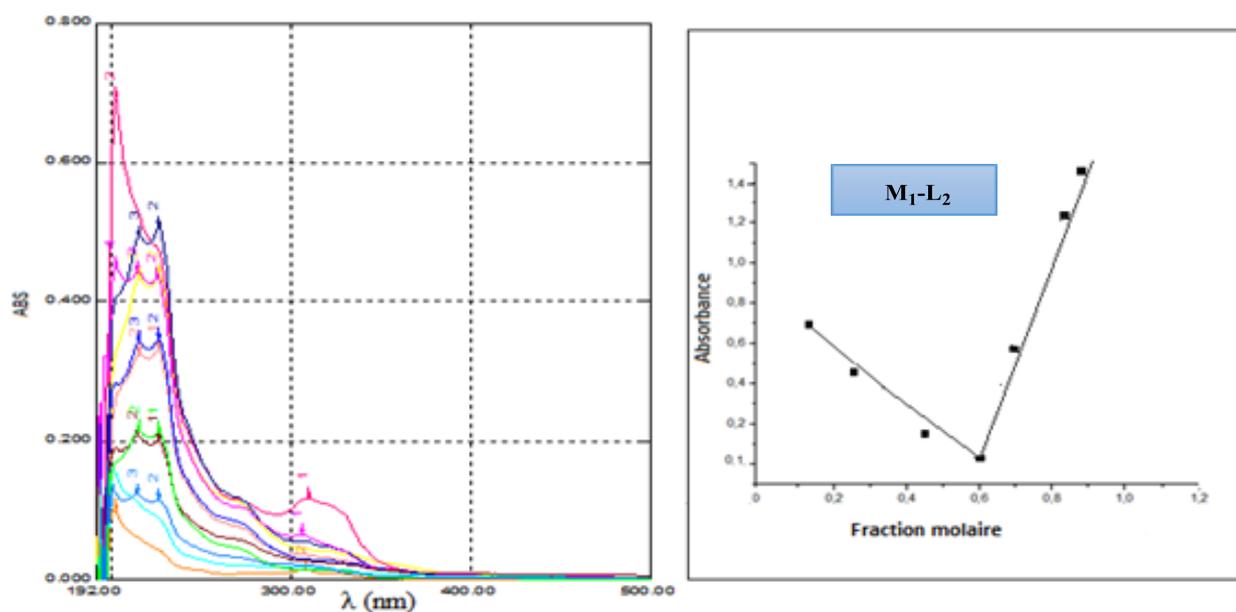
➤ Complexe  $M_1-L_2$ 

Figure .V.6 : Détermination de la stœchiométrie de complexe  $M_1-L_2$

Les résultats expérimentaux obtenus montrent un point d'inflexion correspondant à l'absorbance minimale, comme indiqué sur la figure V.5 et V.6, donc la courbe  $A = f(V_M/V_L)$  présente une rupture de pente à l'abscisse  $V_M/V_L = 0.6$ , ce qui signifie que le complexe métal-base de Schiff formé a une stœchiométrie 1:2.

### V.3. Etude a l'état solide des complexes métal-base de Schiff :

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

#### V.3.1. Synthèse du complexe :

Les ligands précédemment synthétisé ont été transformé en complexe métallique par action du sel métallique ( $FeCl_2$ ,  $MnCl_2$ ). La réaction, après 45 min à température ambiante, a donné lieu à un produit là où le rapport (Métal-Ligand) était 1 :2. Celui-ci a été récupéré par filtration, lavé plusieurs fois avec le méthanol et l'éther diéthylique et enfin séché sous vide. Le rendement presque quantitatif et compris entre 70-80 %.

Tous les complexes synthétisés sont solides (de couleur orange-brun pour le manganèse et verte pour le fer) et stables à l'air et à température ambiante.

### V.3.2. Caractérisation des complexes métal-base de Schiff :

#### V.3.2.1. Chromatographie sur couche mince (CCM) :

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

**Tableau .V.2 :** Valeurs des  $R_f$  des complexes préparés.

Composé	$R_f$ (*)
$M_1-L_1$	0.75
$M_2-L_1$	0.94
$M_1-L_2$	0.96
$M_2-L_1$	0.91

(\*) Eluant : Dichlorométhane.

