

REBUBLIQUE ALGER I ENN E DEM OCRATIQUE ET POPULAIR E  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ZIANE ACHOUR – DJELFA



FACULTE DE SCIENCE ET DE LA TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT SCIENCE DE LA MATIERE

Laboratoire Science de la nature et de la vie

MEMOIRE

*En vue de l'obtention du*

**DIPLOME DE MASTER**

Option : Chimie Académique

**Thème**

**Etude Spectrale de La Complexation  
du Cuivre avec des Ligands  
Synthétisés**

**Présenté par : KERFAOUI Siham**

*Soutenu le 28/11/2015 devant le jury composé de :*

<b>Président</b>	Mr RAHMANI Salah	MC	Université de Djelfa
<b>Examineurs</b>	Mr BELKHEIRI Nadj	MC	Université de Djelfa
	Mr KHAMIS Kussay	MC	Université de Djelfa

*Année universitaire : 2015-2016*

# *Remerciements*

Grâce à Dieu ce mémoire a été réalisé, Dieu merci pour le courage et la volonté sans lesquelles mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour .

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de faculté science de la nature et de la vie de l'Université ZIAN Achour Djelfa. Il a été dirigé par **Dr BELKHEIRI Nadji**, Professeur à l'université de Djelfa à qui, Je le remercie sincèrement. pour sa disponibilité, son soutien, ses conseils et ses grandes qualités humaines.

Mes vifs remerciements s'adressent à **Monsieur LAHRACH.M** doyen de la faculté science de la nature et de la vie, Je le remercie de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche .

Ma gratitude va également à **Monsieur RAHMANI Salah**, Professeur à l'Université de Djelfa , pour avoir accepté de participer à ce jury.

De même je tiens à remercier **Monsieur KHAMIS Kussay** , Professeur à l'Université de Djelfa , pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je remercie chaleureusement les membres du laboratoire de l'institut pour leurs précieux conseils, ainsi que pour les moments amicaux passés en leur compagnie. Je tiens tout particulièrement à remercier Benhamida.A et Guassab.O pour leur aides.

Que mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.



*Dédicaces*

*A mes chers parents*

*A mes chers sœurs et frères*

*A tous mes amis et proches*

*A tous mes collègues*

## Liste des figures

### Chapitre 1

**Figure 1** : Régulation de la production d'espèces réactives de l'oxygène par les systèmes de défenses antioxydants.

**Figure 2** : *Structure du glutathion (GSH).*

**Figure 3** : *Structure de l'acide urique.*

**Figure 4** : *Structure de la vitamine E (ou  $\alpha$ -tocophérol) (T-OH).*

**Figure 5** : *Structure de la vitamine C (Asc).*

**Figure 6** : Réaction générale de la formation d'une base de Schiff.

**Figure 7** : Séquence réactionnel pour la synthèse d'une base de Schiff.

**Figure 8** : Réaction de déshydratation d'une base de Schiff catalysé par un acide.

**Figure 9** : Exemple d'une base de Schiff monodenté.

**Figure 10** : Complexe de Pd à base de Schiff monodenté.

**Figure 11** : Exemples de bases de Schiff bidentés.

**Figure 12** : Exemple de base de Schiff bidenté NO donneurs.

**Figure 13** : Exemple de Base de Schiff tridenté (ONO donneurs).

**Figure 14** : Exemple de base de Schiff tridenté (NON donneurs).

**Figure 15** : Exemple d'une base de Schiff tétradenté (NNOO donneurs).

**Figure 16** : Exemple de base de Schiff tétradenté (NNNO donneurs).

**Figure 17** : Exemple de base de Schiff pentadenté ( $N_2O_3$  donneurs).

**Figure 18** : Exemple de base de Schiff pentadenté ( $N_3O_2$  donneurs).

**Figure 19** : Exemple de base de Schiff hexadenté.

### Chapitre 2 :

**Figure 20** : Représentation des Ligands.

**Figure 21** : Synthèse du ligand L1.

**Figure 22** : Synthèse du ligand L2.

**Figure 23** : Synthèse du ligand L3.

**Figure 24** : Synthèse du complexe CuL1.

**Figure 25** : Synthèse du complexe CuL2.

**Figure 26** : Synthèse du complexe CuL3.

### **Chapitre 3** :

**Figure 27** : Structure du ligand L1.

**Figure 28** : Spectre infrarouge du ligand L1.

**Figure 29** : Structure du ligand L2.

**Figure 30** : Spectre infrarouge du ligand L2.

**Figure 31** : Structure du ligand L3.

**Figure 32** : Spectre infrarouge du ligand L3.

**Figure 33** : Complexe de cuivre CuL1.

**Figure 34** : spectre infrarouge du complexe CuL1.

**Figure 35** : Complexe de cuivre CuL2.

**Figure 36** : Spectre infrarouge du complexe CuL2.

**Figure 37** : Complexe de cuivre CuL3.

**Figure 38** : Spectre infrarouge de complexe CuL3.

## Liste des abréviations

**ADN** : Acide désoxyribonucléique.

**Asc** : Acide ascorbique (vitamine C).

**CAT** : Catalases.

**EAA** : Espèces azotées actives = reactive nitrogen species.

**EOA** : Espèces Oxygénées actives = reactive nitrogen species.

**EOR** : Espèces oxygénées radicalaires.

**ERO** : Espèces réactives oxydantes.

**ESA** : Espèces soufrées actives.

**GSH** : Glutathion sulfhydryl.

**GPX** : Glutathion peroxydase.

**IR** : Infrarouge.

**RONs** : Reactive oxygen and nitrogen species.

**RL** : Radical libre.

**SOD** : Superoxydes dismutases.

**T-OH** :  $\alpha$ -tocophérol ( vitamine E).

## Listes des Tableaux

**Tableau 01 :** Principales caractéristiques du cuivre.

**Tableau 02 :** Propriétés physicochimiques des trois solvants utilisés.

**Tableau 03 :** Fréquences d'absorption infrarouge caractéristiques des réactifs de départ.

**Tableau 04:** Bandes de vibration caractéristiques du ligand L1.

**Tableau 05 :** Bandes de vibration caractéristiques du ligand L2.

**Tableau 06 :** Bandes de vibration caractéristiques du ligand L3.

**Tableau 07:** Bandes de vibration caractéristiques de complexe CuL1.

**Tableau 08 :** Bandes de vibration caractéristiques de complexe CuL2.

**Tableau 09 :** Bandes de vibration caractéristiques de complexe CuL3.

# Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre I : Etude bibliographique.....</b>	<b>8</b>
<b>I.1 Radicaux libres et stress oxydant.....</b>	<b>9</b>
I.1.1. Radicaux libres.....	9
I.1.2. Stress oxydant.....	10
I.1.3. Reaction de fenton.....	10
<b>I.2. Antioxydants.....</b>	<b>11</b>
I.2.1. Définition.....	11
I.2.2. Différents types d'antioxydants.....	12
I.2.2.1. Antioxydants enzymatiques.....	12
I.2.2.2. Antioxydants moléculaires.....	13
<b>I.3. Base de schiff.....</b>	<b>14</b>
I.3.1. Définition.....	14
I.3.2. Synthèse base de schiff.....	15
I.3.3. Classification des ligands bases de schiff .....	16
<b>I.4. Complexes.....</b>	<b>20</b>
I.4.1. Complexe de coordination.....	20
I.4.2. Ligand.....	21
I.4.3. Structure des complexes.....	21
<b>I.5. Complexes bases de schiff contenant les métaux de transitions.....</b>	<b>22</b>
I.5.1. Historique.....	22
I.5.2. Métaux de transitions.....	22
I.5.3. Cuivre.....	22
<b>I.6. Application des ligands à base de Schiff et de leurs complexes     métaux.....</b>	<b>24</b>
<b>Chapitre II : Techniques générales et partie pratique</b>	
<b>II .1. Réactifs et produits utilisés.....</b>	<b>26</b>



<b>II .2. Méthodes d'analyses utilisées.....</b>	<b>27</b>
II .2.1. Spectrophotométrie infrarouge IR.....	27
II .2.1.1.Principe.....	27
II .2.2. Appareillages utilisés et conditions opératoires.....	28
II .2.2.1. Spectroscopie d'absorption infra rouge IR.....	28
<b>II .3. Synthèse des différents ligands et complexes.....</b>	<b>29</b>
II .3.1.Synthèse des ligands.....	29
II .3.1.a. Ligand L1.....	29
II .3.2.b. Ligand L2.....	30
II .3.3.c. Ligand L3.....	31
II .3.2. Synthèse des complexes de cuivre.....	32
II .3.2.a. Synthèse de complexe CuL1.....	32
II .3.2.b. Synthèse du complexe CuL2.....	33
II .3.2.c. Synthèse du complexe CuL3.....	33

## **Chapitre III: résultats et discussions**

<b>III.1.Caractérisation des ligands.....</b>	<b>36</b>
III.1.1.Ligand L1.....	36
III.1.1.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR) .....	36
III .1.2.Ligand L2.....	37
III.1.2.1. Analyse par spectrophotométrie infrarouge (IR) .....	38
III.1.3.Ligand L3.....	39
III.1.3.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR) .....	39
<b>III .2.Caractérisation des complexes de cuivre.....</b>	<b>40</b>
III.2.1.Complexe de cuivre CuL1.....	40
III.2.1.1.Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR) .....	41
III.2.2. Complexe de cuivre CuL2.....	42
III.2.2.1.Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR) .....	42
III.2.3.Complexe de cuivre CuL3.....	43
III.2.3.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR).....	44

## **Conclusion générale**

## **Références bibliographiques**

### **Introduction générale**

La chimie des complexes a fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi elles, celle concernant la complexation des ions métalliques par des molécules organiques, base de Schiff. Ces ligands, peuvent se présenter sous forme de différents types ayant des sites coordinats de nature variée et se définissent comme un ensemble de produits chimiques comportant un ou plusieurs groupements imines. Ils sont largement utilisés en médecine pour le traitement de plusieurs maladies et en industrie dans la lutte contre la corrosion.

Ils peuvent aussi avoir une vaste application dans le domaine du traitement des eaux à cause de leur grande capacité de complexation des métaux de transition notamment dans la récupération des métaux lourds dans les effluents nocifs industriels ou des éléments radioactifs dans les déchets nucléaires.

Le travail du présent mémoire est réalisé dans le laboratoire d'institut science de la nature et la vie. Il est présenté sous forme de trois chapitres:

Le premier chapitre donne un aperçu général sur la chimie de coordination, ainsi que les antioxydants, les bases de Schiff et leurs différents types, la formation des complexes à base de Schiff.

Le deuxième chapitre est consacré essentiellement à la description des différents modes de synthèse d'une série de ligands bases de Schiff et de leurs complexes de cuivre correspondants. Les ligands sont issus de la condensation de l'*o*-vanilline ou le 4-hydroxybenzaldehyde avec l'*o*-phénylènediamine. Cependant, deux voies peuvent être utilisées pour la synthèse des complexes. La première consiste à faire une synthèse étape par étape, le ligand d'abord ensuite le complexe. La deuxième voie est directe, elle nous permet d'obtenir le complexe avec un meilleur rendement.

Dans le troisième chapitre sont présentés les résultats expérimentaux obtenus lors de la synthèse des ligands et des complexes bases de Schiff de Cu(II).

# **Chapitre I :**

# **Étude bibliographique**

## I.1. Radicaux libres et stress oxydant

### I.1.1. Radicaux libres

Un radical libre RL est une entité chimique (atome, molécule, fragment de molécule) capable d'exister sous forme indépendante, contenant au moins un électron libre sur sa couche externe (ou contenant deux électrons de même spin dans une case quantique), ce qui augmente considérablement sa réactivité par nécessité de se combiner avec un autre électron pour atteindre la stabilité selon un phénomène d'oxydation [1,2]. Sa durée de vie est très courte (quelques millisecondes voir quelque nanosecondes) et il est symbolisé par un point qui indique où l'électron libre se situe (Exemple :  $\cdot\text{OH}$ ) [2,3,4].

Les radicaux libres peuvent être formés par trois procédés :

1. Addition d'un électron libre à un non radical ( $\text{NR} + e \rightarrow \text{R}\cdot$ )
2. Perte d'un électron par un non radical ( $\text{NR} - e \rightarrow \text{R}\cdot$ )
3. Scission homolytique d'une liaison covalente ( $\text{A-B} \rightarrow \text{A}\cdot + \text{B}\cdot$ )

La réactivité des RLs dépendra des éléments en présence : si un radical rencontre un autre radical, le produit sera un non radical ( $\text{A}\cdot + \text{B}\cdot \rightarrow \text{AB}$ ). Si un radical rencontre un non radical, un nouveau radical sera formé ( $\text{A}\cdot + \text{B} \rightarrow \text{A} + \text{B}\cdot$ ) et donnera l'origine à une chaîne qui continuera jusqu'à ce que le radical rencontre un autre radical ou un antioxydant [5,6,1,2]

Les espèces oxygénées actives EOA ou ROS Reactive Oxygen Species également désignées dans la littérature de dérivés réactifs de l'oxygène ou d'espèces réactives de l'oxygène peuvent être définies comme des molécules qui contiennent de l'oxygène et sont plus réactives que l'oxygène présent dans l'air.

Les EOA incluent les RLs et des composés réactifs oxydants non radicalaires (sans électrons libres dans leur couche externe) comme le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), l'acide hypochloreux ( $\text{HOCl}$ ), le singulet d'oxygène, et l'ozone ( $\text{O}_3$ ). Plus récemment les espèces azotées actives EAA ou RNS Reactive Nitrogen Species ont été définies comme un sous groupe d'oxydants dérivés de l'oxyde nitrique ou monoxyde d'azote ( $\text{NO}$ ). Ceci a poussé certains auteurs à parler de RONS

Reactive Oxygen and Nitrogen Species au lieu de ROS pour désigner l'ensemble des espèces réactives oxydantes radicalaires ou non radicalaires [2].