La pureté des complexes obtenus a été confirmée par CCM par l'apparition d'une seule tache.

#### V.3.2.2. Point de fusion (Pf) :

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

Le point de fusion des complexes métal-base de Schiff est mesuré à l'aide d'un appareil électro thermal d'un appareil de type BÜCHI. Le tableau V.3. regroupe les différentes valeurs mesurées.

**Tableau. V.3 :** Résultats des points de fusion des ligands et des complexes préparés.

Composé	$L_1$	$L_2$	$M_1-L_1$	$M_2-L_1$	$M_1-L_2$	$M_2-L_2$
Pf (°C)	167	193	328	240	317	237

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

Il est à noter que les températures de fusion des complexes dépassent celle du produit de départ, ce qui confirme la stabilité des structures de nos complexes.

### V.3.2.3. Spectroscopie d'absorption infra-rouge des complexes :

Les spectres infrarouges des complexes des métaux de transition ( $M_1-L_1$ ,  $M_1-L_2$ ) ont été enregistrés dans le domaine  $400-4000\text{cm}^{-1}$ .

En comparaison avec le spectre du ligand; Les spectres IR des complexes montre la disparition de la bande (OH) à  $3200-3400\text{ cm}^{-1}$  dans les complexes étudiés ce qui nous confirme la participation de la fonction (OH) à la coordination par l'oxygène après déprotonation à l'ion métallique [3].

Le déplacement des valeurs des bandes de  $C=N$  ( $1550\text{ cm}^{-1}$ ,  $1508\text{ cm}^{-1}$ ) pour les complexes  $M_1-L_1$ ,  $M_1-L_2$  respectivement d'une moyenne de ( $50\text{ cm}^{-1}$ ) est due à la participation du doublet libre de l'azote à la complexation avec le métal ce qui confirme la formation des complexes.

L'apparition d'une part des absorptions intenses à  $3000\text{ cm}^{-1}$ ,  $2885\text{ cm}^{-1}$  et  $1045\text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement au groupement  $=CH_{Ar}$ ,  $CH_3$  et à l'élongation du groupement C-O et d'autre part par une absorption intense à  $1630\text{ cm}^{-1}$  attribuées au groupement C=O.

En outre, de nouvelles bandes apparaissent dans l'intervalle  $500$  à  $849\text{cm}^{-1}$  dans les spectres des complexes métalliques qui sont attribués aux bandes de vibrations (M-N) et (M-O), ce qui confirme la coordination du Mn (II) et Fe (II) avec le ligand [4].

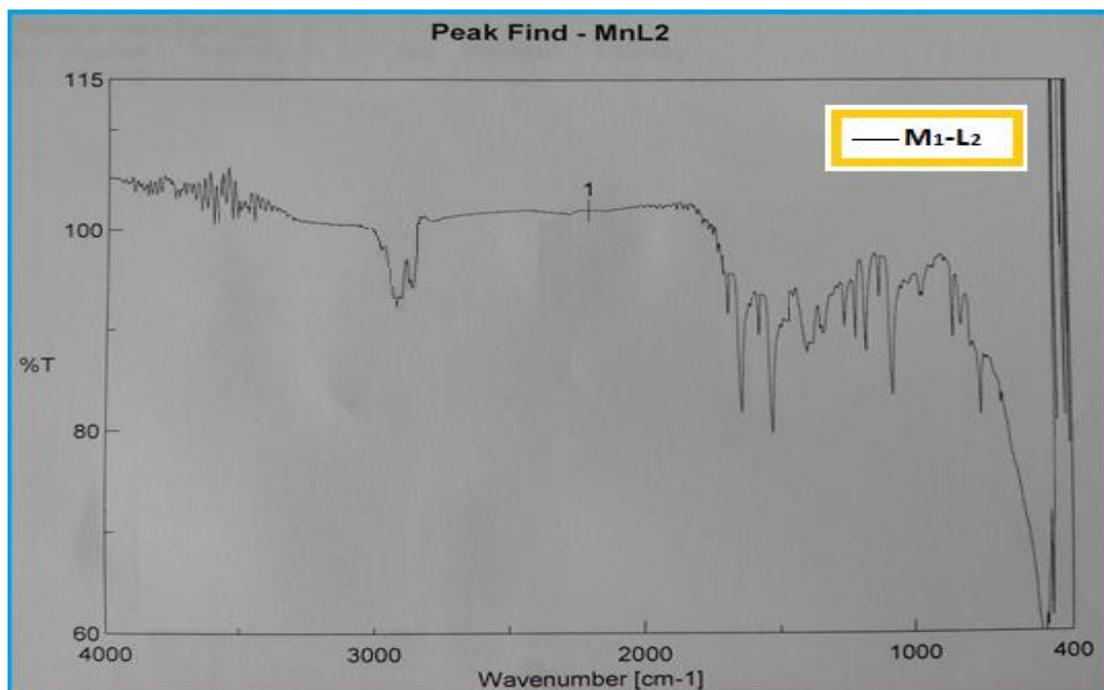


Figure.V.7 : Spectre IR du composé M<sub>1</sub>-L<sub>2</sub>.

#### V.4. Etude de la Solubilité des complexes synthétisés :

Dans le but de caractériser les complexes obtenus par des méthodes physiques nous avons étudié la solubilité de ces complexes dans différents solvants selon leur disponibilité.

Nous avons testé la solubilité des complexes métal-base de Schiff en utilisant 15 solvants différents. Tous les essais de solubilité sont réalisés dans les conditions suivantes : à froid, avec un excès de solvant.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau. V.4 :** Résultats des tests de solubilités des différents complexes.

Produits Solvants	M <sub>1</sub> -L <sub>1</sub>	M <sub>2</sub> -L <sub>1</sub>	M <sub>2</sub> -L <sub>1</sub>	M <sub>2</sub> -L <sub>2</sub>
Méthanol	S	LS	NS	S
Acétonitrile	LS	S	NS	LS
Ethanol	S	LS	NS	S
Dichlorométhane	LS	LS	NS	LS
Chloroforme	LS	LS	NS	LS
Ether de pétrole	NS	LS	NS	LS
Acétone	LS	NS	NS	LS
Eau	NS	NS	S	S
DMSO	S	PS	NS	S
Acétate d'éthyle	NS	NS	NS	NS
Cyclohexane	NS	NS	NS	LS
Heptane	LS	NS	NS	S
Benzène	LS	LS	S	NS
Toluène	NS	NS	NS	PS
Éther diéthylique	S	S	S	S

S : soluble.

LS : Légèrement soluble.

NS : Non soluble

Nous avons observé que les complexes sont moyennement solubles dans la plupart des solvants organiques à l'exception d'éther diéthylique. Ceci suggère que les liaisons existantes entre le métal et le ligand sont fortes.

**V.5. Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons préparé les complexes métal-base de Schiff 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, nous avons également déterminé la stœchiométrie du complexe  $M_1-L_1$  et  $M_1-L_2$ .

Dans cette partie on a essayé de confirmer la formation des complexes des métaux de transitions et d'après les résultats obtenus on a pu donner une idée sur la participation des sites donneurs des électrons du ligand à la complexation avec les métaux de transition dans les conditions trouvés dans la littérature.

**Les Références bibliographiques :**

- [1]. A. S. Meyer, G. H. Ayres, J. Am. Chem. Soc. 79, 49-53 (1957).
- [2]. G.A. Patani., La Voie, E.J, J. Chem. Rev, 96, 3147-3176 (1996).
- [3]. R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, Identification spectrométrique de composés organiques, De Boeck, (2007).
- [4]. S. K. Tadav, A. A. Yadav, R. S. Bendre, Journal of Molecular Structure, 1152, 223-231 (2018).