Les principales espèces réactives oxydantes sont dérivées de l'oxygène et de l'azote, et peuvent être produites par le métabolisme cellulaire normal tout comme pathologique ou par exposition environnementale (ex : tabagisme, ozone, alimentation, température corporelle..) [7,8,2,9,10].

### I.1.2. Stress oxydant

Le stress oxydant est défini comme un déséquilibre entre les processus biochimiques de production des RLs d'une part et ceux des défenses antioxydants d'autre part [3, 10,11,12].

L'équilibre ou homéostasie redox est alors perturbé et les cellules deviennent vulnérables aux attaques radicalaires, avec pour résultats des dommages oxydatifs aux composantes cellulaires [2]. L'augmentation de l'utilisation de l'oxygène qui se produit pendant l'exercice, est associée à une accentuation de la production de RL [13], dont la présence répétée en faibles concentrations pourrait jouer un rôle de messenger appelé signal redox, qui contribue à la signalisation moléculaire et serait capable de réguler l'expression génétique d'enzymes antioxydants comme les superoxydes dismutases (SOD), dans le sens d'une meilleure résistance à l'oxydation [14,15,16].

Cependant, dans certaines conditions, les RLs produits pendant l'effort pourraient dépasser la capacité antioxydant de l'organisme [14,17,18], et contribuer à la fatigue musculaire, à l'inflammation, ainsi qu'aux dommages tissulaires provoqués par l'oxydation des macromolécules [19,20,21,17].

### I.1.3. Réaction de Fenton

La réaction de Fenton est basée sur la production des radicaux hydroxyle à partir de la décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par des sels ferreux.



En 1894 Henry J. Fenton remarque qu'il est possible d'activer  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec les sels de Fe(II) et de cette manière d'oxyder l'acide tartrique [22]. Ce n'est que plus tard, en 1934, que Haber et Weiss émettent l'hypothèse que le radical hydroxyle est responsable de cette oxydation [23]. Par la suite, le mécanisme dans lequel la formation de  $\text{HO}^\bullet$  est l'étape clé et que l'on nomme aujourd'hui le Fenton « classique » est développé et approfondi [24, 25].

Au cours des dernières décennies, l'importance de la réaction de Fenton pour les réactions dans l'environnement, dans les systèmes biologiques et pour le traitement des déchets est de plus en plus reconnu [26,27].

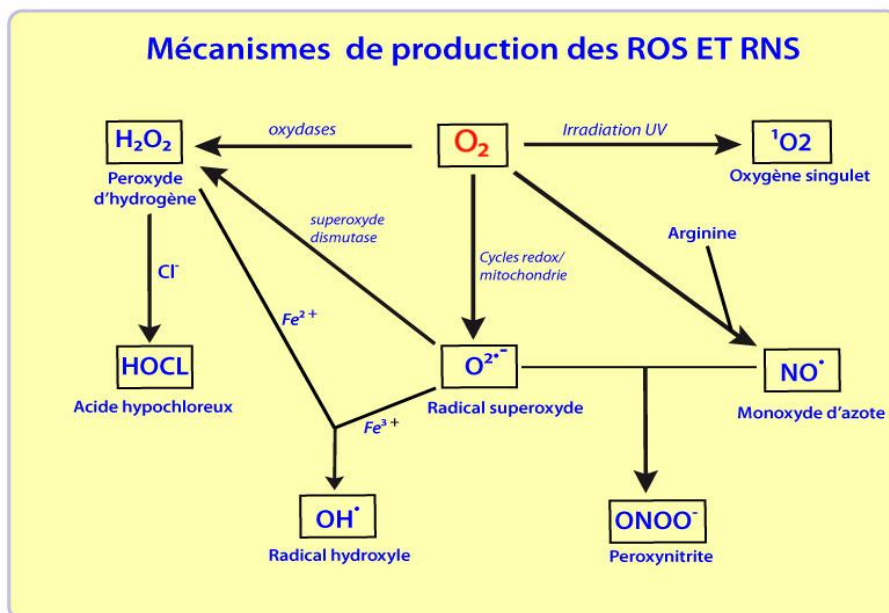
## I.2. Antioxydants

### I.2.1. Définition

Les antioxydants sont des substances capables de neutraliser ou de réduire les dommages causés par les radicaux libres dans l'organisme et permettent de maintenir au niveau de la cellule des concentrations non cytotoxiques de ROS. Notre organisme réagit donc de façon constante à cette production permanente de radicaux libres [28].

Les antioxydants sont définis par HALLIWELL comme «toute substance qui en faible concentration par rapport au substrat susceptible d'être oxydé prévient ou ralentit l'oxydation de ce substrat» [29].

Les antioxydants piègent les radicaux libres en inhibant les réactions à l'intérieur des cellules provoquées par les molécules de dioxygène et de peroxyde, aussi appelées espèces oxygénées radicalaires (EOR) et espèces azotées radicalaires (Fig.1) . Les antioxydants sont largement présents dans nos aliments, soit sous forme naturelle, soit sous forme d'additifs utilisés dans l'industrie agroalimentaire [30].



**Figure1** - Régulation de la production d'espèces réactives de l'oxygène par les systèmes de défenses antioxydants [31].

## I.2.2. Différents types d'Antioxydants

Parmi les différents antioxydants, les plus connus sont les vitamines A, C et E, et les enzymes SOD, catalase et glutathion peroxydase. D'autres antioxydants comme les caroténoïdes, le coenzyme Q10, les bioflavonoïdes, les antioxydants minéraux (cuivre, zinc, manganèse et le sélénium) et les cofacteurs (l'acide folique, les vitamines B1, B2, B6, B12) peuvent aussi défendre de façon synergique l'organisme contre le stress oxydant. Ils peuvent être classés de diverses façons :

### I.2.2.1. antioxydants enzymatiques

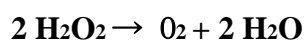
Face à la production permanente de ROS, les organismes vivants ont développé des systèmes de défense qui les protègent des dommages liés aux formes radicalaires. Ces défenses permettent de maintenir la concentration en espèces radicalaires à un taux basal. En effet, elles possèdent une grande affinité pour les ROS, avec lesquelles elles réagissent très rapidement pour les neutraliser. Elles sont au nombre de quatre et fonctionnent en complémentarité.

#### a. Superoxydes dismutases (SOD)

La superoxydes dismutases (SOD, EC : 1.15.1.1) [32] est une métalloprotéine qui catalyse la dismutation du superoxyde en oxygène et peroxyde d'hydrogène. Pour cette raison, cette enzyme représente une partie importante du système de défense contre les radicaux libres.

#### b. Les catalases (CAT)

La catalase est une enzyme (EC 1.11.1.6) [33] catalysant la dismutation de l'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène) :



#### c. La glutathion peroxydase (GPX)

La glutathion peroxydase est une enzyme (EC 1.11.1.9) [34] formée de quatre sous-unités contenant chacune un atome de sélénium incorporé dans une molécule de sélénocystéine

Cette enzyme lutte contre les radicaux libres qui, s'ils sont en trop grand nombre, vont attaquer et détruire l'ADN .

#### d. L'hème oxygénase

L'hème oxygénase dégrade l'hème (prooxydant) en biliverdine, puis en bilirubine qui est un antioxydant, en CO et en fer, et peut prévenir l'oxydation des LDLs. On distingue l'hème oxygénase constitutive et inducible. Cette dernière est induite par le stress oxydant et les oxLDLs, et possède un effet antiathérogène chez la souris.[35]

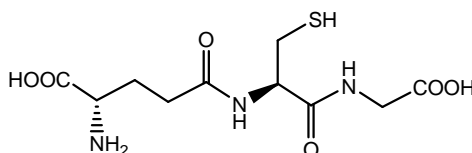
#### I.2.2.2. antioxydants moléculaires

Il existe 2 types d'antioxydants :

##### a. Antioxydants endogènes

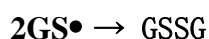
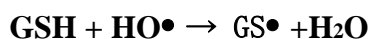
Qui sont fabriqués par les cellules de notre corps.

##### -Le glutathion



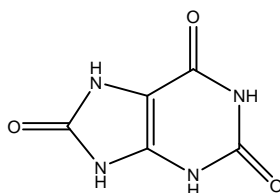
**Figure 2** : Structure du glutathion (GSH).

Au coeur des défenses antioxydantes, le glutathion est le thiol le plus abondant dans les organismes et les systèmes vivants.



##### -L'acide urique

L'acide urique est un piègeur de  $^1\text{O}_2$ , des radicaux peroxydes et hydroxyles ( $\text{RO}_2\bullet$  et  $\text{HO}\bullet$ ), de l'ozone et de  $\text{HClO}$ . La réaction de l'acide urique avec ces ROS génère des radicaux moins réactifs que  $\text{HO}\bullet$ .



**Figure 3** : Structure de l'acide urique.

##### b. Antioxydants exogènes

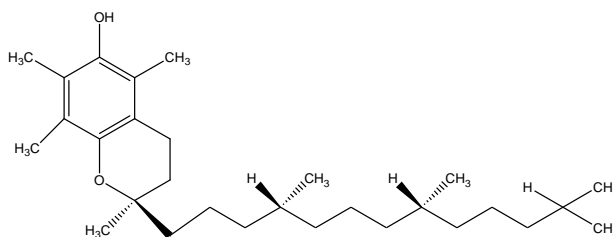
Ce sont ceux que nous consommons tous les jours dans notre régime alimentaire, notamment ceux contenus dans les fruits et légumes.

##### -La vitamine E (ou $\alpha$ -tocophérol)

La vitamine E ou  $\alpha$ -tocophérol ( $\alpha$ -TocH) est le principal antioxydant de la famille des tocophérols. Sa structure moléculaire comporte une extrémité hydrophile.

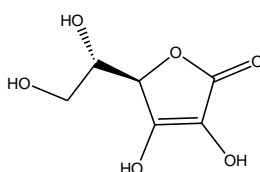


L'  $\alpha$ -TocH peut réagir directement avec le radical initiateur, tel que le radical hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ), inhibant ainsi la formation du radical  $\text{RO}_2\cdot$ . La réaction de la vitamine E avec l'anion superoxyde  $\text{O}_2^{\cdot-}$  est très lente et par conséquent peu probable.



**Figure 4 :** Structure de la vitamine E (ou  $\alpha$ -tocophérol) (T-OH).

## -La vitamine C (ou acide ascorbique)



**Figure 5 :** Structure de la vitamine C (Asc).

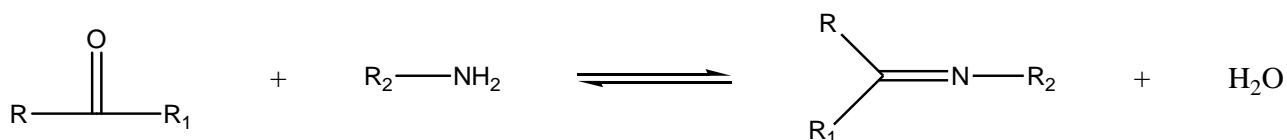
La vitamine C agit principalement en piégeant directement les ROS (majoritairement l' $\text{O}_2\cdot$  et le ONOO).

La vitamine C est l'un des principaux antioxydants hydrosolubles présent dans les fluides intra- et extra-cellulaires (compartiments hydrophiles).[36] Ses activités biologiques viennent de son puissant potentiel réducteur. Cependant, un effet prooxydant a été constaté en présence de Fe(III).

## I.3. Bases de Schiff

### I.3.1. Définition

La base de Schiff est formée par une réaction de condensation d'un aldéhyde ou d'une cétone sur l'amine primaire quelle soit aliphatique ou aromatique comme cela est illustré par le schéma suivant :

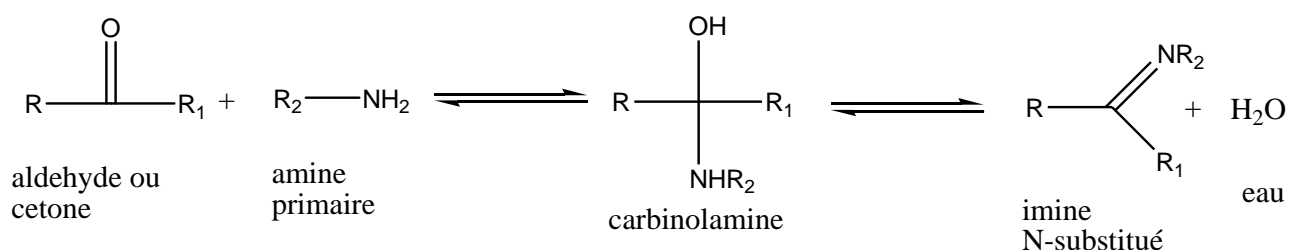


**Figure 6 :** Réaction générale de la formation d'une base de schiff.

Les bases de Schiff qui contiennent le groupe aryle comme substituant sont considérées les plus stables [37] compte tenu d'une plus large délocalisation électronique sur la surface de la molécule. Ces dernières sont faciles à synthétisées. Quant aux bases de Schiff de la série aliphatique, elles sont relativement moins stables que les aromatiques. Notons que les bases de Schiff issues de la condensation des aldéhydes aliphatiques sont relativement moins stables et facilement polymérisable [38].