**CHAPITRE VI**  
**MESURE DE COEFFICIENT DE**  
**PARTAGE (log P)**

## VI.1. INTRODUCTION

L'hydrosolubilité d'une substance pharmaceutique est l'un des paramètres étudiés lorsqu'il s'agit d'une forme administrée à fin d'améliorer la libération de la substance thérapeutique et d'augmenter sa biodisponibilité.

Pour pouvoir être actifs au niveau des cellules, les complexes métal-bases de Schiff doivent dans un premier temps être véhiculés jusqu'à ces dernières. Cela ne pourra être fait que s'ils possèdent une hydrosolubilité suffisante.

Cependant, avant d'entamer une évaluation approfondie de l'activité biologique il est intéressant d'estimer et de mesurer la lipophilie de ces molécules.

La lipophilie peut se comprendre comme étant une mesure de la tendance relative d'un soluté à préférer un environnement non aqueux à un environnement aqueux. De ce fait elle joue un rôle important dans le comportement biologique et physico-chimique de nombreuses molécules organiques [1].

Nous décrivons dans ce chapitre l'ensemble des résultats et discussion des travaux de mesure de l'hydrosolubilité des ligands ( $L_1$ ,  $L_2$ ) de synthèse choisie et de ses complexes préparés.

## VI. 2. Détermination du coefficient de partage Octanol/eau (logP) :

Le transport, le passage à travers les membranes, la bioaccumulation ou encore l'activité pharmacologique d'une molécule peuvent être conditionnés par son partage entre une phase lipidique et une phase aqueuse, c'est-à-dire son caractère hydrophile. Celui-ci peut être quantifié par le coefficient de partage Octanol-eau (qui reproduit de manière simplifiée la structure des lipides biologiques), noté logP, qui mesure la solubilité différentielle d'un soluté dans ces deux solvants non miscibles [2].

Le Log P est égal au logarithme du rapport des concentrations de la substance étudiée dans l'octanol et dans l'eau.

$$\text{Log P} = \text{Log} (C_{\text{oct}} / C_{\text{eau}})$$

Cette valeur permet d'appréhender le caractère hydrophile ou hydrophobe (lipophile) d'une molécule. En effet, si le Log P est positif, cela exprime le fait que la molécule considérée est bien plus soluble dans l'octanol que dans l'eau, ce qui reflète son caractère lipophile, et inversement. Un Log P nul signifie que la molécule se répartit de manière égale entre les deux phases ( $C_{\text{oct}} = C_{\text{eau}}$ ).

$C_{\text{oct}} > C_{\text{eau}} \rightarrow P > 1 \rightarrow \text{Log P} > 0$ : Le soluté est dit lipophile (hydrophobe).  
 $C_{\text{oct}} < C_{\text{eau}} \rightarrow P < 1 \rightarrow \text{Log P} < 0$ : Le soluté est dit hydrophile [3].

La lipophilie reflète la balance entre deux classes d'interactions intermoléculaires: La première est proportionnelle à la taille du soluté, et la seconde est associée aux groupes fonctionnels. Ainsi, la lipophilie peut être décomposée en deux contributions principales [4].

### Lipophilie = Hydrophobie – Polarité

Comme la détermination expérimentale de log P est souvent délicate, de nombreuses méthodes ont été développées pour prédire ce paramètre.

La méthode de détermination du Log P utilisée dans notre travail est la méthode dite des flacons agités c'est la méthode la plus classique est la plus fiable, la méthode des flacons agités dite " shake-flask ", reste la méthode de choix pour des molécules organiques originales et de ce fait, elle est préconisée comme procédure standard de caractérisation par l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economiques) [5].

Cette méthode consiste à mélanger une quantité connue de soluté dans un volume connu d'octanol et d'eau, puis de mesurer la distribution du soluté dans chaque solvant. La méthode la plus courante pour mesurer cette distribution est la spectroscopie UV/Visible qui se base sur la mesure de l'absorbance. La variation de l'absorbance est due à la répartition de soluté entre les deux phases aqueuse et organique selon la loi de B er-Lambert :

$$A = \epsilon \cdot C \cdot L$$

**C**: La concentration en ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ).

**L**: Le trajet optique en (cm).

**$\epsilon$**  : Le coefficient d'absorbance (d'extension) molaire en ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

En supposons que le coefficient d'extinction molaire dans l'eau et dans l'octanol sont peu différents, nous pouvons donc définir P comme le rapport des absorbances [6].

$$P = \frac{C_{\text{oct}}}{C_{\text{eau}}} = \frac{A_{\text{oct}}/\epsilon' l}{A_{\text{eau}}/\epsilon'' l} = \frac{A_{\text{oct}}}{A_{\text{eau}}}$$

$C_{\text{oct}}$  : La concentration de substance dans l'octanol.

$C_{\text{eau}}$  : La concentration de substance dans l'eau.

$A_{\text{oct}}$  : Absorbance de la substance dans l'octanol.

$A_{\text{eau}}$  : Absorbance de la substance dans l'eau.

Le degré d'hydrosolubilité est exprimé par  $K = \text{Log } P$  qui représente le coefficient de partage, appelé aussi facteur de Hansch.

### VI.3. Mesure de l'hydrosolubilité des ligands ( $L_1$ , $L_2$ ) et de leurs complexes organométalliques :

L'hydrosolubilité des ligands ( $L_1$ ,  $L_2$ ) et de leurs complexes organométalliques synthétisés est un facteur important en ce qui concerne leur efficacité en tant qu'antibactériens.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à la méthode empirique par agitation en flacon pour mesurer l'hydrosolubilité.

Cette méthode consiste à mélanger une quantité connue de soluté dans un volume connu d'octanol et d'eau, puis de mesurer la distribution du soluté dans chaque solvant. La méthode la plus courante pour mesurer cette distribution est la spectroscopie UV-Visible.

Les figures suivantes montrent les spectres UV-Vis du ligand  $L_1$  et leur complexe organométallique  $M_2-L_1$  dans l'octanol et dans l'eau.

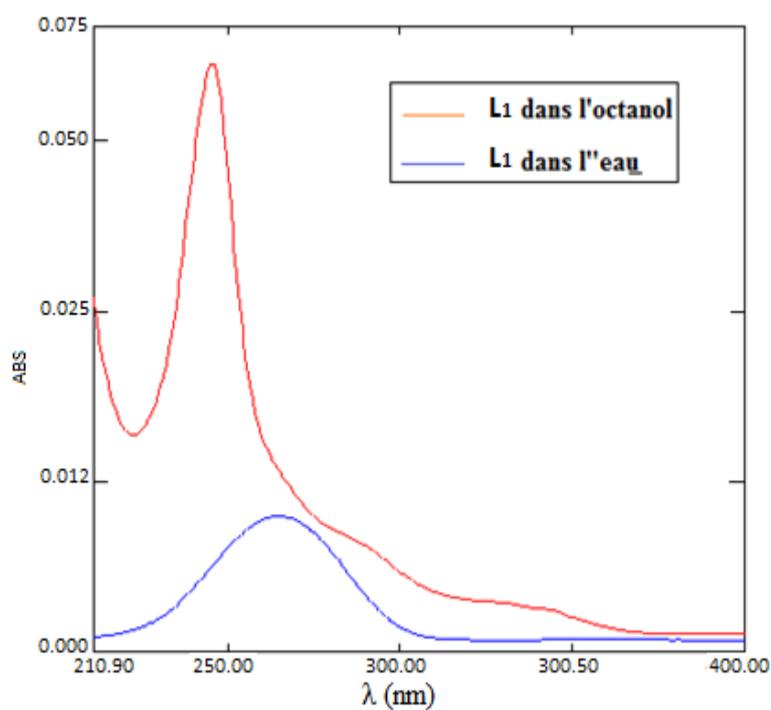


Figure VI.1: Spectres UV-Vis de la  $L_1$  dans l'eau et dans l'octanol.