### I.3.2. Synthèse base de Schiff :

La formation des bases de Schiff à partir d'un aldéhyde ou une cétone est une réaction



**Figure 7:** Séquence réactionnel pour la synthèse d'une base de Schiff.

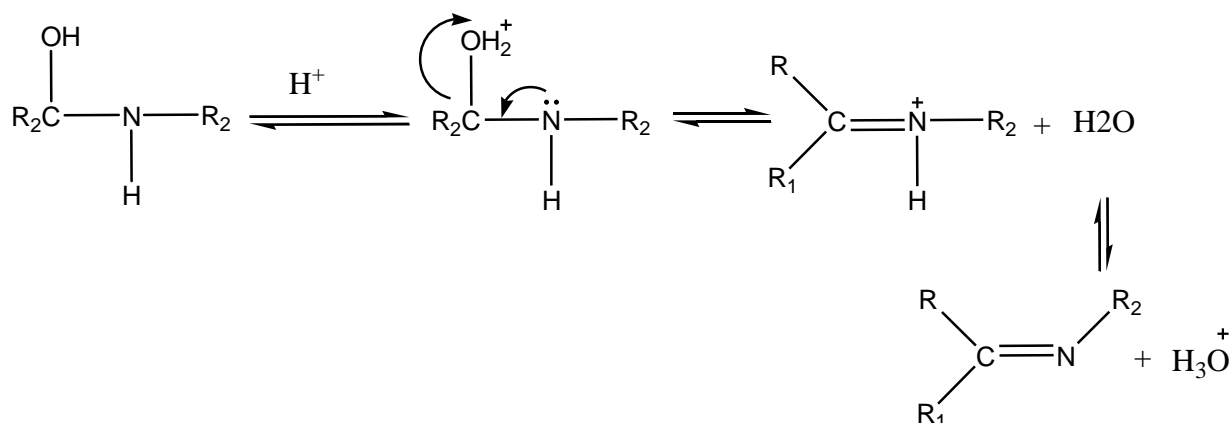
Ainsi, on peut noter plusieurs chemins réactionnels permettant d'accéder à ce type de composés [39]. En général, la réversibilité de cette réaction impose souvent l'élimination de l'eau du milieu réactionnel afin de déplacer l'équilibre vers la droite ou vers la formation de la base de Schiff. Ceci est réalisable par l'emploi d'un montage couramment appelé « Dean-stark ».

La première étape dans cette réaction c'est l'attaque de nucléophile de l'atome d'azote de l'amine sur le carbone de carbonyle, qui conduit à un intermédiaire instable dont un atome de carbone est porteur de deux fonctions électroattractrices (la fonction hydroxyle et la fonction amine NHR).

La réaction peut adopter le chemin inverse conduisant à la formation des produits de départ. Enfin, lorsque le groupe hydroxyle se trouve éliminé, la fonction imine C=N est aussitôt formée [40] et la base de Schiff est alors obtenue. Il est à noter que beaucoup de facteurs peuvent affecter le cours de cette réaction de condensation, par exemple le pH de solution, l'effet stérique ainsi que les effets électroniques. Comme l'amine est basique, elle est rapidement protonée dans le milieu acide faisant en sorte qu'elle ne peut plus fonctionner comme agent nucléophile et par conséquent la réaction ne peut pas avoir lieu. En outre, dans un milieu fortement basique, la réaction est empêchée à cause de l'absence de protons dans le milieu réactionnel qui provoquent l'attaque de l'hydroxyle du carbinolamine conduisant à la formation de la base de Schiff et l'eau [41].

Généralement les aldéhydes réagissent plus vite que les cétones dans ces réactions de condensation puisque la base de Schiff résultante de l'aldéhyde présente moins de gênes stériques que ceux d'une cétone. De plus, la densité électronique sur l'atome de carbone du groupe carbonyle est plus faible dans le cas de la cétone que dans le cas de l'aldéhyde faisant en sorte que l'efficacité de l'attaque nucléophile de l'amine est régulée en tant que telle [40].

Les bases de Schiff sont généralement des solides qui précipitent au fur et à mesure de leur formation dans le milieu réactionnel facilitant ainsi leur éventuelle séparation qui peut être aisément réalisée par filtration. Comme est de coutume dans les réactions catalytiques d'employer des quantités infimes de catalyseur, c'est effectivement le cas ici afin d'assurer l'attaque nucléophile de l'amine sinon la base de Schiff ne serait jamais formée.



**Figure 8 :** Réaction de déshydratation d'une base de Schiff catalysée par un acide.

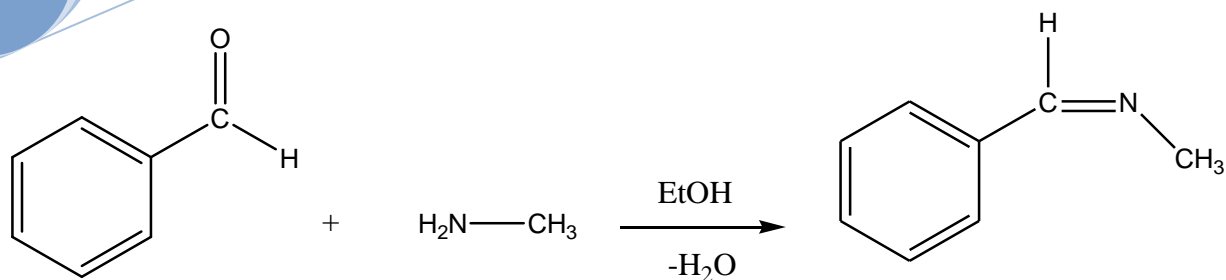
La formation des bases de Schiff est alors séquencée par deux types de réactions, l'addition suivie par l'élimination.

### I.3.3. Classification des ligands bases de Schiff

A la base de nombreux sites de coordination, on peut classer les ligands, bases de Schiff, selon plusieurs structures: mono, bi, tri, tétra, penta, hexa et heptadenté comme suit:

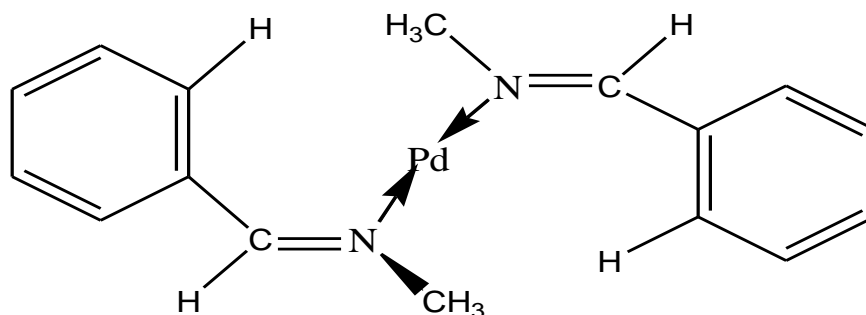
#### I.3.3.a. Base de Schiff monodenté

C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison. Cette base est illustrée par l'exemple qui suit à savoir la réaction de la méthyl-amine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation:



**Figure 9:** Exemple d'une base de Schiff monodenté.

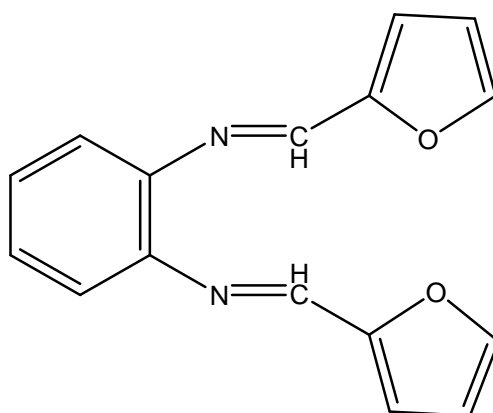
Signalons toutefois que dans ce type de ligands, la présence d'un seul atome d'azote (N) comme donneur d'électron ne peut stabiliser le complexe [42], bien que Kuzmina et coll [ 43] aient pu former, avec les ligands illustrés en (Figure 10), un complexe de palladium stabilisé par l'interaction : Pd... .H.



**Figure 10:** Complexe de Pd à base de Schiff monodenté.

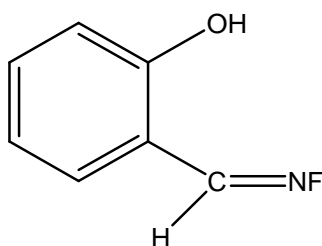
### I.3.3.b. Base de Schiff bidenté

Ce genre de base de Schiff peut exister sous forme de plusieurs types. Les bidentés peuvent être O,O ou bien N,N tels que les composés suivants :



**Figure 11:** Exemples de bases de Schiff bidentés [44].

De plus, on peut trouver des ligands bases de Schiff contenant des sites N, O donneurs

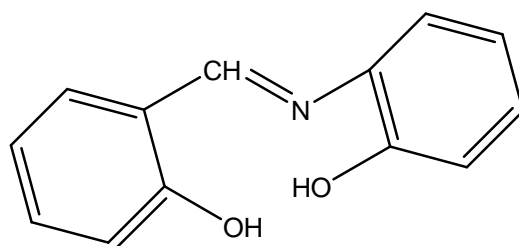


**Figure 12:** Exemple de base de Schiff bidenté NO donneurs [45].

### I.3.3.c. Base de Schiff tridenté

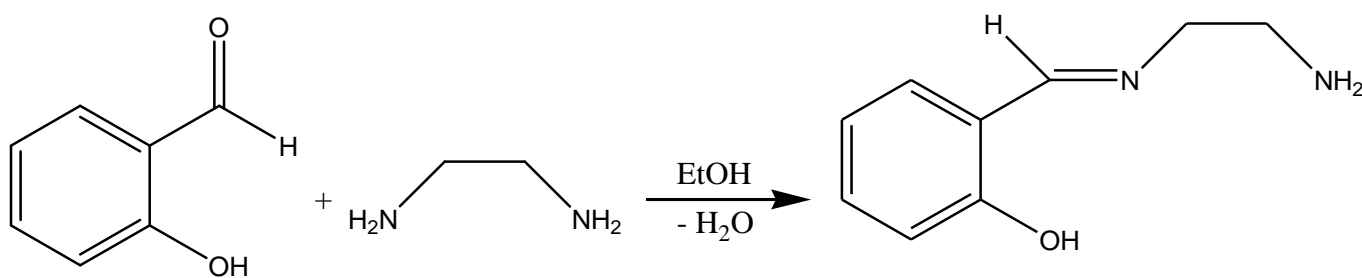
L'utilisation des ligands tridentés dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs qui profitent de l'effet chélate [46].

Les ligands tridentés qui ont un site (ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables [47].



**Figure 13:** Exemple de Base de Schiff tridenté (ONO donneurs) [48].

On peut trouver également une base de Schiff tridenté (NON) qui peut être présentée par la réaction du salicylaldéhyde avec l'éthylène diamine.



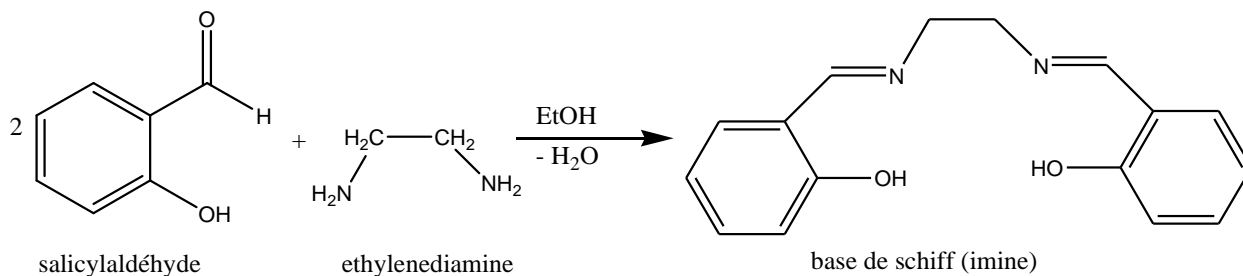
**Figure 14:** Exemple de base de Schiff tridenté (NON donneurs) [49].

### I.3.3.d. Base de Schiff tétradenté

Les bases de Schiff tétradentés sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à coordonner les ions métalliques. Les complexes ainsi formés

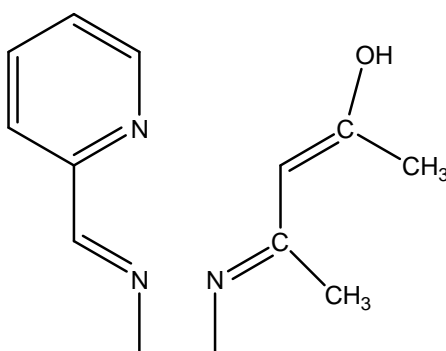
s'avèrent être stabilisés par leur structures relatives. Un grand nombre de ces bases de Schiff dérive de l'acétophénone, de salicylaldéhyde ou autres composés apparentés.