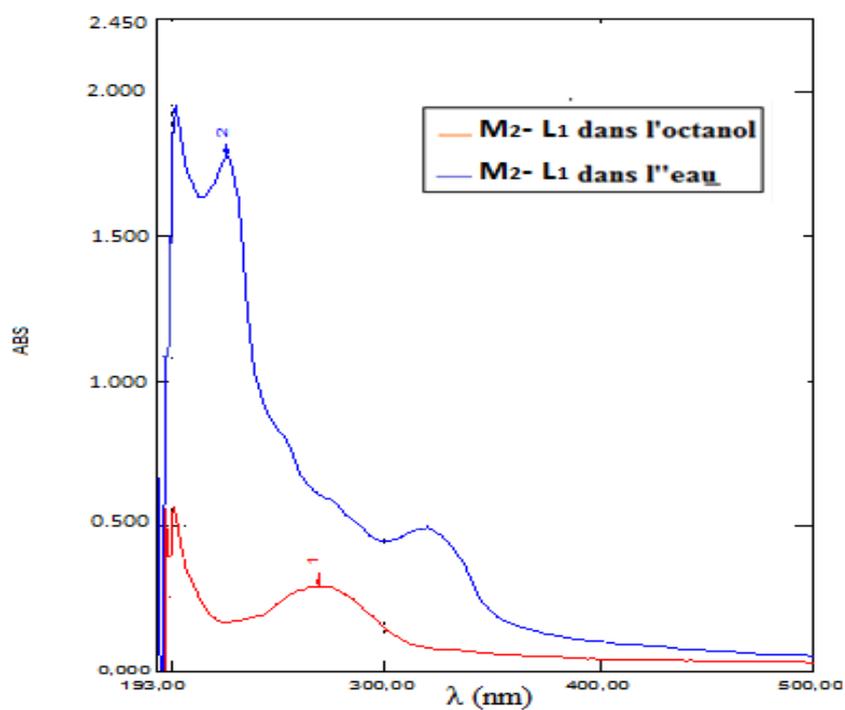


Figure VI.2 : Spectres UV-Vis du complexe  $M_2-L_1$  dans l'eau et dans l'octanol.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les deux tableaux suivants :

**Tableau VI.1** : Résultats des mesures de l'hydrosolubilité des ligands.

Composé	LogP <sub>théo</sub>	Log P <sub>exp</sub>
L <sub>1</sub>	2.110	1.948
L <sub>2</sub>	3,840	3.460

**Tableau VI.2** : Résultats des mesures de l'hydrosolubilité des complexes.

Composé	p	Log P <sub>exp</sub>
M <sub>1</sub> -L <sub>1</sub>	5.263	0.721
M <sub>1</sub> -L <sub>2</sub>	0.507	-0.294
M <sub>2</sub> -L <sub>1</sub>	0.178	-0.749
M <sub>2</sub> -L <sub>2</sub>	0.522	-0.282

Les résultats figurant dans le tableau montrent que les ligands L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub> ont un Log p > 0 donc ils sont liposolubles.

D'après les mesures de Log p des complexes métal-base de schiff on constate que la complexation améliore d'une façon remarquable l'hydrosolubilité des ligands L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub> par diminution en faveur de l'octanol.

Dans le cas de Complexe M<sub>2</sub>-L<sub>2</sub>, on observe une nette diminution du coefficient de partage de 3.460 à -0.282 en faveur de l'octanol, c'est-à-dire que l'hydrosolubilité de L<sub>2</sub> est améliorée d'une manière significative.

De même pour les complexes M<sub>1</sub>-L<sub>2</sub> et M<sub>2</sub>-L<sub>1</sub> l'hydrosolubilité a augmentée par rapport aux ligands libres (L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub>).

Pour le complexe M<sub>1</sub>-L<sub>1</sub> on observe une faible variation de la valeur de coefficient de partage.

## VI. 4. CONCLUSION

- ✓ Cette étude nous permettra préalablement de faire le choix des molécules qui peuvent être biologiquement actives.
- ✓ La formation des complexes organométalliques a permis d'améliorer nettement l'hydrosolubilité des ligands  $L_1$  et  $L_2$ .

**Les références bibliographiques :**

- [1]. W. Renxiao, G. Ying, and L. Luhua, *J. Chem, Inf Compta. Sci* 37 615-621 (1997).
- [2]. P.J. Taylor, *Hydrophobic Properties of Drugs*. In *Quantitative Drug Design*. Vol. 4 (Ramsden, C.A, ed), Pergamon Press, Oxford (UK), 241-294 (1990).
- [3]. A. Carpy, *Importance de la lipophilie en modélisation moléculaire*. *Analysis magazine*, 18-21 (1999).
- [4]. F. A. Carrupt, B. Testa, P. Gaillard, *Computational Approaches to Lipophilicity: Methods and Applications*. In *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 11 WileyVCH, New York (NY), 241-315 (1997).
- [5]. Y. Souny, *Université Joseph Fourier*, (2006).
- [6]. M. Abdaoui., *Thèse de Doctorat, Université D'Annaba*, (1997).

## **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.

Au terme de ce travail, nous pensons avoir contribué à réaliser la condensation du 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde avec un acide aminé en présence de l'hydroxyde de potassium comme catalyseur ce qui nous a donné des dérivés :

- ✓ Acide (E)-2-((2-hydroxynaphtaldéhyde) amino) acétique ( $L_1$ ).
- ✓ Acide (E)-2-((2-hydroxynaphtaldéhyde) amino)-4-méthylpentanoïque ( $L_2$ ).

Les ligands ont été isolés à l'état de poudre afin qu'ils soient caractérisés par les méthodes analytiques et les méthodes spectroscopiques, en l'occurrence l'infrarouge, l'UV-Visible.

De là, de nouveaux complexes de Mn(II) et de Fe(II) avec les ligands  $L_1$  et  $L_2$  ont été synthétisés. 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.

- ✚ L'étude par spectroscopie infrarouge a révélé pour les spectres des ligands l'apparition des vibrations de valence des groupements caractéristiques essentiellement celle de l'azométhine (C=N) montre la fiabilité de la synthèse d'une part, et d'autre part pour la coordination du ligand avec les métaux cette étude s'est faite en comparant les spectres des complexes à ceux du ligand correspondant. Pour tous les complexes il y a un déplacement des pics C-O et C-N, vers les basses énergies qui nous permet de dire que la coordination est effectuée par les atomes d'azote et d'oxygène.
- ✚ La mise en évidence de la formation des complexes organométalliques en solution entre les bases de Schiff ( $L_1$ ,  $L_2$ ) et les métaux ( $M_1$ ,  $M_2$ ) est confirmée par le changement de l'allure des spectres et l'apparition des points isobestiques.
- ✚ 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

## Conclusion générale

---

- ✚ Les résultats des mesures de l'hydrosolubilité des ligands ( $L_1$ ,  $L_2$ ) et de leurs complexes montrent une amélioration de l'hydrosolubilité des ligands d'une façon remarquable ce qui nous conforte pour l'activité biologique de ses molécules.

En conclusion de ce qu'on a trouvé comme résultats dans ce modeste travail, et d'après les résultats initiales de infra rouge et UV-Vis, on peut dire qu'il y a une formation des complexes des métaux de transition et cela apparait clairement dans le résultat donné par UV-Vis et la délocalisation des bandes d'absorptions des complexes par rapport aux ligand. Même remarque a été trouvé pour l'infra-rouge, et ici ce qui est plus important les nouvelles bandes M-O et M-N qui nous confirme la complexation du métal (Mn (II), Fe (II) avec les sites donneurs de notre ligand.

Bien que cette étude ait montré la formation des complexes entre les bases de Schiff ( $L_1$ ,  $L_2$ ) et les métaux ( $M_1$ ,  $M_2$ ), néanmoins des études supplémentaires sont, bien entendu, nécessaires pour confirmer la complexation de ces molécules.