## I.3.3.d.1. Type NNOO (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) donneurs



**Figure 15:** Exemple d'une base de Schiff tétradenté (NNOO donneurs) [50].

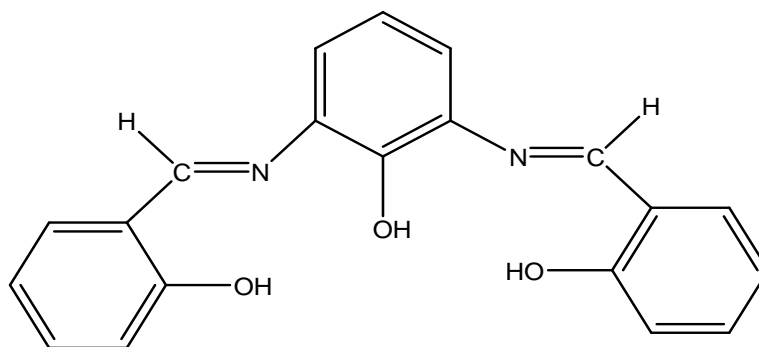
## I.3.3.d.2. Type NNNO (N<sub>3</sub>O) donneurs



**Figure 16:** Exemple de base de Schiff tétradenté (NNNO donneurs) [51].

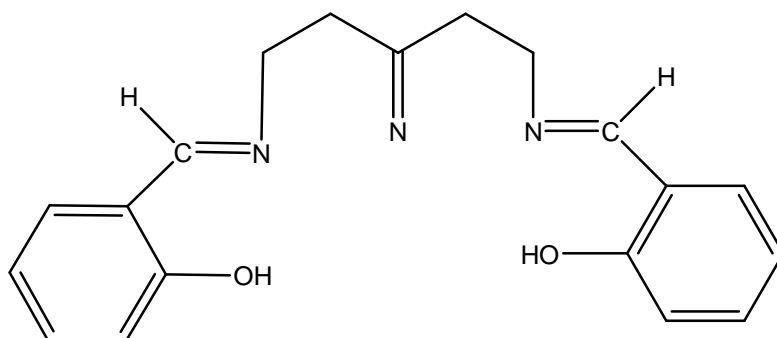
## I.3.3.e. Base de Schiff pentadenté

### I.3.3.e.1. Type NNOOO donneurs (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



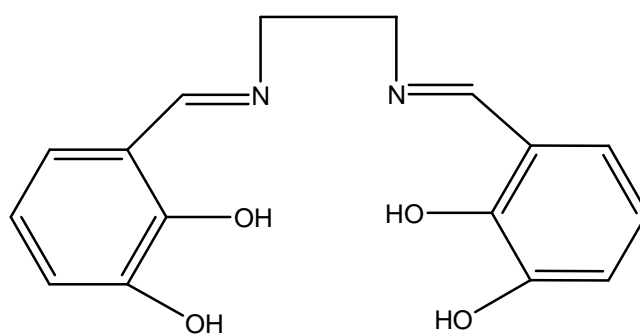
**Figure 17:** Exemple de base de Schiff pentadenté (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> donneurs) [52].

### I.3.3.e.2. Type $N_3O_2$ donneurs



**Figure 18:** Exemple de base de Schiff pentadenté ( $N_3O_2$  donneurs) [53].

### I.3.3.f. Base de Schiff hexadenté



**Figure 19:** Exemple de base de Schiff hexadenté [54, 55].

## I.4. Complexes

### I.4.1. Complexe de coordination

Un complexe de coordination peut être défini comme une entité composée d'un ou plusieurs atomes métalliques constituant un coeur 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 [56].

### I.4.2. Ligand

Un ligand est un atome, ion ou une molécule associé à l'atome central dans un complexe. Les ligands peuvent être constitués d'un seul atome tels que les halogénures, des molécules neutres comme l'eau et l'ammoniac ou des molécules complexes neutres ou chargées (organiques ou inorganiques) et sont généralement des donneurs d'électrons, donc des bases.

On appelle coordinat unidenté, un coordinat fixé en un seul point à l'ion métallique. Les molécules ou les ions possédant deux ou plusieurs atomes donneurs sont susceptibles de former deux, trois, quatre liaisons de coordination; de tels ligands sont alors bidentés, tridentés, tétradentés et plus généralement multidentés.

### I.4.3. Structure des complexes

En fonction de la disponibilité de l'ion central des états (s, p, d) vis à vis de doublets on connaît différentes hybridations possibles, d'où diverses géométries possibles :

- $sp^3$ : Tétraédrique
- $dsp^2$ : Plan carré
- $sp^3d^2$  : Octaédrique

On distingue aussi deux types de complexes :

- Les complexes à orbitales externes forment des complexes labiles.
- Les complexes à orbitales internes dont les liaisons s'appuient sur la coordination des orbitales « d » incomplètes de l'ion central et le doublet libre d'un atome généralement d'oxygène, d'azote ou de soufre, forment un cycle. Ils sont appelés aussi chélates lorsqu'un coordinat multidenté peut se fixer au métal par deux ou plusieurs dents en formant une structure cyclique qui est particulièrement stable.



## 1.5. Complexes de base de Schiff contenant des métaux de transition

### I.5.1. Historique

Les complexes bases de Schiff sont connus depuis la moitié du dix-neuvième siècle XIX [57] et même bien avant la préparation générale des ligands base de Schiff eux-mêmes[58]. Les complexes bases de Schiff ont occupé une place central dans le développement de la chimie de coordination après le travail de **Jorgensen , de Werner** [59] et **Ettling**[57] a isolé le produit cristallin vert-foncé de la réaction de l'acétate de cuivre, du salicylaldehyde et de l'ammoniaque aqueux.

**Schiff** a préparé des complexes métalliques de salicylaldehyde avec des amines primaires [60]. Plus tard, il [61] a préparé des complexes à partir de la condensation de l'urée et du salicylaldehyde. **Depline** [62] a préparé des complexes en faisant réagir des acétates de métal, le salicylaldehyde et une amine primaire dans l'alcool avec proportion 2/1.

Cependant, il n'y avait aucune étude jusqu'au le travail préparatif et systématique de **Pfeiffer et al** [63]. **Pfeiffer** et al. [64, 65] rapporté une série des complexes base de Schiff dérivé à partir de salicylaldehyde différemment substitués. **Dubsky et Sokol**[66] ont isolé les complexes N-N-bis-salicylaldehyde éthylendiamine de Cu(II) et Ni(II) et donner leur structure.

### I.5.2. Les métaux de transition

Les métaux de transition présentent une sous couche d'orbitale d'incomplètement occupée en électrons. Les cinq orbitales d se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon la règle de Hund. C'est un principe empirique, lorsqu'une couche d'orbitale est occupée par des électrons, la distribution s'effectue de manière à ce que les électrons occupent un nombre maximal d'orbitales de cette couche.

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

### I.5.3. Cuivre

Le cuivre est l'un des rares métaux qui existe à l'état natif. Il est de couleur rougeâtre résiste à l'air et à l'eau mais, il se patine lentement en présence de carbonate. Le cuivre exposé à l'air s'oxyde lentement en formant une patine de couleur verte, caractéristique de certains édifices ou

statues. Avec l'or, le seul métal naturellement coloré, c'est un bon conducteur de l'électricité et de la chaleur après l'argent. Présence moyenne dans l'ensemble de l'écorce terrestre soit 55 g/tonne. On le trouve le plus fréquemment sous forme de sulfure ou de sulfosel, le cuivre est rarement utilisé pur.

Le cuivre offre à cet égard les meilleures caractéristiques après l'argent, métal rare et cher, Grâce à ses nombreuses propriétés, le cuivre est un élément moteur de la modernité.

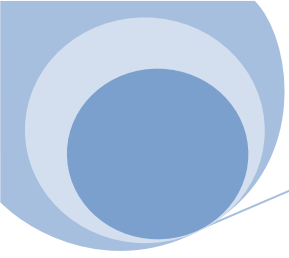
Les principales caractéristiques de cuivre sont résumées dans le tableau suivant :

**Tableau 01 : Principales caractéristiques du cuivre.**

Nom, Symbole, Numéro	Cuivre, Cu, 29
Groupe, Période, Bloc	11, 4, d
Masse volumique, Dureté	8920 kg/m <sup>3</sup>
Densité	8,94
Volume molaire	7,09 cm <sup>3</sup> /mol
Couleur	Cuivré métallique
Masse atomique	63,536 g/mole
Rayon atomique	135(145) Å°
Rayon de covalence	138 Å°
Rayon de Van der Waals	140 Å°
Rayon ionique	73 Å°
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
Electrons par niveau d'énergie	2, 8, 18, 1
Etats d'oxydation	(oxyde) 2, 1 (faiblement basique)
Structure cristalline	Cubique face centrée
Température de fusion	1357,6 K (1084,6 °C)
Température de vaporisation	2840 K
Energie de vaporisation	300,3 kJ/mol
Energie de fusion	13,05 kJ/mol
Vélocité du Son	3570 m/s à 293,15 K
Résistivité électrique	1,73 .10 <sup>-8</sup> W. m
Susceptibilité magnétique	- 0,086
Electronégativité	1,9 eV
Capacité calorifique spécifique	380 J/ kg. K
Coefficient de dilatation linéaire	1,7.10 <sup>-5</sup> °C <sup>-1</sup>
1er Potentiel d'ionisation	745,5 eV
2e Potentiel d'ionisation	1957,9 eV
3e Potentiel d'ionisation	3555 eV
4e Potentiel d'ionisation	5536 eV
Potentiel d'électrode normal	+ 0,52

### **I.6. Application des complexes des métaux de transition bases de Schiff**

Au cours de ces dernières décennies, les chercheurs ont prêté une grande importance à la synthèse et caractérisation des bases de Schiff et de leurs complexes métalliques, en vue de les appliquer dans différents domaines de la chimie, à savoir : la chimie analytique, la catalyse homogène et hétérogène [67], l'industrie pharmaceutique, la médecine ainsi que l'activité biologique [68] comme agents antibactériens et antifongiques [69]. Ces applications ne se sont pas limitées à l'échelle de laboratoire seulement, mais elles ont été extrapolées à l'échelle industrielle, faisant partie des systèmes innovants les plus exploités dans le domaine de la recherche.



# **Chapitre II :**

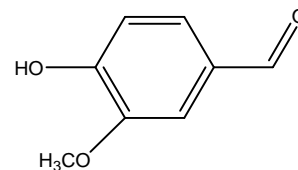
# **Méthode d'analyses et partie**

# **expérimentale**

## II.1. Réactifs et produits utilisés

Pour réaliser ce travail nous avons utilisé les produits suivants: *o*-vanilline, *o*-phénylènediamine, 4-hydroxybenzaldehyde, sulfate de cuivre pentahydraté.

### Ortho-vanilline



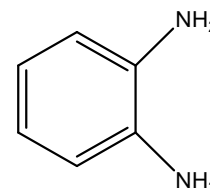
Nom selon UICPA : 2-hydroxy-3- methoxybenzaldehyde

Formule brute :  $C_8H_8O_3$

Masse moléculaire : 152.15g/mol

Température d'ébullition : 265 C°

### ortho-phenylènediamine :



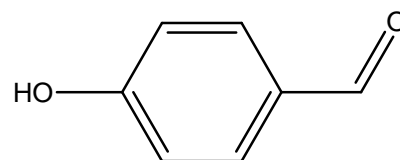
Nom selon UICPA : benzène-1,2-diamine

Formule brute :  $C_6H_4(NH_2)_2$

Masse moléculaire : 108.144g/mol

Température d'ébullition : 257 C°

### 4-hydroxybenzaldéhyde

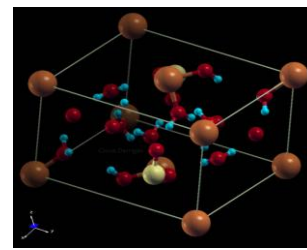


Nom selon UICPA : 4-hydroxybenzaldéhyde

Formule brute :  $C_6H_6O_2$

Masse moléculaire : 122,1213 g/mol

Température d'ébullition : 310 C°

**sulfate de cuivre pentahydraté**

Nom selon UICPA : Sulfate de cuivre(II)

Formule brute :  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Masse moléculaire : 249,6 g/mol

Dans notre étude nous avons utilisé les solvants suivants l'éthanol, l'éther diéthylique et l'eau, leurs propriétés physicochimiques sont récapitulées dans le tableau suivant :

**Tableau 02 :** *Propriétés physicochimiques des trois solvants utilisés.*

Solvant	Ethanol	L'eau	éther diéthylique
Point d'ébullition	78°C.	100 °C	35 °C
Densité à 25 °C kg/m <sup>3</sup>	0.78	999,97	713,40 kg/m <sup>3</sup>
Masse molaire (g/mol)	46	18,01	74,12
Formule brute	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .	$\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

## II.2. Méthodes d'analyses utilisées

### II.2.1. Spectrophotométrie infrarouge IR

#### II.2.1.1. Principe

Les techniques de spectrophotométrie infrarouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de proposer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée [70]. Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels constituant le composé sont exposés à un rayonnement électromagnétique. Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [71] :

- proche infrarouge :  $\lambda = 0.8$  à  $2.5$  nm (ou  $\nu = 4000$  à  $12500$   $\text{cm}^{-1}$ ).
- moyen infrarouge :  $\lambda = 2.5$  à  $25$  nm (ou  $\nu = 400$  à  $4000$   $\text{cm}^{-1}$ ).
- lointain infrarouge :  $\lambda = 25$  à  $1000$  nm (ou  $\nu = 10$  à  $400$   $\text{cm}^{-1}$ ).

### II.2.2. Appareillages utilisés et conditions opératoires

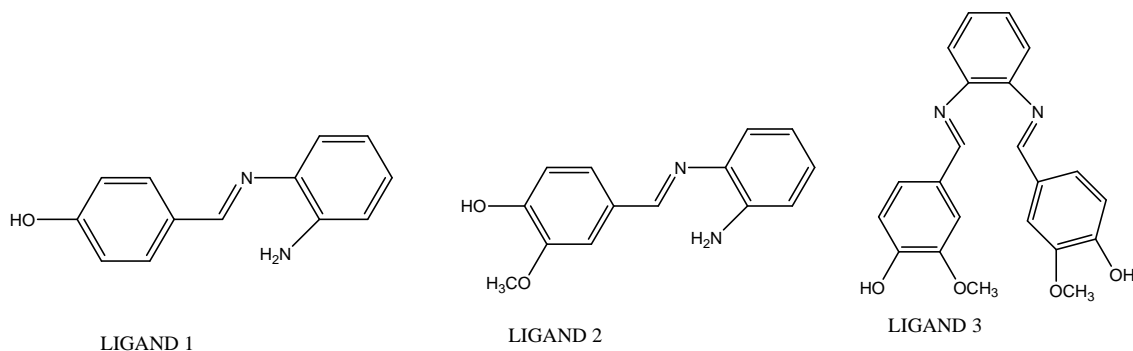
#### II.2.2.1. Spectroscopie d'absorption infra rouge IR

Les spectres infrarouge des différents ligands et complexes ont été enregistrés dans un domaine de fréquences allant de  $400$  à  $4000$   $\text{cm}^{-1}$  selon l'appareil utilisé. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une spectroscopie Infrarouge de type Matison Genes, du laboratoire d'institut science de la nature et de la vie de l'université de Djelfa, avec des pastilles de bromure de potassium KBr selon l'appareil utilisé.

### II.3. Synthèse des différents ligands et complexes

L'objectif de notre travail est de synthétiser des complexes bases de Schiff de cuivre de type salphen symétrique. L'étude bibliographique sur ce type de complexes a révélé l'obtention de nombreux composés distincts obtenus par les mêmes réactifs selon des conditions opératoires différentes.

En effet, il y a trois types de ligand qu'on peut réaliser à partir de la même diamine et le même aldéhyde en changeant uniquement les conditions opératoires.



**Figure 20 :** Représentation des Ligands

### II.3.1. Synthèse des ligands

Généralement les bases de Schiff les plus étudiées, sont obtenues par condensation de vanilline ou de ses dérivés avec *o*-phénylènediamine. La première étape dans cette réaction est une attaque nucléophile l'atome d'azote d'amine sur le carbonyle du vanilline ou 4-hydroxy benzaldehyde ayant pour résultat un composé intermédiaire instable, l'élimination de ce dernier conduit à la formation d'une fonction imine [72].



#### II.3.1.a. Ligand L1

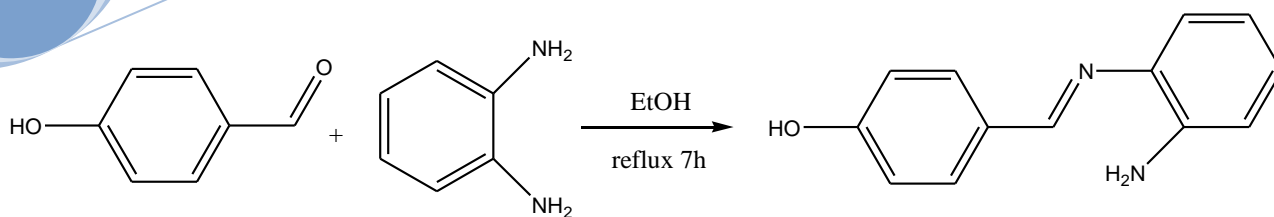
Pour la synthèse du ligand L1, nous avons suivi la méthode décrite par Biyun Fang et coll. Ces derniers ont synthétisé un ligand base de Schiff à partir de l'*o*-vanilline et la 1-3-diaminopropane sous reflux pendant 4 heures [73]. Dans notre synthèse, nous avons utilisé l'*o*-vanilline et l'*o*-phénylènediamine.

#### Mode opératoire

Dans un ballon de 100 ml, on met 1 éq. de 4-hydroxy benzaldéhyde (400 mg) dissoute dans 20 ml d'éthanol, puis on ajoute 1 éq. de *o*-phénylènediamine (352.5 mg) . Enfin on ajoute ballon magnétique pour l'agitation sous reflux pendant 7 heures. Après refroidissement à température ambiante, on fait passer le produit au rot à vapeur, on obtient un précipité jaune clair, qui va être lavé par la suite avec de l'éther.

La pureté du produit obtenu a été vérifiée à l'aide d'une analyse par spectrophotométrie infrarouge (IR).





**Figure 21:** Synthèse du ligand L1



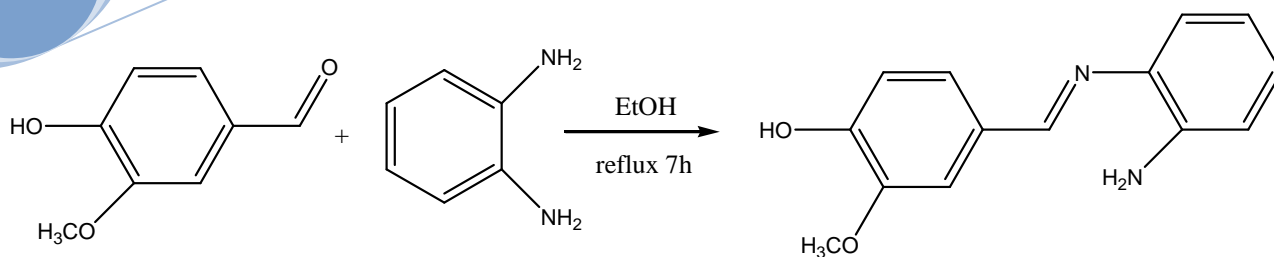
### II.3.2.b. Ligand L2

Pour la synthèse du ligand L2, on suit la méthode décrite par Wing-kit et coll, dans la quelle Ils ont préparé un ligand base de Schiff symétrique tétradenté à partir d'*o*-vanilline et la 1-2-diaminobenzène. Ils ont laissé le mélange réactionnel sous reflux pendant une nuit [74].

#### Mode opératoire

On mélange 1éq. d'*o*-vanilline (400 mg) dissoute dans 20 ml d'éthanol et 1éq. de *o*-phénylènediamine (283.3 mg) dans un ballon puis on laisse le mélange sous reflux et agitation magnétique pendant 7 heures.

Après refroidissement à température ambiante, on fait passer le produit au rot à vapeur, on obtient un précipité jaune qui va être lavé par la suite avec de l'éther. La pureté du produit obtenu a été vérifiée à l'aide d'une analyse par spectrophotométrie infrarouge.



**Figure 22:** Synthèse du ligand L2.

### II.3.3.b. Ligand L3

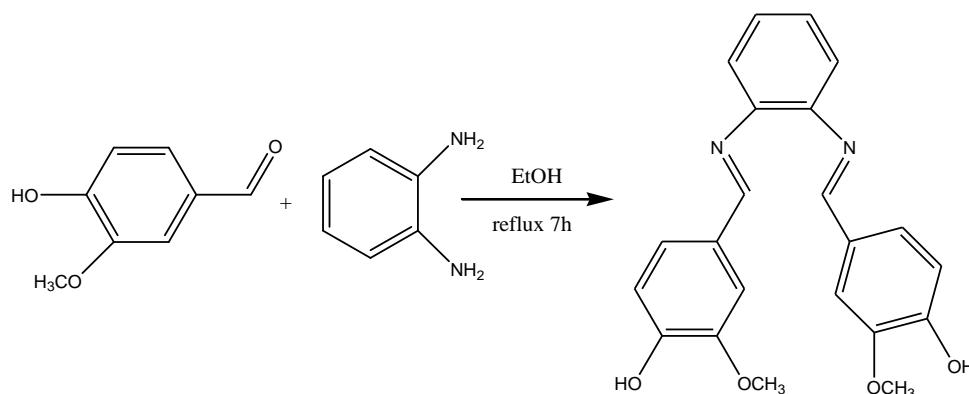
Pour la synthèse du ligand L3, on procède de la même façon que précédemment, mais on va utiliser 0.5 éq. d'*o*-phénylènediamine.

#### Mode opératoire

Dans un ballon on met 1 éq. d'*o*-vanilline (400 mg) dissoute dans 20 ml d'éthanol et on ajoute 0.5 éq. d'*o*-phénylènediamine (140.58 mg).

Le mélange réactionnel est laissé à reflux sous agitation magnétique pendant 7 heures. Après refroidissement à température ambiante, on fait passer le produit au rot à vapeur.

On remarque que le produit obtenu au fond du ballon est un précipité jaune qui va être lavé par la suite avec du l'éther. La pureté du produit obtenu a été vérifiée à l'aide d'une analyse par spectrophotométrie infrarouge.



**Figure 23:** Synthèse du ligand L3.

## II. 3.2. Synthèse des complexes de cuivre :

Dans notre synthèse, une voie peut être utilisée .elle consiste à faire une synthèse du ligand d'abord, ensuite le complexe en se basant sur la méthode de Wing-kit et coll qui ont synthétisé des complexes de zinc à partir des ligands base de Schiff tétradentés en mettant en contacte 1 mol de ligand et 1 mol de l'acétate de zinc sous reflux pendant une nuit [74].

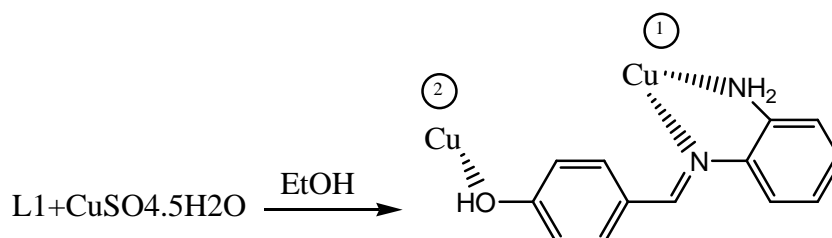


### II.3.2.a. Synthèse de complexe CuL1

#### Mode opératoire

Dans un ballon on met 2éq. de sulfate de cuivre pentahydraté (938 .4 mg) dissoute dans 2 ml d'eau puis on ajoute 1éq. du ligand L1 (400 mg) dissoute dans 20 ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé au reflux sous agitation magnétique pendant 7 heures.

Après refroidissement à température ambiante On fait passer le produit au rot à vapeur, on obtient un précipité marron. La caractérisation du complexe a été faite à l'aide de spectrophotométrie infrarouge.



**Figure 24:** Synthèse du complexe CuL1.

### II.3.2.b. Synthèse du complexe CuL2

#### Mode opératoire

## Méthode d'analyses et partie expérimentale

Dans un ballon on met 2éq. de sulfate de cuivre pentahydraté (823.97 mg) dissoute dans 2ml d'eau puis on ajoute 1 éq. du ligand L2 (400mg) dissoute dans 20 ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé au reflux sous agitation magnétique pendant 7heures

Après refroidissement à température ambiante On fait passer le produit au rot à vapeur on obtient un précipité marron clair. Le complexe a été caractérisé par spectroscopie d'infrarouge.

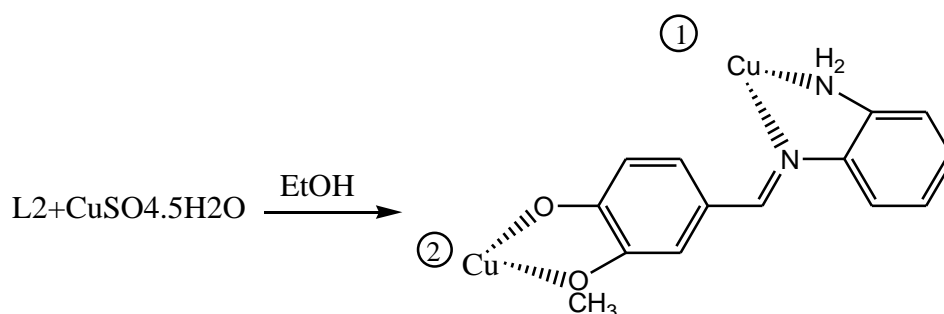


Figure 25: Synthèse du complexe CuL2.

### II.3.2.c. Synthèse du complexe CuL3

#### Mode opératoire

Dans un ballon, on met 2éq. de sulfate de cuivre pentahydraté (529.34 mg) dissoute dans 2ml d'eau puis on ajoute 1 éq. du ligand L3 (400 mg) dissoute dans 20 ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé au reflux sous agitation magnétique pendant 7 heures.

Après refroidissement à température ambiante On fait passer le produit au rot à vapeur, on obtient un précipité marron clair. La caractérisation du complexe a été faite à l'aide de spectrophotométrie infrarouge .

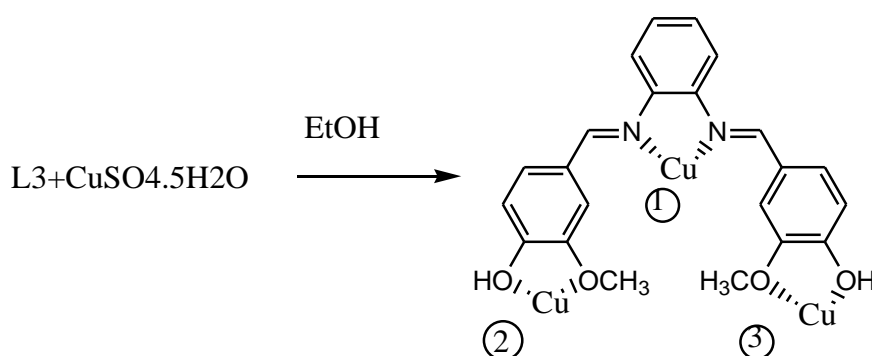
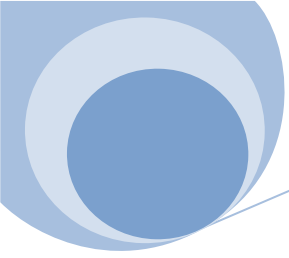


Figure 26: Synthèse du complexe CuL3.



# **Chapitre III:**

# **Résultats et Discussions**

Les trois bases de Schiff élaborées ainsi que leurs complexes de cuivre(II) ont été caractérisés par les spectroscopies infrarouge (IR).

Les spectres IR des trois ligands bases de Schiff L1, L2 et L3 et leurs complexes ont été réalisés à l'état solide, dans une matrice de type KBr, entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Le tableau suivant présente les bandes les plus caractéristiques des réactifs de départ correspondantes.

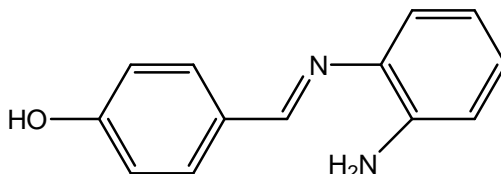
**Tableau 03 :** *Fréquences d'absorption infrarouge caractéristiques des réactifs de départ.*

Réactifs	Nombre d'ondes $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	NH <sub>2</sub> (amine)	HC=O (aldéhyde)	C-OH
<i>ortho</i> -phénylènediamine	3365-3386	-	-
<i>ortho</i> -vanilline	-	1660	3415
salicylaldehyde	-	1663	3200

### III.1. Caractérisation des ligands

#### III.1.1. Ligand L1

La molécule étudiée est obtenue par un simple mélange de 4-hydroxybenzaldehyde et de l'*o*-phénylènediamine dans l'éthanol (voir partie expérimentale), le rendement obtenu est de 73%. La caractérisation de ligand a été effectuée en utilisant la spectrophotométrie infrarouge IR. Le produit obtenu de cette réaction est représenté dans la figure 27 .

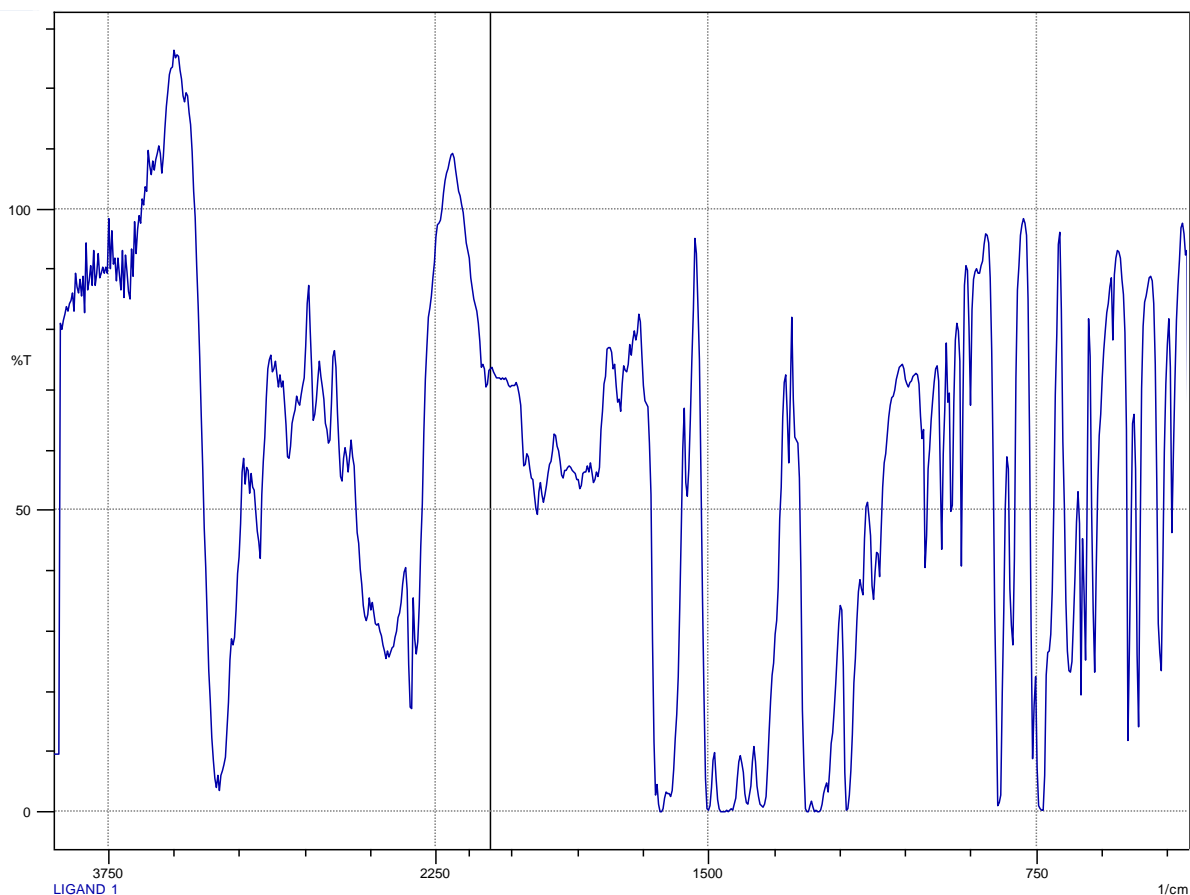


**Figure 27:** Structure du ligand L1.

#### III.1.1. analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR)

Le spectre infrarouge du ligand représente une large bande aux alentours de 3250  $\text{cm}^{-1}$  correspondante au groupement phénolique OH. une bande à 1500  $\text{cm}^{-1}$  qui est assigné la C=C aromatique. Une bande à 1270  $\text{cm}^{-1}$  qui est assigné la C-N aromatique. L'absorption de la fonction imine (C=N) est persistante aux alentours de 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

La figure suivante représente le spectre IR du ligand 1.



**Figure 28 :** *Spectre infrarouge du ligand L1.*

La totalité des bandes de vibration de ce composé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

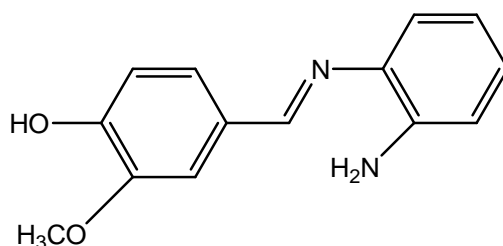
**Tableau 04 :** *Bandes de vibration caractéristiques du ligand L1.*

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité de l'absorption
OH arom	3250	Forte
C=C	1500	Variable
C – N	1270	Moyenne
<b>C = N</b>	<b>1600</b>	<b>Forte</b>

### III.1.2.Ligand L2

La molécule étudiée est obtenue par un simple mélange de l'*o*-vanilline et l'*o*-phénylènediamine dans l'éthanol (voir partie expérimentale), le rendement obtenu est de 85%. La caractérisation du ligand a été effectuée en utilisant la spectrophotométrie infrarouge. Le produit obtenu de cette réaction est représenté comme suit :



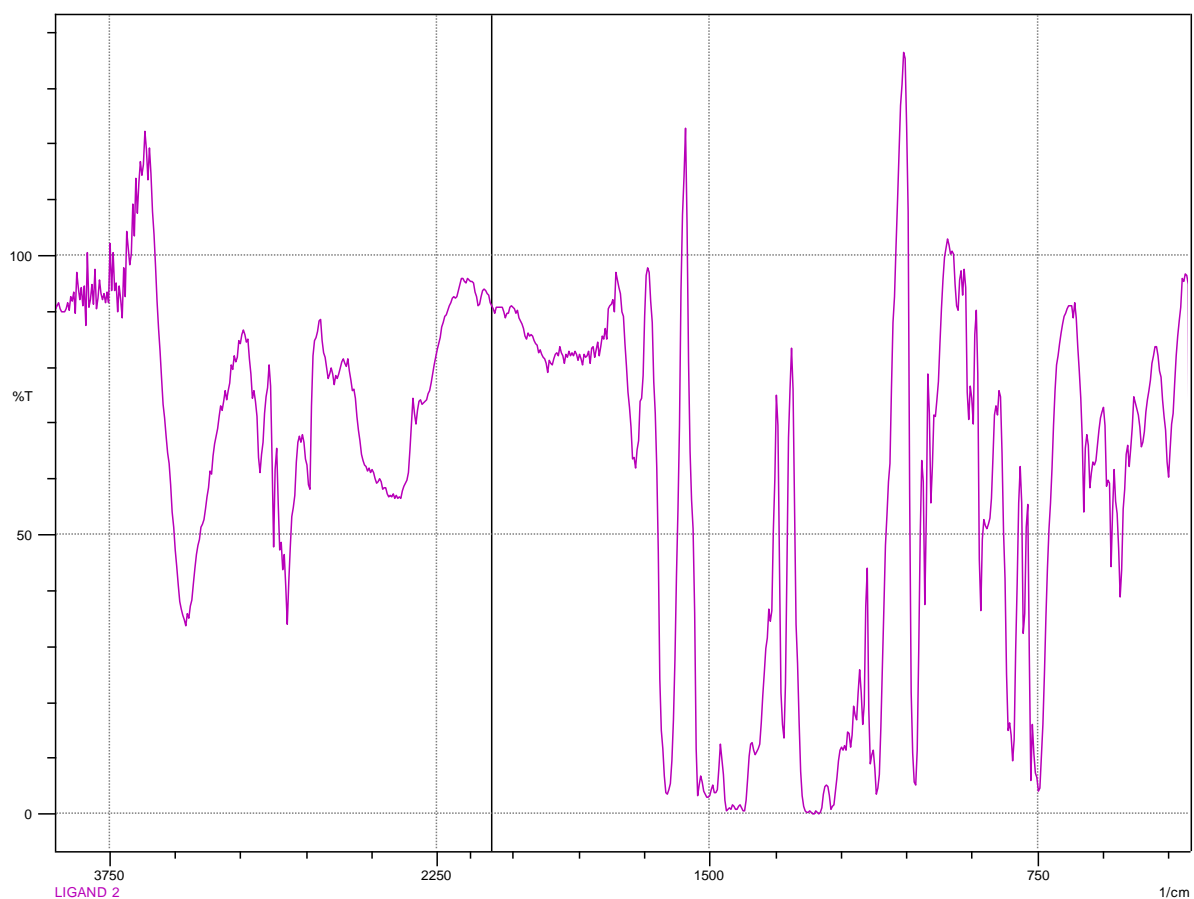


**Figure 29:** Structure du ligand L2.

### III.1.2.1. analyse par spectrophotométrie infrarouge (IR)

Le spectre infrarouge représenté sur la figure ci-dessous montre la présence d'une large bande aux alentours de 3380  $\text{cm}^{-1}$  correspondante au groupement phénolique (OH). Une bande à 1420  $\text{cm}^{-1}$  qui est assignée au (C=C). Une bande à 1220  $\text{cm}^{-1}$  qui est assignée au C-N. L'absorption de la fonction imine (C=N) est persistante aux alentours de 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

La figure suivante représente le spectre IR du ligand 2.



**Figure 30:** Spectre infrarouge du ligand L2.

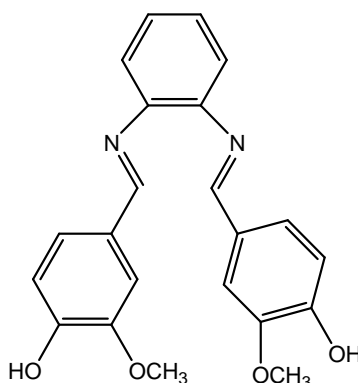
La totalité des bandes de vibration de ce composé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 05 :** Bandes de vibration caractéristiques du ligand L2.

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité de l'absorption
OH arom	3380	Forte
C=C	1420	Variable
C – N	1220	Moyenne
<b>C = N</b>	<b>1600</b>	<b>Forte</b>

### III.1.3.Ligand L3

La molécule étudiée est synthétisée par un simple mélange de l'o-vanilline et l'o-phénylènediamine dans de l'éthanol (voir partie expérimentale). Le rendement obtenu est de 86%. La caractérisation de ligand a été effectuée en utilisant la spectrophotométrie infrarouge IR. La figure suivante représente le ligand L3.

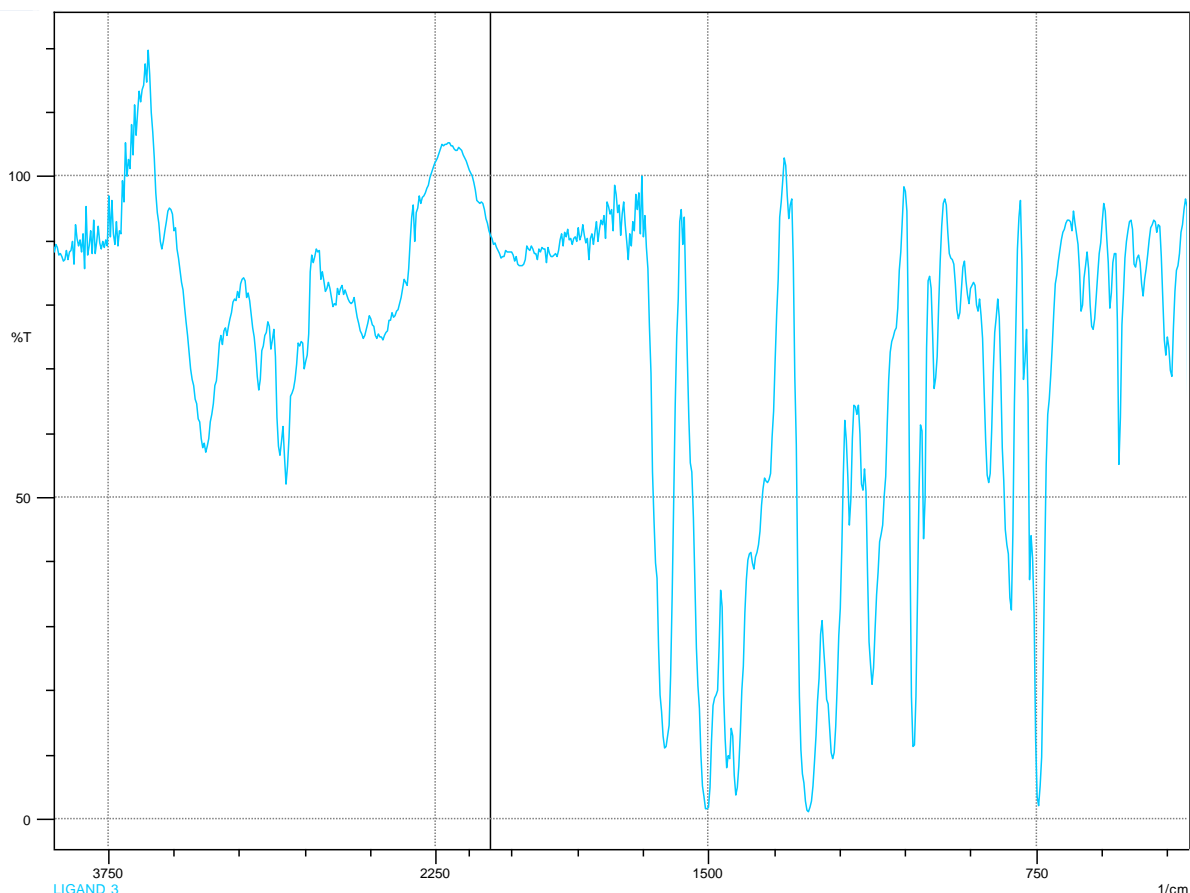


**Figure 31:** Structure du ligand L3.

#### III.1.3.1.Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR)

Le spectre infrarouge représenté sur la figure ci-dessous montre la présence d'une large bande aux alentours de 3300 cm<sup>-1</sup> correspondante au groupement phénolique (OH). Une bande à 1500cm<sup>-1</sup> qui est assignée au (C=C). Une bande à 1270 cm<sup>-1</sup> qui est assignée au C–N. L'absorption de la fonction imine (C=N) est persistante aux alentours de 1600 cm<sup>-1</sup>.

La figure suivante représente le spectre IR du ligand 3.



**Figure 32:** Spectre infrarouge du ligand L3.

La totalité des bandes de vibration de ce composé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

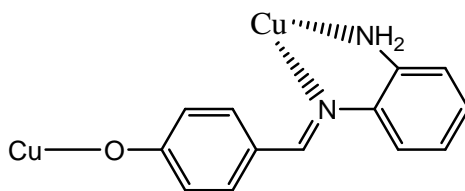
**Tableau 06 :** Bandes de vibration caractéristiques du ligand L3.

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm-1)	Intensité de l'absorption
OH arom	3300	Forte
C = C	1500	Variable
C – N	1270	Moyenne
<b>C = N</b>	<b>1600</b>	<b>Forte</b>

## III.2.caractérisation des complexes de cuivre

### III.2.1.Complexe de cuivre CuL1

La complexation de CuL1 a été réalisée à partir du ligand L1 et le sulfate de cuivre pentahydraté. Le rendement obtenu lors de cette réaction est de 84%. Le complexe a été caractérisé par spectrophotométrie infrarouge. Le produit obtenu de cette réaction est représenté dans la figure suivante :

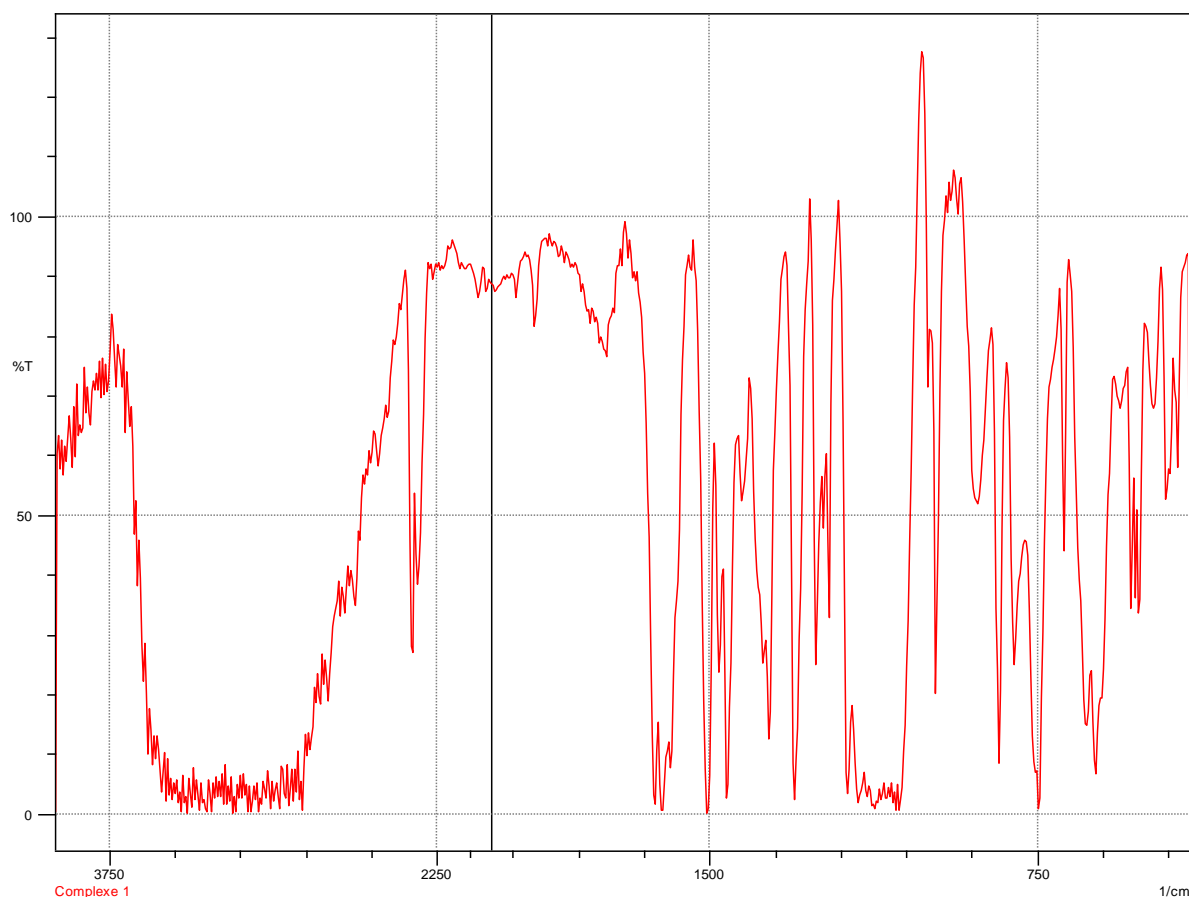


**Figure 33:** *Complexe de cuivre CuL1.*

### III.2.1.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR)

Le spectre infrarouge montre la présence d'une large bande aux alentours de 2850-3600  $\text{cm}^{-1}$  correspondante au groupement OH, une bande à 1500  $\text{cm}^{-1}$  qui est assignée au (C=C). Une bande à 1300  $\text{cm}^{-1}$  qui est assignée au C-N. L'absorption de la fonction imine (C=N) est persistante aux alentours de 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

La figure suivante représente le spectre IR du complexe de cuivre.



**Figure 34:** *spectre infrarouge du complexe CuL1.*

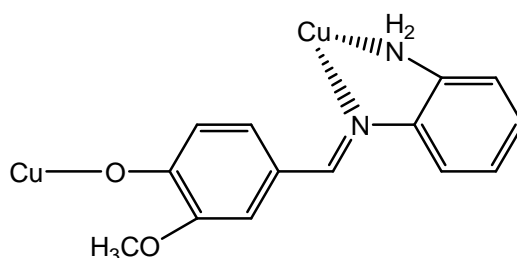
La totalité des bandes de vibration de ce composé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 07 :** Bandes de vibration caractéristiques de complexe CuL1.

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité de l'absorption
C = C	1500	Variable
C – N	1300	Moyenne
C = N	1600	Forte
<b>O–H</b>	<b>2850-3600</b>	<b>Très large</b>

### III.2.2. Complexe de cuivre CuL2

La complexation de CuL2 a été réalisée à partir du ligand L2 et le sulfate de cuivre pentahydraté. Le rendement obtenu lors de cette réaction est de 85%. La caractérisation du complexe a été effectuée en utilisant la spectrophotométrie infrarouge (IR). Le complexe CuL2 est représenté dans la figure suivante :

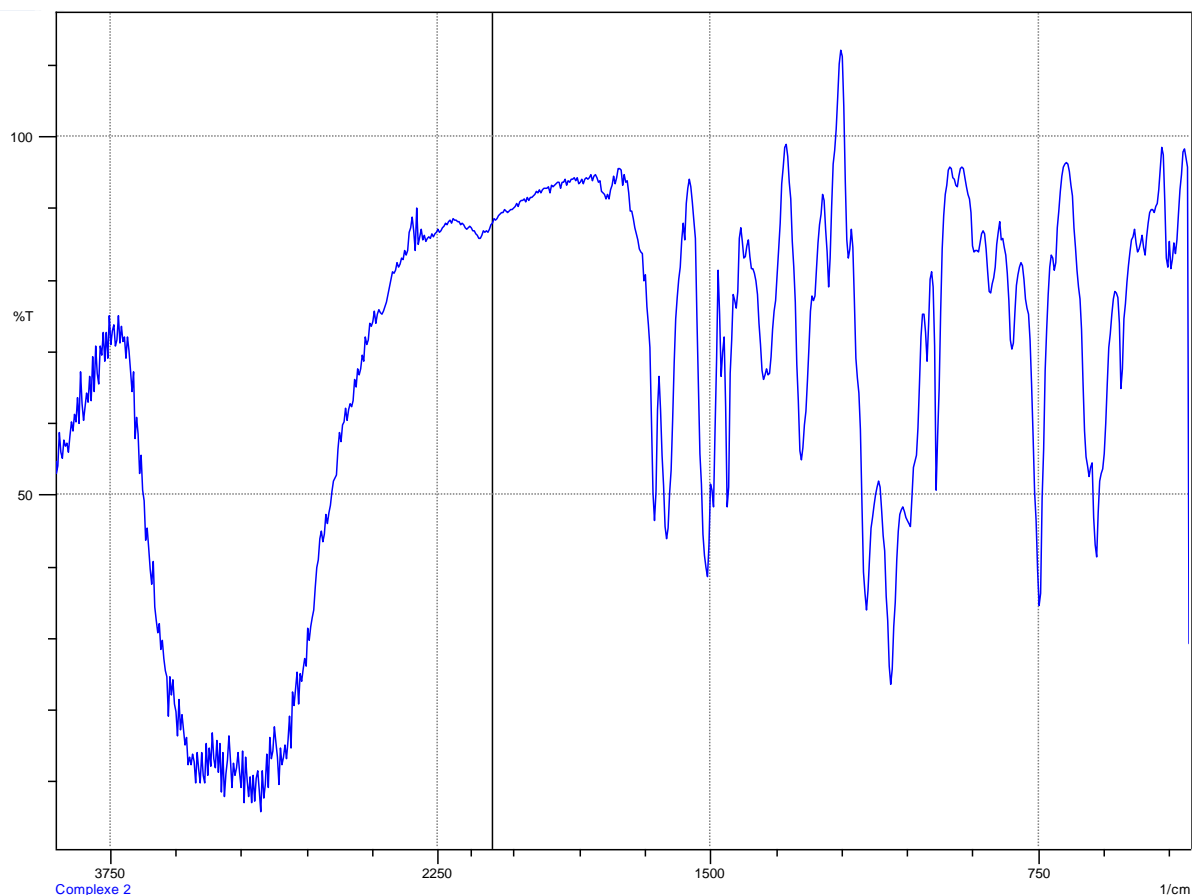


**Figure 35:** Complexe de cuivre CuL2.

#### III.2.2.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR)

Le spectre infrarouge montre la présence d'une large bande aux alentours de 2850-3450 cm<sup>-1</sup> correspondante au groupement OH, et une bande à 1500 cm<sup>-1</sup> qui est assignée au (C=C). Une bande à 1100 cm<sup>-1</sup> qui est assignée au C–N. L'absorption de la fonction imine (C=N) est persistante aux alentours de 1600 cm<sup>-1</sup>.

La figure suivante représente le spectre IR du complexe de cuivre.



**Figure 36 :** Spectre infrarouge du complexe CuL2.

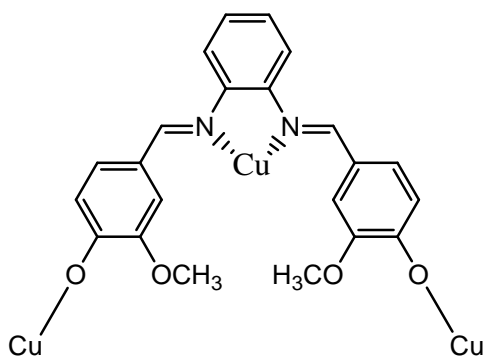
La totalité des bandes de vibration de ce composé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 08 :** Bandes de vibration caractéristiques de complexe CuL2.

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité de l'absorption
C = C	1500	Variable
C – N	1100	Moyenne
C = N	1600	Forte
<b>O–H</b>	<b>2850-3450</b>	<b>Très large</b>

### III.2.3. Complexe de cuivre CuL3

La complexation de CuL3 a été réalisée à partir du ligand L3 et le sulfate de cuivre pentahydraté, le rendement obtenu lors de cette réaction est de 68%. Le complexe a été analysé en utilisant la spectrophotométrie infrarouge IR, La figure suivante représente le complexe CuL3 :

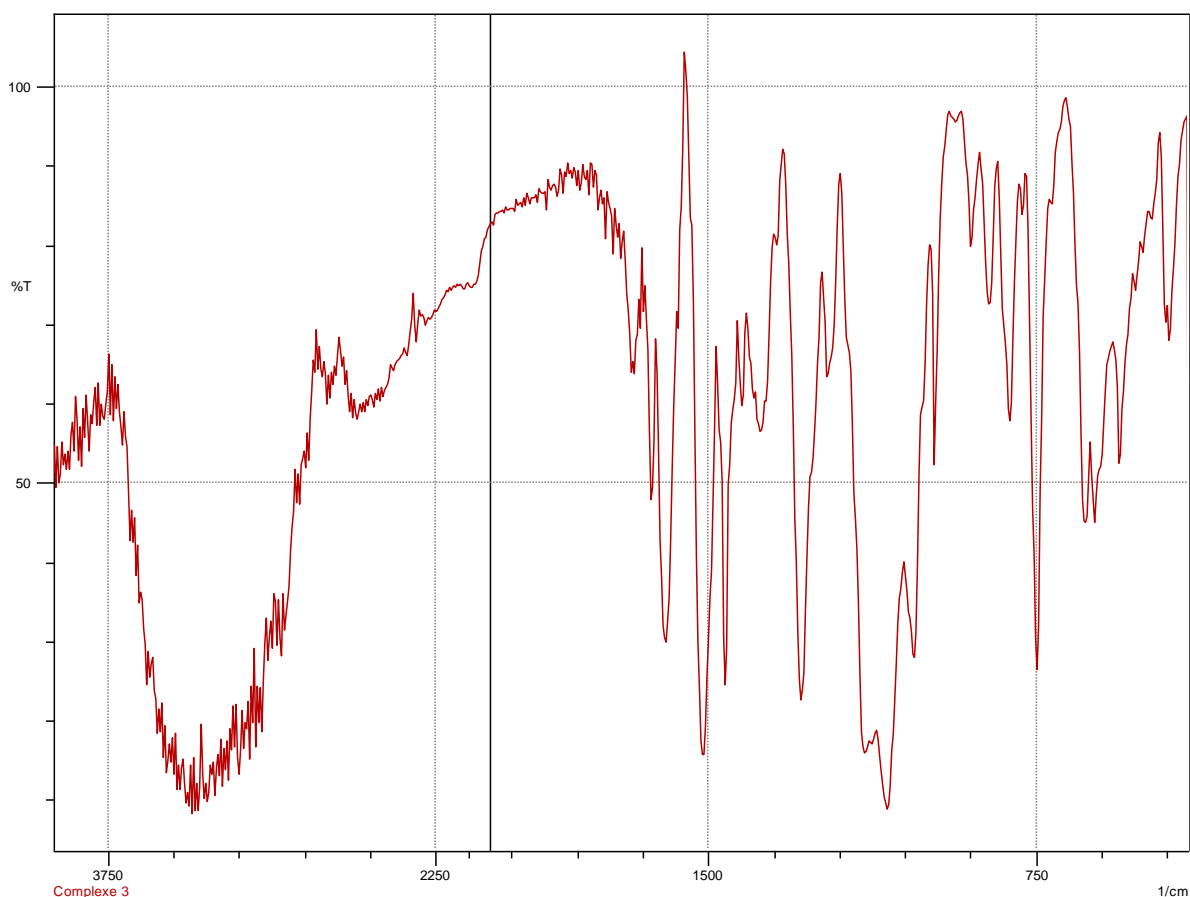


**Figure 37:** *Complexe de cuivre CuL3.*

### III.2.3.1. analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR)

Le spectre infrarouge montre la présence d'une large bande aux alentours de 2920-3600  $\text{cm}^{-1}$  correspondante au groupement OH, et une bande à 1500  $\text{cm}^{-1}$  qui est assignée au (C=C). Une bande à 1280  $\text{cm}^{-1}$  qui est assignée au C-N. L'absorption de la fonction imine (C=N) est persistante aux alentours de 1580  $\text{cm}^{-1}$ .

La figure suivante représente le spectre IR du complexe de cuivre.



**Figure 38:** *Spectre infrarouge de complexe CuL3.*

La totalité des bandes de vibration de ce composé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 09 :** *Bandes de vibration caractéristiques de complexe CuL3.*

## Résultats et discussions

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité de l'absorption
C = C	1500	Variable
C – N	1280	Moyenne
C= N	1580	Forte
<b>O–H</b>	<b>2920-3600</b>	<b>Très large</b>



## CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé et caractérisé des nouveaux composés de type base de Schiff. Ainsi, nous avons focalisé nos efforts sur la synthèse et la caractérisation des leurs complexes du cuivre.

Dans ce contexte, nous avons synthétisé trois complexes bases de Schiff du cuivre.

La réalisation du présent travail de recherche nous a permis de :

- Contribuer à une meilleure connaissance des réactions de condensation et de complexation des ligands de type bases de Schiff.

- Apprendre et maîtriser les techniques de la synthèse organique ainsi que celles de la caractérisation des composés résultants en mettant en oeuvre les techniques d'analyses spectroscopiques habituelles telles l'infrarouge.

- Les données spectroscopiques des ligands et de leurs complexes montrent bien que la coordination des ions métalliques s'effectue avec les sites donneurs de l'azote du groupement imine et le groupement OH phénolique.

La synthèse des ligands se réalise par la condensation d'une diamine avec la vanilline ou l'un de ses dérivés. Cette dernière est une méthode facile à exécuter, ainsi que la réaction de ce ligand avec les métaux de cuivre donne des bons rendements.

Ce travail nous a permis de mettre en évidence la synthèse d'un nouveau ligand et d'un nouveau complexe de cuivre. L'interprétation des spectres IR de ces complexes s'avère bonne. Il y a à la fois apparition et disparition de toutes les bandes nécessaires, malheureusement nous n'avons pas pu terminer leurs caractérisations par manque de moyens.

## Références

- [1] Finaud, J., et al., *Oxidative Stress.*, **2006**, 36 (4), 327-58.
- [2] Mac Laren, D., *Nutrition and Sport.* 8, **2007**.
- [3] Sayre, LM., et al, *Ann Ist Super Sanità.*, **2005**, 41(2), 143-164.
- [4] Goto, M., et al., *Free Radical Biology and Medicine.*, **2008**, 45, 1318–1325.
- [5] Wolinsky, I., *Nutrition in Exercise and Sport.*, **1998**, 684.
- [6] Clarkson, PM., et al, *American Journal of Clinical Nutrition.*, **2000**, 72(2), 637- 646.
- [7] Altan, O., et al., *British Poultry Science.*, **2003**, 44, 545-550.
- [8] Vergani, L., et al., *Eur J Biochem.*, **2004**, 271, 3646–3656.
- [9] Kirschvink, N., et al, *The Veterinary Journal.*, **2008**, 177, 178–191.
- [10] Bloomer, RJ., et al, *Gender Medicine.*, **2008**, 5(3), 218-28.
- [11] Browne, RW., et al, *Biomarkers.*, **2008**, 13(2), 160-83.
- [12] Powers, SK., et al, *International Journal of Sport Nutrition and Exercise Metabolism.*, **2010**, 20, 2–14.
- [13] Lenn, J., et al., *Med Sci Sports Exerc.*, **2002**, 34(10), 1605-13.
- [14] Cuevas, MJ., et al., *Free Radic Res.*, **2005**, 39(4), 431-9.
- [15] Mahoney, DJ., et al., *FASEB J.*, **2005**, 19, 1498–1500.
- [16] Gomez-Cabrera, MC., et al, *Br J Nutr.*, **2006**, 96 (Suppl. 1), S31–S33.
- [17] Liu, JF., et al., *Ann N Y Acad Sci.*, **2005**, 1042, 255-61.
- [18] Knez, WL., et al., *Med Sci Sports Exerc.*, **2007**, 39(2), 283-8.
- [19] Armstrong, RB., et al., *J Appl Physiol.*, **1983**, 54, 80-93.
- [20] Toft, AD., et al, *J Appl Physiol.*, **2000**, 89(6); 2401-6.
- [21] Finkel, T., *IUBMB Life.*, **2001**, 52, 3-6.
- [22] Fenton, H.J.H., *Chem. Soc.*, **1894**, 65, 899- 910.
- [23] Haber, F., et al., *Proceeding of the Royal Society London.*, **1934**, 147, 332-351.
- [24] Walling, C. J., *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 155-157.
- [25] Barb, W.G., et al., *Trans. Faraday Soc.*, **1951**, 47, 462-500 and 591-616.
- [26] Tarr, M.A., *In Environmental Science and Pollution control series.*, **2003**, 26, 165-200.
- [27] Pignatello, J. J., et al., *Crit. Rev. Envi. Sci. Technol.*, 36, **2006**, 1-84.
- [28] Favier, A., *L'Actualité chimique.*, **2003**, 108-117.
- [29] Pastre, J., et al., *Revue Med. Vet.*, **2007**, 158(4) , 180-189.
- [30] Tanguy, M., *Antioxydants Première partie.*, **2009**, 5 (6), 256-260.
- [31] Milbury, P., et al., *Praeger.*, **2008**, 81.
- [32] Barry, H., et al., *Free. Radic. Biol. Med.*, **1999**, 26, 472–81.

- [33] Chelikani, P., et al., *Cell. Mol. Life. Sci.*, **2004**, 61, 192-208.
- [34] Haudiere, J., *Arch. Biochem. Biophys.*, **1983**, 226, 448-457.
- [35] Ryter, S.F., et al., *Free. Radic. Biol. Med.*, **2000**, 28, 289-309.
- [36] Vertuani, S., et al., *Curr. Pharm. Des.*, **2004**, 10, 1677-1694.
- [37] Robertson, D.N., *U.S. Pat.*, **1960**, 2, 920, 101.
- [38] Campbell, K.N., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, 66, 82.
- [39] Cozzi, P. G., *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 410-421.
- [40] Fessenden, R. J., *Brooks/Cole Publishing Company.*, **1998**, 563-564.
- [41] Streitwieser, A., et al., *Introduction to Organic Chemistry.*, **1998**, 1256.
- [42] Santarupa, T., et al., *Journal of Molecular Structure.*, **2009**, 929, 112–119.
- [43] Watkins, B.F., et al., *J. An. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 3549.
- [44] Support de cours « Chimie générale », Université de Fribourg campus virtuel suisse (CVS), **2005**.
- [45] Dutta, S., et al., *Polyhedron.*, **1994**, 13, 1811.
- [46] Wong, C.Y., et al., *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 325.
- [47] Li, Y., et al., *Chem. Commun.*, **2000**, 155.
- [48] Barda, V., et al., *J.Org.-met.Chem.*, **2005**, 690, 23.
- [49] Manchauda, R., *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 1, 144.
- [50] Sidall, T. L., et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1983**, 1185.
- [51] Ray, M.S., et al., *Polyhedron.*, **2003**, 22, 617.
- [52] Mikuriya, M., et al., *Chem.Lett.*, **1995**, 1095.
- [53] Amirnasr, M., et al., *Polyhedron.*, **2006**, 25, 671 – 677.
- [54] Salmon, L., et al., *Chem. Com.*, **2003**, 762.
- [55] Le Borgne, T., et al., *Chem, Eur, J.*, **2002**, 8, 773.
- [56] Commereuc D, *Techniques de l'ingénieur j*, **2003**, 1220 : 1-16.
- [57] Ettling, C., *Ann. Chem. Pharm.*, **1840**, 35, 241.
- [58] Schiff, H., *Ann. Chem. Pharm. Suppl.*, **1864**, 3, 343.
- [59] Basolo, F., et al, *coordination chemistry: chemistry of Metal complexes.*, **1964**, 114-133.
- [60] Schiff, H., *Ann. Chem. Pharm.*, **1869**, 150, 193.
- [61] Schiff, H., *Ann. Chem. Pharm.*, **1869**, 150, 186.
- [62] Delepine, M., *Bull. Soc. Chim.*, **1899**, 21, 943.
- [63] Pfeiffer, P., et al., *J. prakt, Chem.*, **1931**, 129, 163.
- [64] Pfeiffer, P., et al., *Ann. Chem. Pharm.*, **1933**, 503, 84.
- [65] Zetzsche, F., et al., *Chim. Acta.*, **1925**, 8, 596.
- [66] Dubbsky, J.V., et al., *Chem. Commun.*, **1931**, 3, 548.

- [67] Lamour, E., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 1862.
- [68] Muller, J.G., et al., *Journal of Inorganic Biochemistry.*, **1994**, *54*, 3.
- [69] Charo, J., et al., *Journal of Virology.*, **2004**, *78*, 20.
- [70] Horn, A., *Spectroscopy for surface science.*, **1998**.
- [71] Lecloux, A., *Catalysis science and technology.*, **1981**.
- [72] Burt, R. J., et al., *Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1996**, 94.
- [73] Fang, B., et al., *Talanta.*, **2014**, *119*, 601 – 605.
- [74] Wing-kit, *Inorg chem.*, **2006**, *45* (23), 9315-9328.

## Résumé

Notre travail de thèse a pour objectif la synthèse et la caractérisation spectroscopiques (Infrarouge) des ligands bases de Schiff et leurs complexes métalliques de : CuL1, CuL2 et CuL3.

**Mots clés :** Base de Schiff, Complexes, ligand.

## Abstract

Our work of thesis aims at the spectroscopic synthesis and the characterization (Infrarouge) of ligands symmetrical bases of Schiff and their metal complexes of: CuL1, CuL2 and CuL3.

**Keywords:** Schiff base, complexes, ligand.

الملخص :

الهدف من هذا العمل هو تركيب و دراسة ( الطيفية المعتادة الأشعة تحت الحمراء ) الليقانات و معقداتها : CuL1 و CuL2 و

. CuL3

كلمات المفتاح : قاعدة شيف ، معقد ، ليقان .