### 👉 Perspectives

Quant aux perspectives de ce travail, elles peuvent s'articuler autour des points suivants :

- ✓ Il serait intéressant de mener une étude plus approfondie avec d'autres techniques d'analyse physicochimique afin de confirmer notre étude notamment les mesures magnétiques, la Résonance magnétique nucléaire (RMN) de  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , l'analyse élémentaire, l'analyse gravimétrique et DRX.
- ✓ Il serait intéressant aussi de tester nos composés en les soumettant à des tests sur un certain nombre de cibles biologiques contre des souches bactériennes et évaluer l'activité antifongique et anticancéreuse.

## Résumé

Les études réalisées dans ce travail ont pour objectif la synthèse, l'étude spectrales, l'étude du mode de coordination vis-à-vis du Mn (II) et du Fe (II) d'une base de Schiff. Ces complexes ont été isolés à l'état solide et leurs modes de coordination, discutés à la lumière des résultats analytiques obtenus et de ceux de la littérature qui s'y rapportent.

Les structures des produits synthétisés ont été identifiées par les méthodes physico chimiques IR, UV-Visible, point de fusion et CCM donc la réalisation du présent travail nous a permis de maîtriser quelques techniques de synthèse et l'exploitation des spectres des différentes techniques utilisés .

La méthode Job a permis de trouver la stœchiométrie des complexe ( $M_1-L_1$ ,  $M_1-L_2$ ) égale au rapport 1:2entre le ligand et le métal.

Par ailleurs, pour entamer une évaluation approfondie de l'activité biologique nous avons mesuré l'hydrosolubilité de ces molécules.

**Mots clés :** bases de Schiff, complexe organométallique, hydrosolubilité, IR, UV-VIS, Pf, CCM.



## Summary

The studies carried out in this work concerning the synthesis, the structural study, the coordination mode study with respect to Mn (II) and Fe (II) of a Schiff base.

These complexes were isolated in a solid state and their modes from coordination, discussed in the light of the analytical results obtained and of those of the literature which are referred to it.

The structures of the synthesized products were identified by the spectral data IR, UV- Visible and by conductimetry so the realization of the present work allowed us to master the techniques of synthesis and the exploitation of the spectra of the different techniques of spectral analysis.

The Job method allowed to find the stoichiometry of the complexes ( $M_1-L_1$ ,  $M_1-L_2$ ) equal to the ratio 1:2 between the ligand and the metal.

In addition, to start a thorough evaluation of the biological activity we measured the water solubility of these molecules.

**Keywords :** Schiff bases, organometallic complex, hydrosolubility, IR, UV-VIS, Pf, CCM.



## ملخص

الدراسات التي اجريت في هذا العمل تتعلق بالمعقدات او الدراسة الهيكلية، هذه الاخيرة خصصناها لدراسة وضع التنسيق فيما يتعلق بالمغنيزيوم والحديد مع جدر لقاعدة شيف.

تم عزل هذه المجمعات في الحالة الصلبة ونوقشت طرق تنسيقها في ضوء النتائج التحليلية ذات صلة التي تم الحصول عليها نظريا.

تم تحديد هياكل المنتجات المركبة بفضل البيانات الطيفية مثل الاشعة تحت الحمراء، الاشعة فوق البنفسجية، نقطة الانصهار وكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة. لذلك سمح لنا تحقيق العمل الحالي بإتقان طرق التركيب او التكوين وكيفية تحليل الاطياف المختلفة لهذه التقنيات.

سمحت لنا طريقة Job من معرفة حساب العناصر المتفاعلة للمجمعات ( $M_1L_2$  و  $M_1-L_1$ ) والتي تساوي 2 : 1 بين قاعدة شيف والمعدن.

بالاضافة الى ذلك، لبدا تقييم متعمق للنشاط البيولوجي، قمنا بقياس قابلية الذوبان في الماء لهذه الجزيئات.

## الكلمات المفتاحية

قاعدة شيف، مجمع عضوي معدني، الذوبان في الماء، الاشعة تحت الحمراء، الاشعة فوق البنفسجية، نقطة الانصهار، وكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة.