



Mémoire de Master

Présenté par :

-M^{elle} IATARIENE KATIA

-M^{elle} HAMITOUCHE THINHINANE

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Thème :

Synthèse et caractérisation des complexes à base
de métaux de transition : Cu et Ni

Soutenu le : 20/09/2021

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} Z.GRABA.BENKHODJA	Chimie	Présidente
M ^{elle} G.BOUKEHIL	Chimie	Examinatrice
M ^{me} H.ISSAADI	Chimie	Encadreur

Remerciements

Nous tenons à remercier en premier lieu Dieu de nous avoir donné le courage et la volonté pour réaliser ce travail.

Nos vifs remerciements sont destinés à M^{me} H.ISSAADI, notre enseignante à l'Université de Bejaia, pour nous avoir proposé ce sujet, la confiance qu'elle nous a accordée durant cette période de mémoire passée sous sa responsabilité ainsi que pour ses précieux conseils et orientations notamment pour nos diverses interrogations et pour la rédaction de ce mémoire.

Nous remercions chaleureusement Mesdames les membres du Jury : M^{me} Z.Benkhodja enseignante à l'université de Bejaia d'avoir accepté de présider cette soutenance, M^{elle} G.BOUKEHIL enseignante à l'université de Bejaia, d'avoir accepté d'examiner notre travail.

DEDICACES

Dieu je te remercie.

Je commence par dédier ce modeste travail à mes chers parents Mohamed et Soraya pour leurs encouragements et conseils durant tout mon parcours d'études je vous remercie.

A mes chers frères Hocine et lamine.

A ma famille mes oncles, mes tantes, mes cousins ainsi que mes chères cousines.

A ma cousine kami, ma copine chaima ainsi que toutes mes autres amies.

A toutes la famille latariene et Ghanem,

A ma binôme Thinhinane

A tous mes enseignant(e)s durant mon cycle universitaire, je garde que de bons souvenirs.

Enfin je termine par dédier ce travail à toutes personnes chères à mes yeux. Votre présence à mes côtés fait de moi une personne forte et joyeuse.

Katia

Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents Belaid et Nadia pour leur soutien, et la confiance qu'ils m'ont accordée je vous remercie infiniment. À mon grand frère Youva qui m'a toujours encouragé tout au long de mon parcours, ainsi que mes sœurs Thiziri et Fadhema N'Soumer, et mon adorable frère Zillasene. Je tiens à remercier mes chères tantes, mes oncles en particulier dada Idir, mes cousins ainsi que mes cousines. À ma sœur et cousine Dyhia qui a toujours été à mes cotés. A la famille Hamitouche et Ybeggazene ainsi que la famille Amrane. À mes grand-mères, à la mémoire de mes grand-pères sans leurs conseils je ne serai pas arriver à mon but. À ma binôme Katia qui était patiente et compréhensive tout au long de ce projet. A mes chères amies Ryma, Myassa et Mounia, À tous mes enseignant(e)s durant mon cursus universitaire ainsi que les techniciennes de laboratoire génie des procédés, sans oublier mes amies Chimistes. En fin je dédie ce travail à toutes les personnes qui ont partagés avec moi les meilleurs moments et les plus difficiles moments de ma vie .Aucun mot ne pourrait exprimer ma gratitude, mon amour et mon respect. Je remercie dieu pour cette chance.

THINHINANE

Liste des abréviations :

Abs : Absorbance

A.S : Acide salicylique

°C : Degrés Celsius

Cu : Cuivre

DMSO: DiMéthylSulfOxyde

DRX : Diffraction des rayons X

Epa: Potentiel du pic anodique

Epc : Potentiel du pic cathodique

E(V) : Potentiel en volt

Ipa : Intensité pic anodique

Ipc : Intensité pic cathodique

IR : Infra Rouge.

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

L : Ligand

La : Lanthane

M : Mole/litre

Ni : Nickel

OPD : Ortho-phénylènediamine

UV : Ultra-Violet

nm : Nanomètre.

Sc : Scandium

T : Transmittance.

μA : Microampère.

V : Volt

X : Les halogènes (Fluor, Chlore, Brome, Iode)

Y : Yttrium

λ : Longueur d'onde.

v : Vibration d'élongation

Les Echantillons

E1 : Complexe de cuivre méthode 1, T° =de 60°C , temps de synthèse : 1h ligand +1h complexation.

E2 : Complexe de cuivre méthode 2, T° =de 70°C , temps de synthèse : 7h ligand +7h complexation.

E3 : Complexe de cuivre méthode 1 (en doublant la quantité d'ortho-phénylénédiamine), T° = 60°C , temps de synthèse : 1h ligand +1h complexation.

E4 : Complexe de cuivre méthode 1 (en doublant la quantité d'Acide salicylique), T° = 60°C , temps de synthèse : 1h ligand +1h complexation.

E5 : Complexe de cuivre méthode 1, T° = 60°C , temps de synthèse : 3h ligand +3h complexation.

E6 : Complexe de cuivre méthode 1, T° = 70°C , temps de synthèse : 1h ligand +1h complexation.

E7 : Complexe de nickel méthode 1, T° = 60° , temps de synthèse : 1h ligand +1h complexation.

Listes des figures :

Figure 1: Mécanisme de formation d'un complexe	7
Figure 2: Appareil Infra-rouge (IR).....	14
Figure 3: Appareil de mesure de l'UV-Visible	15
Figure 4: Fusiomètre	16
Figure 5: conductimètre.....	16
Figure 6: Allure générale d'un voltamogramme.....	17
Figure 7: Cellule électrochimique (montage à trois électrodes).....	18
Figure 8 : La diffraction des rayons X par un cristal.....	19
Figure 9: Diffractogramme à rayons X	20
Figure 10: Complexe E1.....	21
Figure 11: Synthèse du ligand E2.....	22
Figure 12: Complexe E2.....	23
Figure 13: Spectre UV/Vis de complexe E1	25
Figure 14: Spectre UV/Vis du complexe E2	26
Figure 15: Spectres des deux complexes E1 et E2.....	27
Figure 16: Spectres IR du complexes E1 et E2	28
Figure 17: Spectre IR des complexe E1, E2 et les ligands acide salicylique et Ortho-phénylénédiamine.....	30
Figure 18: Spectre UV/Visible des complexes de cuivre E1, E3 et E4.....	32
Figure 19: Spectre IR des complexes de cuivre E1, E3 et E4	33
Figure 20: Spectres UV/Visible des complexes E2 et E5	35
Figure 21: Spectre IR des complexes E2 et E5	36
Figure 22: Spectre UV/Visible des complexes E1 et E6.....	39
Figure 23 : Spectres IR des complexes E1 et E6.....	40
Figure 24: Voltamogramme cyclique de l'échantillon E1 dans le DMSO 10^{-1} M et NaClO_4 ..	42
Figure 25: Voltamogramme cyclique de l'échantillon E2 dans le DMSO 10^{-1} M et NaClO_4	232
Figure 26: Spectre DRX des échantillons E1/E2	43
Figure 27 : Spectre d'absorption infrarouge du complexe E7	45

Liste des schémas :

Schéma 1: Structure du ligand.....	22
------------------------------------	----

Liste des tableaux

Tableau 1: Caractéristiques des réactifs utilisés.....	11
Tableau 2: Caractéristiques des solvants utilisés	12
Tableau 3: Caractéristiques des complexes E1 et E2.....	24
Tableau 4: Principales bandes d'absorption dans UV/Vis des complexes E1 et E2	24
Tableau 5: Principales bandes d'absorption dans l'IR des complexes E1 et E2	29
Tableau 6: Caractéristiques physico-chimique des complexes E1, E3 et E4.....	31
Tableau 7: Principales bandes d'absorption dans l'IR des complexes E1, E3 et E4	33
Tableau 8: Caractéristiques physico-chimique des complexes E2, E5	34
Tableau 9: Principales bandes d'absorption dans l'IR des complexes E2 et E5	37
Tableau 10: Caractéristiques physico-chimique des complexes E1 et E6	38
Tableau 11: Principales bandes d'absorption dans l'IR des complexes E1 et E6.....	41
Tableau 12 : Caractéristiques physico-chimique du complexe E7	44
Tableau 13: Principales bandes d'absorption dans l'IR du complexe E7	46

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Rappels bibliographiques	
I.1. Introduction:	2
I.2. Chimie des coordinations	2
I.2.1. Ligand.....	2
I.2.1.1. Acide salicylique.....	2
I.2.1.2. Diaminobenzène.....	2
I.3. Généralités sur les métaux de transition	3
I.3.1. Les propriétés des métaux de transition.....	3
a) Propriété chimique.....	3
b) Propriétés physique.....	4
I.3.2. Le cuivre(Cu)	4
I.3.2.1. Utilisation du cuivre.....	4
I.3.2.2. Le cuivre et la santé	5
I.3.3. Le Nickel (Ni)	5
I.4. Les Complexes	6
I.4.1. Mécanisme de formation d'un complexe.....	7
I.4.2. Classification des complexes.....	8
I.4.3. Formation des complexes de coordination.....	8
I.4.4. Nombre de coordination (ou coordinence) & structure des complexes.....	8
I.4.5. Facteurs influençant sur la stabilité d'un complexe.....	8
I.5. Complexes de nickel	9
I.6. Complexes de cuivre	9
I.6.1. Complexes de cuivre à l'ortho-phénylènediamine.....	10
I.6.2. L'intérêt biologique des complexes mixtes.....	10
Chapitre II : Produits et techniques d'analyse	
II.1. Introduction	11
II.2. Réactifs et solvants	11
II.2.1. Réactifs:	11
II.2.2. Solvants :.....	12
II.3. Techniques de caractérisations	13
II.3.1. Spectroscopie infrarouge.....	13

II.3.1.a. Définition.....	13
II.3.1.b. Principe et appareillage :.....	13
II.3.2. La spectroscopie UV-visible.....	14
II.3.2.a Définition.....	14
II.3.2.b. Principe et appareillage :	15
II.3.3. Point de fusion.....	14
II.3.4. Conductimétrie.....	16
II.3.5. Voltampérométrie cyclique.....	16
II.3.6. Technique de diffraction des rayons X (DRX)	18

Chapitre III : Synthèse, caractérisation et discussion

<i>III.1. Introduction:</i>	21
<i>III.2. Synthèse des complexes mixtes</i>	21
III.2.1. Complexe de cuivre.....	21
III.2.1.a Première méthode.....	21
III.2.1.b. La deuxième méthode :.....	22
Synthèse du ligand :.....	22
Complexe de Cuivre-Ligand.....	22
<i>III.3. Caractéristiques physico-chimique</i>	23
<i>III.4. Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible</i>	24
<i>III.5. Caractérisation par la spectroscopie IR</i>	27
III.5.1. Caractérisation par la spectroscopie IR des complexes.....	27
III.5.2. Comparaison des spectres IR entre les ligands et les complexes.....	29
<i>III.6. Optimisation de la complexation</i>	30
III.6.1. Effet de la concentration du ligand sur la complexation.....	31
III.6.1.1. Caractéristiques physico-chimique :.....	31
III.6.1.2. Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible.....	31
III.6.1.3. Caractérisation par la spectroscopie IR.....	32
III.6.2. Effet du temps sur la complexation.....	34
III.6.2.1. Caractéristiques physico-chimique.....	34
III.6.2.2. Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible.....	34
III.6.2.3. Caractérisation par la spectroscopie Infra rouge (IR).....	36
III.6.3. Effet de la température.....	37
III.6.3.1. Caractéristiques physico-chimique :	37
III.6.3.2. Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible.....	38
III.6.3.3. Caractérisation par la spectroscopie infrarouge.....	39
<i>III.7. Etude électrochimique</i>	41
<i>III.8. Etude structurale</i>	43

III.9. Complexe de nickel _____ 44

III.9.1. Caractéristiques physico-chimique :..... 44

III.9.2. Caractérisation par spectroscopie IR..... 44

Conclusion

Références bibliographiques

Annexe

Résumé



Introduction

Introduction

La chimie de coordination est une discipline qui associe le plus souvent la chimie inorganique et la chimie organique. Plus précisément dans ce système, des molécules organiques appelées ligands sont liées à un atome ou ion inorganique central.

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 [1].

Dans ce travail nous rapportons la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes solides de cuivre et nickel avec l'ortho phénylène diamine comme ligand principal et l'acide salicylique ligand secondaire.

L'interaction entre un ligand donneur d'électrons et un cation métallique peut être assimilée à une association entre une base et un acide de Lewis. L'éthylènediamine est le plus simple des polyamines, il se comporte comme un ligand bidentate qui peut former deux liaisons de coordination avec un atome de métal par les deux doublets d'électrons libres des deux atomes d'azotes. En outre, des complexes de ligands mixtes s'avèrent généralement, biologiquement plus actifs que le ligand lui-même.

Les ions métalliques comme le cuivre et le nickel sont parmi les éléments essentiels présents dans beaucoup d'espèces, en l'occurrence les protéines. Cependant, un excès de ces ions dans l'organisme humain peut nuire gravement à la santé. Le cuivre(II) et le nickel(II) sont capables de réagir avec des ligands mono-, bi- et polydentés pour former des composés complexes avec diverses applications (environnementale, biologique et médicale).

Dans la littérature, beaucoup de travaux ont été effectués sur les complexes de métaux de transition avec des acides aminés.

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés aux complexes de cuivre et de Nickel en vue d'application biologique (antibactérienne, antifongique et antioxydante).



Rappels Bibliographiques

I.1. Introduction

Au cours de ce chapitre nous allons citer quelques rappels bibliographiques concernant la chimie des coordinations, les ligands ainsi que les métaux de transition.

I.2. Chimie de coordination

Discipline qui traite les propriétés des associations entre cations et ligands, lorsque l'association est une entité indépendante on retrouve la notion de complexe de coordination [2].

I.2.1. Ligand

Atomes ou molécules qui au moins formellement peuvent être considérés comme donneurs d'électrons envers un atome accepteur d'électrons [3].

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 [4].

Les ligands peuvent être constitués d'un seul atome ou groupe d'atomes chargés négativement tels que les anions : halogénures, hydroxy, cyanures..., des molécules neutres comme l'eau, l'ammoniac ...ou des molécules complexes neutres ou chargées (organiques ou inorganiques) [5].

I.2.1.1. Acide salicylique

L'acide salicylique est un composé aromatique ayant deux fonctions : l'une c'est l'acide carboxylique et l'autre l'alcool en position ortho. C'est un composé d'une très grande importance, en effet on le trouve dans le domaine de la médecine (pour ses propriétés antalgiques et anti-inflammatoires exfoliante, astringente, régénérant, antiseptique. Mais aussi pour son action kératolytique c'est-à-dire sa capacité à éliminer les couches superficielles de l'épiderme) [6].

I.2.1.2. Diaminobenzène

Le diaminobenzène est un composé aromatique de formule $C_6H_8N_2$, constitué d'un cycle benzénique substitué par deux groupes amines.

Comme tous les benzènes disubstitués, il existe sous la forme de trois isomères structuraux, les composés ortho, méta et para, selon la position relative des deux substituants sur le cycle.

L'ortho-phénylènediamine (OPD) est un composé organique de formule $C_6H_4(NH_2)_2$. Cette diamine aromatique est un précurseur important pour de nombreux composés hétérocycliques.

Il est isomérique avec la méta-phénylènediamine et la para-phénylènediamine, il est communément appelé OPD. Les complexes d'OPD et de base de Schiff dérivés de ce ligand ont une variété d'applications, biologiques, médicales et analytiques. L'OPD est utilisé dans le cuivre catalysé de quinoxalines.

La 1,2-phénylènediamine apparaît sous forme de cristaux monocliniques incolores si elle est pure ; cristaux jaune brunâtre de qualité technique ou solide brun sableux. Utilisé dans la fabrication de colorants, la photographie, la synthèse organique [7].

I.3. Généralités sur les métaux de transition

Un métal de transition, ou élément de transition, est selon la définition de l'IUPAC, « un élément chimique dont les atomes ont une sous-couche électronique d ou f incomplète, ou qui peuvent former des cations dont la sous-couche électronique d est incomplète » [8]. Ils ont beaucoup d'utilisations dans notre société. Le cuivre pour les câbles électriques et les conduites d'eau, l'argent pour la photographie, le cobalt comme additif à l'acier.

Certains de ces métaux sont aussi vitaux pour l'organisme, le zinc est trouvé dans plus de 150 biomolécules [9].

I.3.1. Propriétés des métaux de transition

a) Propriété chimique

Excepté les éléments de la première colonne (Sc, Y et La), la plupart des éléments du bloc d sont peu réactifs vis à vis de l'eau à température ordinaire. Au contact de l'atmosphère, ils se recouvrent d'une fine pellicule d'oxyde qui protège le métal de l'attaque chimique dans les conditions standards [10].

b) Propriétés physiques

En général, les éléments de transition ont des densités et des températures de fusions élevées. Ils présentent des propriétés magnétiques et peuvent former des liaisons ioniques et covalentes avec les anions, ces composés étant vivement colorés [11].

Ils conduisent bien la chaleur et l'électricité. Certains sont aimants (fer, cobalt, nickel). Tous les métaux du bloc *d* sont ductiles, brillants. Ils sont caractérisés par un éclat métallique argenté sauf le cuivre et l'or qui sont respectivement de couleur rouge-brun et jaune. Ils sont malléables, c'est-à-dire qu'ils peuvent être réduits en feuilles par martelage ou passage dans un laminoir. L'élément le plus aisé à mettre en forme étant l'or.

Les métaux de transition forment entre eux de nombreux alliages. Ils adsorbent également différentes substances. Elle provoque souvent une activation de l'espèce adsorbé qui explique l'utilisation des métaux comme catalyseur [12].

I.3.2. Le cuivre(Cu)

Métal rougeâtre, malléable et extrêmement conducteur. Il est utilisé pour tous les circuits électriques classiques, les câbles, le sulfate de cuivre hydraté est bleu.

Les propriétés déterminant les emplois du cuivre et de ses alliages sont par ordre d'importance : la conductivité électrique, la résistance à la corrosion, la conductivité thermique, la malléabilité, l'aptitude au soudage et au brasage, les propriétés fongicides [1].

Le cuivre possède une orbitale S occupée par un seul électron sur des sous-couches totalement remplies, ce qui permet la formation de liaisons métalliques tandis que le nickel, le cobalt et le reste des métaux 3*d* ont l'orbital S totalement occupée sur des sous-couches partiellement remplies. On le trouve usuellement, comme la plupart des métaux à usage industriel ou commercial, sous une forme polycristalline [5].

I.3.2.1. Utilisation du cuivre

Les propriétés du cuivre (haute conductibilité électrique, résistance à la corrosion) font de ce métal une ressource naturelle très utilisée. Dans l'électricité, l'électronique, les télécommunications (réseaux câblés, microprocesseurs, batteries), dans la construction (tuyauterie d'eau, couverture), dans l'architecture, les transports (composants électromécaniques, refroidisseurs d'huile, réservoirs, hélices), les machines-outils, des produits d'équipement (plateformes pétrolières) et de consommation (ustensiles de cuisine) mais aussi des pièces de monnaie comme l'euro [11].

I.3.2.2. Le cuivre et la santé

Parmi les métaux utilisés en médecine, le cuivre et ses complexes occupent une place de choix. On distingue principalement trois types d'utilisation thérapeutique du cuivre (principalement sous sa forme Cu^{2+}) : dans le traitement des inflammations, des agressions infectieuses ou encore de certains cancers avec le fer et le zinc.

Le cuivre est un des principaux éléments métalliques indispensables à tout organisme vivant. En solution, il peut adopter deux états d'oxydation différents et se trouver ainsi sous la forme Cu^+ ou Cu^{2+} [11].

Ainsi le couple d'ion $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ est l'un des systèmes rédox les plus communs des processus biologiques. Pour cela, le cuivre est présent dans un grand nombre d'enzymes.

Mais, le cuivre libre est toxique pour l'être vivant, voilà pourquoi sa concentration est extrêmement contrôlée par l'organisme [8].

Des dérivés cuivreux di- et trivalents possédant une géométrie de coordination linéaire et plan trigonal, respectivement, sont aussi connus. Si le cuivre(I) préfère très largement être entouré par quatre ligands adoptant une géométrie tétraédrique, le cuivre(II) adopte typiquement une géométrie de coordination plan carré, parfois trigonal avec deux ligands axiaux faiblement liés (octaédrique) [12].

I.3.3. Le Nickel (Ni)

Le nickel est un métal blanc grisâtre, relativement dur (point de fusion 1453 °C), ayant des propriétés ferromagnétiques, malléable, ductile, tenace et résistant à la corrosion et à l'oxydation [13].

Les propriétés les plus connues du nickel (sa dureté, sa malléabilité et sa haute résistance à la corrosion) permettent d'obtenir des performances supérieures dans les environnements difficiles et à températures extrêmement élevées. C'est en raison de ces propriétés que les matériaux qui contiennent du nickel jouent un rôle si important pour fournir de l'énergie, des transports, de la nourriture et de l'eau potable [14].

Le sulfure de nickel est utilisé dans la production de catalyseurs et dans l'hydrogénation des composés du soufre en pétrochimie [15].

L'étude de la chimie de coordination du nickel a suscité un intérêt considérable ces dernières années. Depuis, l'ion Ni(II) joue un rôle important dans les processus biologique et géochimique.

L'ion Ni(II) de configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ a tendance à former des complexes de géométrie carrée-plane et octaédrique d'une grande stabilité.

Dans la chimie de nickel, le Ni(II) est en état d'oxydation le plus important soit dans une solution aqueuse ou non-aqueuse. Le Ni(II) forme des sels avec presque tous les anions en solution aqueuse et en absence d'un ligand complexant fort, il existe sous forme d'un ion vert $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [16].

Beaucoup d'études ont montré que les ions Cu(II) et Ni(II) sont capable de déprotoner l'atome d'azote de l'amide en formant une espèce chélate stable. De plus, ces éléments sont impliqués dans plusieurs processus biologiques. Les complexes de Ni(II) et Cu(II) avec les ligands du dipeptide sont les plus étudiés parmi tous les complexes avec les métaux de transition de la première série.

I.4. Les Complexes

Un complexe dit composé de coordination est un édifice poly-atomique constitué d'un ou de plusieurs cations (le plus souvent métallique) entouré de plusieurs ligands (coordinats) qui sont des molécules ou des ions qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le cation, formant ainsi des liaisons chimiques avec celui-ci [17].



Avec :

M : Atome central (métal),

L : Ligands pairs (apporte une ou plusieurs pairs 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.

I.4.1. Mécanisme de formation d'un complexe

Un complexe est obtenu en effectuant une réaction acide-base de Lewis entre :

- Un métal (acide de Lewis)
- Un ligand (base de Lewis)

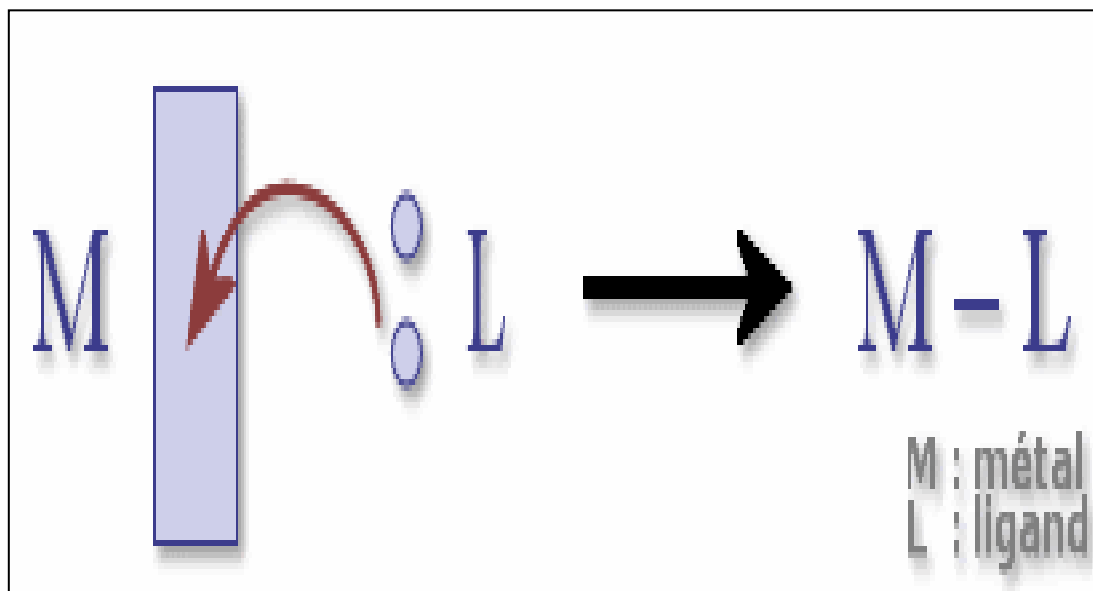


Figure 1: Mécanisme de formation d'un complexe

La dissociation d'un complexe est l'une des principales caractéristiques qui est à l'origine de nombreuses réactions en solution par déplacement d'équilibre dans lesquelles le cation central libère un ou plusieurs ligands dont il s'est entouré.

L'ion central et les ligands forment ainsi une sphère de coordination interne, en dehors de la sphère interne, les autres ions ne faisant pas partie de cette sphère, se situent à une plus grande distance de l'ion central et constituent la sphère de coordination externe. Ces ions sont chargés positivement si la sphère interne du complexe est chargée négativement et ils sont chargés négativement si l'ion complexe est positif.

Les charges des ions complexes sont égales à la somme algébrique des charges de l'ion central et des coordinats ; et la charge de l'ion central est prise égale à son degré d'oxydation [18].

I.4.2. Classification des complexes

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions ou d'atomes centraux qu'ils comportent. Ce sont des complexes monométalliques (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques, on la désigne par les termes bimétalliques (binucléaire), (trimétallique), (trinucléaire), polymétallique (polynucléaire) [19]19.

I.4.3. Formation des complexes de coordination

Une autre caractéristique des métaux de transition est la facilité de former des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons, les ligands. Ceux-ci s'unissent aux métaux de transition par un type de liaison particulière, dite de coordination (ou liaison dative), nettement plus faible que la liaison de covalence.

La liaison de coordination est une mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons, en provenance de la couche 2S du ligand, avec des orbitaux vides du métal [11]. Elles peuvent être de simples interactions électrostatiques ou de véritables liaisons covalentes [19].

I.4.4. Nombre de coordination (ou coordinence) & structure des complexes

Une vaste gamme de coordinence est possible (généralement de 2 à 9), Les valeurs les plus fréquentes sont 4 et 6.

Trois facteurs déterminent la coordinence d'un complexe :

- La taille de l'atome ou de l'ion central,
- Les interactions stériques entre les ligands,
- Les interactions électroniques. Grande variété des géométries de coordination (richesse structurale) [1].

I.4.5. Facteurs influençant sur la stabilité d'un complexe

La stabilité d'un complexe est un paramètre très intéressant, mais il est très difficile de prévoir a 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 [20].

I.5. Complexes de nickel

Le nickel est un élément dont l'intérêt biologique ne cesse de croître. Divers complexes à base de nickel ont été utilisés avec succès comme agent anti-épileptiques, anticonvulsifs [21].

Un nouveau chromone thiosemicarbazone et son complexe Ni (II) ont été synthétisés et caractérisés. Les modes de liaison du complexe et du ligand avec CT-ADN ont été caractérisés par des techniques spectrales et mesure de viscosité. Les résultats obtenus suggèrent que le mode de liaison du ligand et son complexe avec l'ADN est de type intercalaire. Cette expérience a révélé que le complexe présente une meilleure affinité à l'ADN que le ligand seul. Les expériences menées sur le pouvoir inhibiteur du complexe et du ligand sur les trois types de cellules cancéreuses (Hela, Raji et Thp-1) suggèrent que le complexe a une grande activité anti-cancéreuse [22].

I.6. Complexes de cuivre

Les complexes de cuivre avec des composés aromatiques, hétérocycliques ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leur diversité et propriétés physiques et chimiques. En combinaison avec différents ligands biologiques, ils ont des applications potentielles en biomédecine, industrie, protection de l'environnement et science des matériaux.

La majorité des complexes métalliques à base de cuivre ont été examinés pour des activités antibactériennes et antifongiques [12].

Les complexes cuivriques des dérivés de l'acide salicylique ont des effets antipyrétiques plus importants que ceux des composés en présence de cuivre non complexé [23].

Le Cuivre(II) est impliqué dans le métabolisme de dioxygène (transport, stockage et activation). Il joue un rôle essentiel dans la désactivation du superoxyde et dans la chaîne respiratoire. De plus, le cuivre se trouve relativement à concentrations élevées dans le cerveau sous forme labile, il est généralement complexé par les acides aminés ou les peptides. Le nickel est essentiellement présent dans quatre espèces différentes d'enzymes (uréase, hydrogénase, déhydrogénase et méthyle coenzyme M réductase)[18].

I.6.1. Complexes de cuivre à l'ortho-phénylènediamine

Des études sur les complexes de l'o-phénylènediamine se poursuivent depuis de nombreuses années. La préparation de complexes de diamines aromatiques présente un intérêt particulier, car l'utilisation d'atomes d'azote pour la coordination avec un seul cation est

directement liée à sa localisation en position ortho, méta ou para. Lorsque l'o-phénylènediamine est utilisée comme ligand, la proximité des atomes d'azote permet leur coordination avec le même cation métallique, conduisant principalement aux espèces monomères. Les ligands amines aromatiques diffèrent de leurs analogues aliphatiques dans plusieurs aspects. Contrairement aux amines aliphatiques, les amines aromatiques sont moins basiques du fait de la délocalisation de la paire d'électrons sur l'atome d'azote vers le cycle aromatique. Les amines aliphatiques sont flexibles, tandis que les amines aromatiques sont rigides et préfèrent un arrangement planaire. Ainsi les amines aromatiques sont une classe intéressante de ligands [4].

I.6.2. L'intérêt biologique des complexes mixtes

Beaucoup d'attention a été accordée aux études des complexes mixtes ces dernières années en raison de leur large domaine d'application dans divers domaines de l'activité chimique et surtout en raison de leur présence dans les systèmes biologiques, environnementaux et autres. En fait, de nombreux complexes de métaux naturels sont des complexes de ligands mixtes, contenant deux ligands différents ou plus, ou un ligand macromolécule unique ayant deux ou plusieurs types d'atomes donneurs.

De plus, les complexes mixtes sont généralement plus actifs biologiquement que le ligand lui-même et ses complexes binaires. Dans la littérature, certains chercheurs ont rapporté l'utilisation de complexes métalliques dans la lutte contre les infections microbiennes [4].



Produits et techniques d'analyses

II.1. Introduction

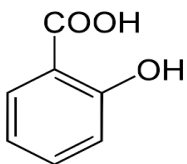
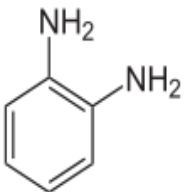
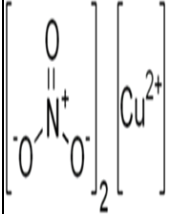
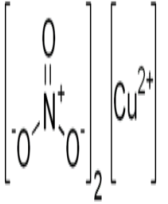
Dans ce chapitre on décrit les produits, les procédés expérimentaux ainsi que les techniques utilisés pour l'élaboration et la caractérisation des complexes à base de métaux de transition.

II.2. Réactifs et solvants

II.2.1. Réactifs :

Les réactifs utilisés pour la synthèse de nos complexes sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1: Caractéristiques des réactifs utilisés

Réactifs	Acide salicylique	Ortho-phénylénédiamine	Nitrate de cuivre	Nitrate de nickel
Nom selon IUPAC	Acide 2-acétyloxybenzoïque	Benzène-1,2-diamine	Nitrate de cuivre (II)	Nitrate de nickel (II)
Formule brute	$C_9H_8O_4$	$C_6H_4(NH_2)_2$	$Cu(NO_3)_2$	$Ni(NO_3)_2$
Masse moléculaire (g/mol)	138,121	108,144	187,56	182,703
Température d'ébullition °C	211	257	170	136
Formule chimique				

II.2.2. Solvants :

Tableau 2: Caractéristiques des solvants utilisés

Réactifs	Diméthylsulfoxyde (DMSO)	Perchlorates de sodium
Formule brute	C_2H_6OS	$NaClO_4$
Masse moléculaire	78,133g/mol	122,44/mol
Température d'ébullition	190,85°C	130°C
Formule chimique	$ \begin{array}{c} O \\ \\ H_3C - S - CH_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} O \\ \\ O = Cl - O^- \quad Na^+ \\ \\ O \end{array} $

II.3. Techniques de caractérisations

Dans le but de confirmer l'obtention des produits visés par les différentes procédures de synthèse exploités dans ce travail, les produits de synthèses ont fait l'objet d'une étude par spectrophotométrie UV-Visible et infra rouge et par voltampérométrie cyclique par la mise en évidence des propriétés spectrales et électrochimiques des différents composés.

II.3.1. Spectroscopie infrarouge

II.3.1.a. Définition

C'est une technique d'analyse spectroscopique qui permet d'étudier les vibrations des molécules qui ont des liaisons possédantes un moment dipolaire non nul, le domaine d'étude de l'infrarouge s'étant de 0.8 à 1000 μm .



II.3.1.b. Principe et appareillage

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Lorsque la molécule absorbe l'énergie fournie par radiation électromagnétique infrarouge, elle passe de son état énergétique initial à un état excité, sachant que l'énergie interne d'une molécule est composée des énergies de transition, de rotation et de vibration et l'énergie électronique, cette absorption se traduit par l'apparition des bandes caractéristiques de chaque composé organique à une fréquence donnée [20].

Les spectres infrarouges de nos complexes ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Agilent technologies Cary 630 FTIR ($4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$) comme le montre la figure 2.



Figure 2: Appareil Infra-rouge (IR)

II.3.2. La spectroscopie UV-visible

II.3.2.a Définition

C'est une technique d'analyse spectroscopique qui concerne les transitions électroniques dans les molécules [24]. Le domaine d'étude de l'ultra-violet visible s'étant de 0.1 à 0.75 μ m.



II.3.2.b. Principe et appareillage :

Une transition UV-visible (souvent 180 à 750 nm) correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante.

La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité. Mais toutes les transitions énergétiquement

possibles ne sont pas permises. Le photon fait changer la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron avant et après la transition mais ne fait pas changer le spin de cet électron [20].

La spectrophotométrie UV-visible nous renseigne sur l'environnement de l'ion métallique dans les complexes.

Les spectres UV-visible des complexes ont été enregistrés en solution dans le DMSO ou dans l'eau à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU UV-160PC comme le montre la figure 3.



Figure 3: Appareil de mesure de l'UV-Visible

II.3.3. Point de fusion

C'est une technique expérimentale qui permet de déterminer la température de passage d'un état solide à l'état liquide.

Les points de fusion des composés étudiés ont été déterminés en utilisant des tubes capillaires à l'aide d'un appareil digital de type Electrothermal comme le montre la figure 4.

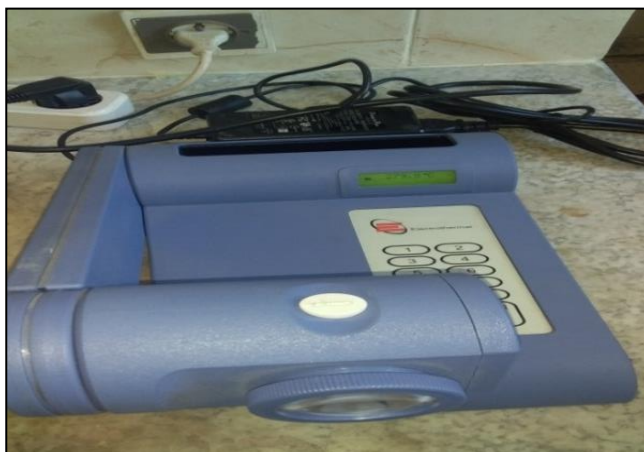


Figure 4: Fusiomètre

II.3.4. Conductimétrie

La conductimétrie est une méthode de mesure des propriétés conductrices d'une solution à l'aide d'un conductimètre. Elle permet de mesurer la capacité des ions à transporter le courant électrique [25] comme le montre la figure 5.



Figure 5: Conductimètre

II.3.5. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une méthode potentiodynamique très utilisée en électrochimie pour l'étude préliminaire des systèmes électrochimiques [26]. Cette technique consiste à imposer une rampe linéaire en potentiel avec une vitesse de balayage déterminé, ainsi la variation de courant électrique est mesurée par rapport à celle du potentiel.

La voltampérométrie cyclique est utilisée pour étudier les propriétés redox des structures d'interface et de composés chimiques à l'interface de l'électrode, en particulier des composés de coordination [27].

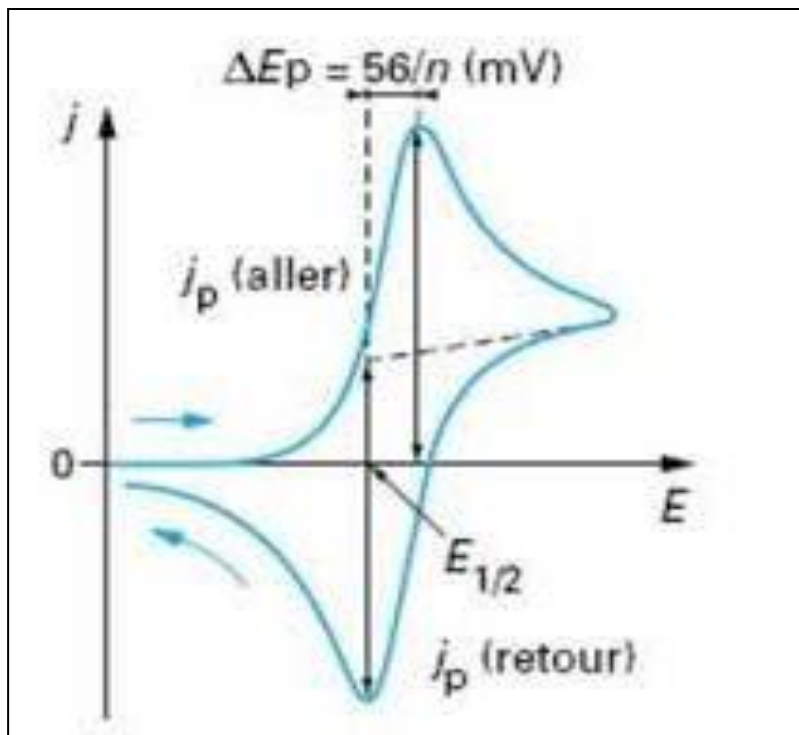


Figure 6: Allure générale d'un voltamogramme

L'allure générale de la courbe voltampérométrique $I = f(E)$ est représentée sur la figure 6, Elle est caractérisée par un pic de courant correspondant à la réduction (respectivement l'oxydation) de l'espèce électroactive.

Les principales grandeurs d'un voltamogramme cyclique sont :

- I_{pa} , I_{pc} : courants de pic anodique et cathodique.
- E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique
- $E_{pa}/2$, $E_{pc}/2$: sont les potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique

Les études voltampérométriques ont été réalisées avec un dispositif qui comporte une cellule électrochimique en verre à trois électrodes, reliée à un Potentiostat / Galvanostat de type PAR-273A de marque EGG qui est piloté par un microordinateur à travers une interface, l'acquisition des données est assurée grâce à un logiciel.

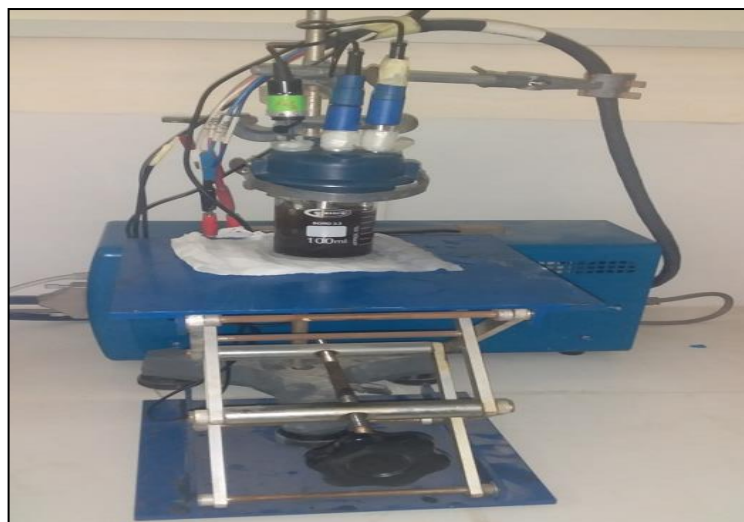


Figure 7: Cellule électrochimique (montage à trois électrodes)

Le montage à trois électrodes (figure 7) est le montage utilisé généralement en voltampérométrie cyclique et il se compose d'une électrode de référence ECS, une électrode de travail et une contre-électrode (aussi appelée électrode secondaire ou électrode auxiliaire). Les électrodes utilisées sont reliées au potentiostat.

II.3.6. Technique de diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode qui permet de déterminer les différentes phases présentes dans les dépôts. Cette technique est utilisée selon le montage conventionnel ($\theta - 2\theta$) et en incidence rasante. Ainsi, elle est universellement appliquée pour l'identification de la nature et de la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique qu'à des systèmes présentant les caractéristiques de l'état cristallin. L'orientation des plans de ces cristaux est donnée par les indices de Miller (h, k, l).

La position de l'intensité de chaque raie permet de caractériser l'échantillon ou de déterminer les orientations préférentielles des plans de symétrie du réseau cristallin. L'utilisation d'un logiciel approprié permet de calculer les paramètres de maille élémentaire.

Le montage de Bragg-Brentano est le montage le plus courant. L'échantillon se présente comme une plaquette, cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupette remplie de poudre avec un niveau bien plan. Dans la configuration dite θ - θ , l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayon X bouge symétriquement. Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut θ de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur d'où le nom du montage [28].

La diffraction a pour origine un phénomène de diffusion par un très grand nombre d'atome. Un faisceau de rayon X incident de longueur d'onde λ tombant avec une incidence θ sur une famille de plans cristallins définis par leur distance inter réticulaire d ne sera réfléchi que dans la mesure où il vérifie

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

n : indice de diffraction du matériau

λ : longueur d'onde des rayons X

d : distance interréticulaire, distance entre deux plans cristallographique

θ demi angle de déviation

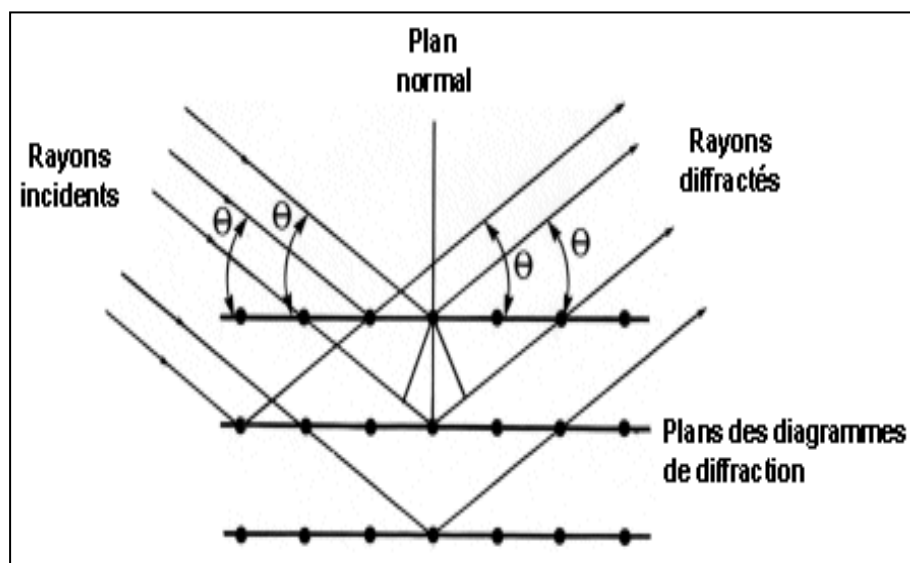
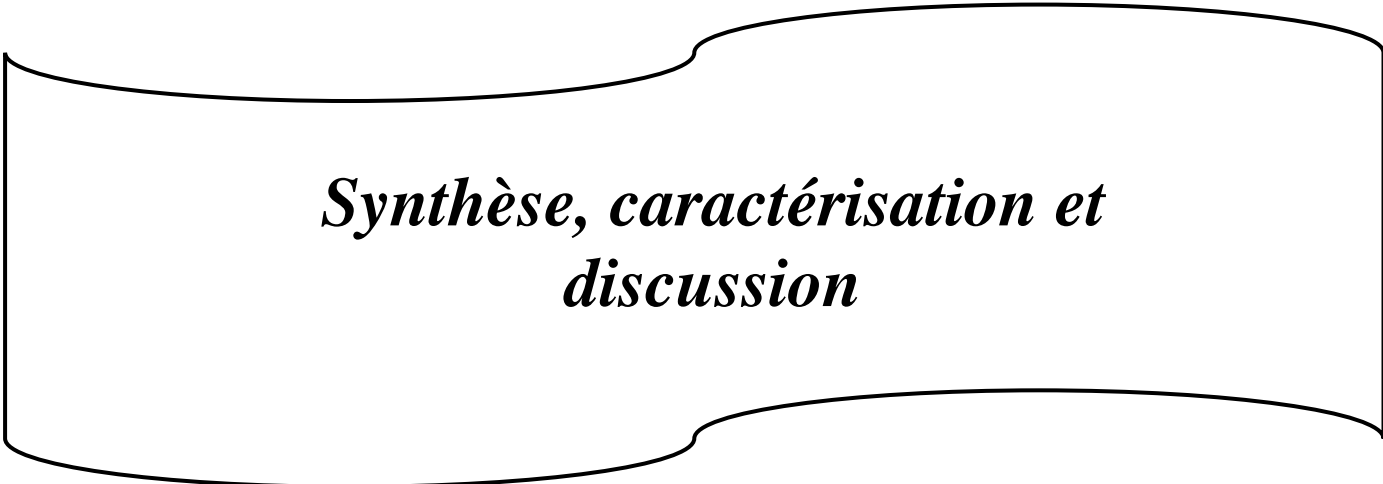


Figure 8 : Diffraction des rayons X par un cristal

L'appareil de mesure (diffractomètre) utilisé pour l'analyse des textures est rigaku mini Flex équipé d'une anticathode de cuivre ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) avec une configuration Bragg-brentano.



Figure 9: Diffractogramme à rayons X



*Synthèse, caractérisation et
discussion*

III.1. Introduction:

L'objectif de ce chapitre dans un premier temps est de synthétiser des complexes à base de métaux de transition (cuivre, nickel).

Dans un deuxième temps d'étudier les caractéristiques de ces produits par différentes techniques d'analyse.

III.2. Synthèse des complexes mixtes

III.2.1. Complexe de cuivre

La synthèse des complexes se fait selon deux procédés

III.2.1.a Première méthode

On commence par dissoudre l'acide salicylique dans de l'éthanol chaud en maintenant la température à 60°C puis on rajoute du nitrate de cuivre dissous dans de l'eau distillée et on met le tout sous montage à reflux pendant 1h. Après on rajoute l'ortho-phénylèndiamine dissout dans de l'eau chaude avec agitation et chauffage pendant 1h. Enfin on filtre le produit obtenu en utilisant une pompe sous vide et en effectuant deux lavages, le premier en utilisant l'eau distillée, le second en utilisant l'éthanol.

On obtient une poudre de couleur mauve brillant comme le montre la figure 10.



Figure 10: Complexe E1

III.2.1.b. La deuxième méthode

La deuxième méthode se répartit en deux étapes :

- **Synthèse du ligand**

On commence par dissoudre l'acide salicylique dans de l'éthanol puis on ajoute l'orthophénylènediamine dissous dans de l'eau chaude et on met le tout sous montage à reflux pendant 7h en veillant à maintenir l'agitation en utilisant un barreau magnétique et la chaleur à 60°C à l'aide d'une plaque chauffante comme le montre la figure 11.



Figure 11: Synthèse du ligand E2

Le produit obtenu de cette réaction est représenté sur le schéma 1 :

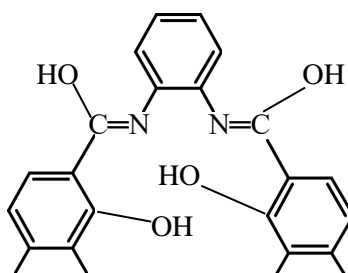


Schéma 1: Structure du ligand

- **Complexe de Cuivre-Ligand**

La complexation de Cu-Ligand a été réalisée à partir du ligand L et le nitrate de cuivre tri hydraté. On dissout des nitrates de cuivre $(\text{CuNO}_3)_3\text{H}_2\text{O}$ dans de l'eau ensuite on rajoute le

ligand et on place le tout sous montage à reflux pendant 7h à une température de 60°C en veillant à maintenir l'agitation en utilisant un barreau magnétique.

On obtient une poudre de couleur mauve similaire au premier complexe E1 comme le montre la figure 12.



Figure 12: Complexe E2

III.3. Caractéristiques physico-chimique

Les complexes de cuivre synthétisés sont des solides qui se présentent sous forme d'une poudre colorée. Ils sont d'une grande stabilité à l'air et à température ambiante et ne demandent pas de conditions particulières de conservation.

Les mesures de la conductivité réalisées dans le DMSO avec une concentration de 10^{-3}M et à 25°C ont montré que la majorité des complexes obtenus sont peu ou pas ioniques.

Les résultats analytiques et physico-chimiques des complexes synthétisés sont résumés dans le tableau 3.

Tableau 3: Caractéristiques des complexes E1 et E2

Echantillon	Couleur	Conductivité (μs)	Point de fusion °C
E1	Mauve	147.7	120-170
E2	Mauve	170-195.1	189-189.3

III.4. Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible

Les spectres électroniques des deux complexes de Cuivre ont été enregistrés dans le DMSO et les résultats dans le domaine de l'ultraviolet (200 à 400 nm) et dans le domaine du visible (400 à 800 nm) sont, respectivement présentés dans le tableau 4.

Tableau 4: Principales bandes d'absorption dans UV/Vis des complexes E1 et E2

Composé	E1	E2
λ max 1	207	215
λ max 2	454	451

Les spectres d'absorption électronique des deux complexes E1 et E2 sont présentés sur les deux figures 13 et 14.

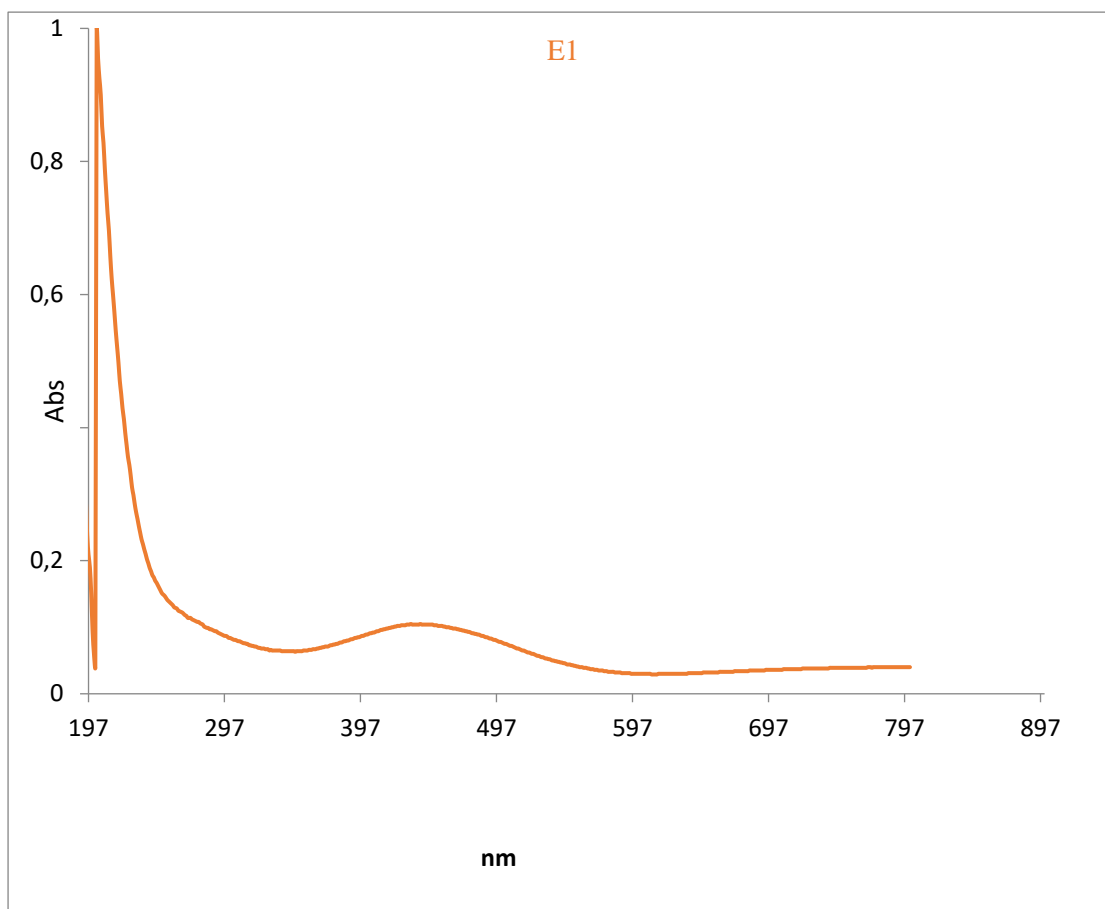


Figure 13: Spectre UV/Vis de complexe E1

Le spectre du complexe E1 sur la figure 13, exhibe deux bandes d'absorption : une bande intense vers 207 nm qui est attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du cycle benzénique de l'acide salicylique tandis que l'autre bande d'absorption vers 453 nm qui, moins intense est assignée à la transition d-d.

De même sur la figure 14, le spectre UV-Visible du complexe E2 est enregistré. En effet, dans le domaine de l'UV, le spectre obtenu, exhibe une bande d'absorption vers 203nm qui est attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ ainsi qu'une seconde bande d'absorption vers 451 nm dans le domaine du visible.

Par l'analyse des spectres UV-Visible des deux complexes E1 et E2, on constate la présence d'une seule bande dans le visible.

De manière générale, les spectres des composés de cuivre(II) ne présentent qu'une seule bande large et dissymétrique ont une structure octaédrique. Ce qui laisse penser que les deux complexes synthétisés de cuivre ont une même structure qui est octaédrique.

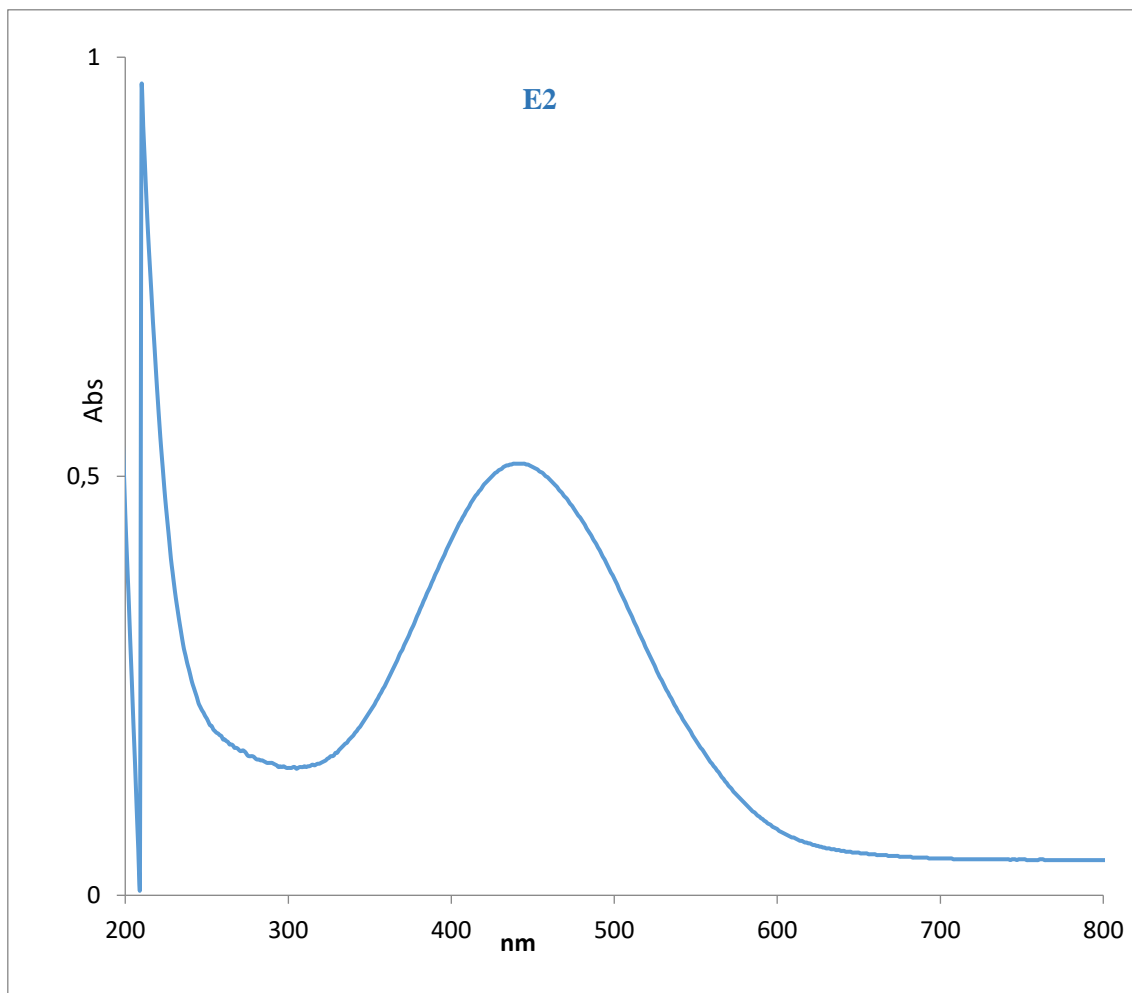


Figure 14: Spectre UV/Vis du complexe E2

Sur la figure 15, en superposant les spectres UV-Visible des deux complexes, on constate un effet hyperchrome du complexe E2 par rapport au complexe E1.

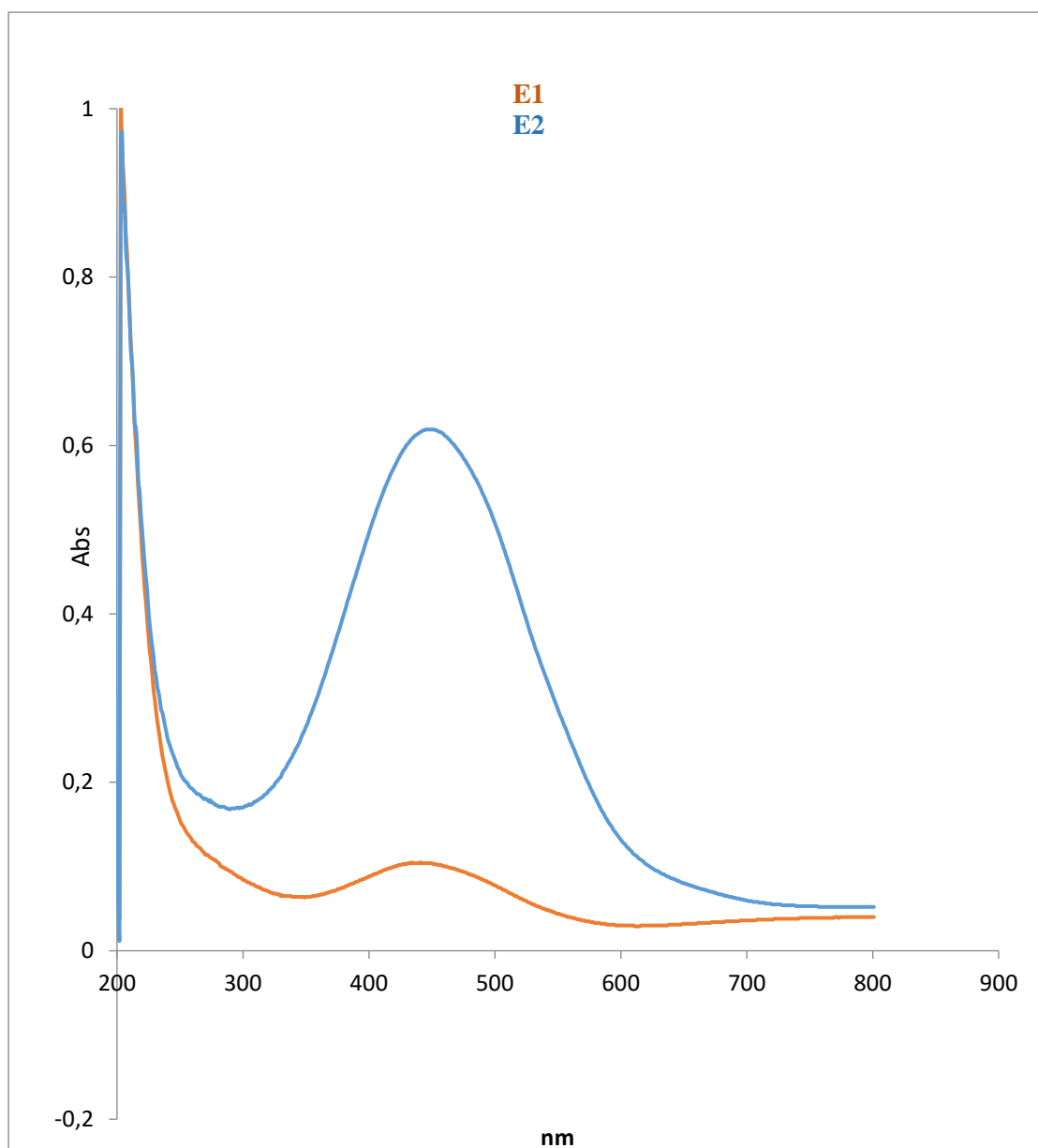


Figure 15: Spectres des deux complexes E1 et E2

III.5. Caractérisation par la spectroscopie IR

III.5.1. Caractérisation par la spectroscopie IR des complexes

Les spectres infrarouges des deux composés présentés sur la figure 16 ci-dessous montrent une bande large aux alentours de 3150 à 3201 cm^{-1} qui est généralement attribué aux groupements hydroxyles OH ou des molécules d'eau.

Une bande d'intensité moyenne dans le domaine $1230 - 1270 \text{ cm}^{-1}$ qui est due à la liaison de vibration d'élongation $\nu(\text{C-O})$ du groupement phénolique.

La vibration d'élongation $\text{C}=\text{C}$ aromatique se situe dans les environs de $1580 \text{ à } 1583 \text{ cm}^{-1}$.

Des bandes d'absorption dans la plage $1215-930 \text{ cm}^{-1}$ qui sont dues aux vibrations aromatiques de déformation dans le plan et une bande assez forte dans la plage $740 \text{ à } 760 \text{ cm}^{-1}$ qui est due à la vibration hors plan $=\text{CH}$.

Dans les complexes synthétisés, les vibrations $\nu(\text{C-N})$ apparaissent vers $1338-1340 \text{ cm}^{-1}$.

Les spectres de tous les complexes montrent une bande très caractéristique aux alentours de $503 \text{ à } 505 \text{ cm}^{-1}$ Cette bande est due aux vibrations d'allongement de la liaison $\nu(\text{M-N})$.

Par ailleurs on remarque des bandes d'absorption aux alentours de 443 cm^{-1} dû à la liaison de vibration $\nu(\text{M-O})$.

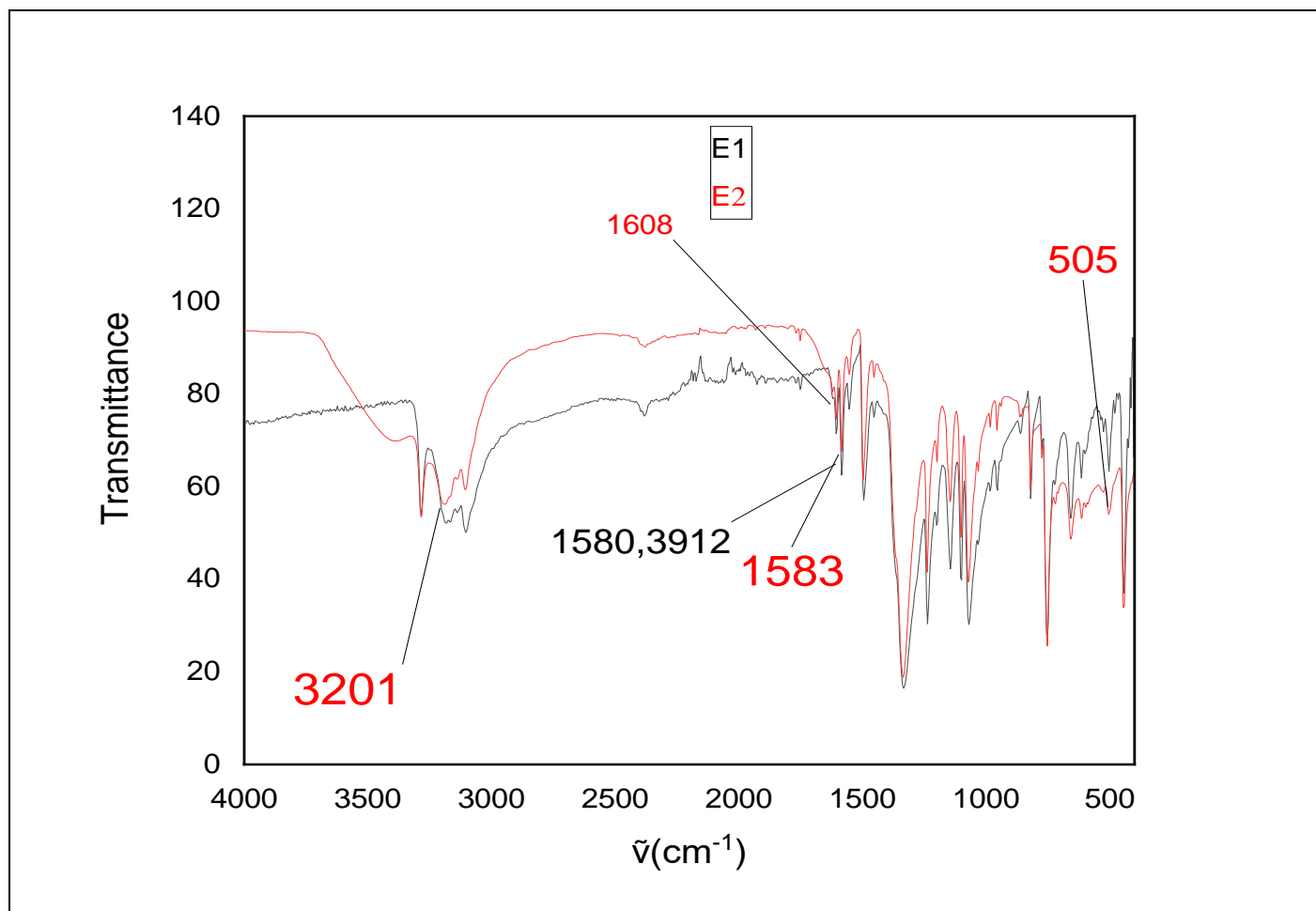


Figure 16: Spectres IR du complexes E1 et E2

Les principales bandes de vibration des deux complexes sont présentées dans le tableau 5.

Tableau 5: Principales bandes d'absorption dans l'IR des complexes E1 et E2

Composés	Infrarouge cm^{-1}								
	ν (N-H)	ν (O-H)	ν (C=C)	ν (C=N)	ν (C-N)	ν (C-O)	ν (N-O)	ν (M-N)	ν (M-O)
E1	3287 F	3150 L	1580 F	1610 M	1338 F	1237 M	1073 F	503 f	443 F
E2	3421 M	3201 L	1583 F	1608 M	1340 F	1238 M	1075 F	505 f	447 M

III.5.2. Comparaison des spectres IR entre les ligands et les complexes

Pour voir les changements dus à la complexation, une superposition des spectres de ligands et complexes est présentée sur la figure 17.

Le spectre de l'ortho phényle diamine affiche des vibrations d'élongation de NH_2 symétrique et asymétrique de 3300cm^{-1} à 3400cm^{-1} . Une vibration d'élongation de la liaison C-N aromatique est observée à 1252cm^{-1} et une autre vibration de déformation de N-H revient à 1500cm^{-1} .

L'acide salicylique affiche une bande large entre 3200cm^{-1} et 3300cm^{-1} attribuée au OH acide, une vibration entre 1100cm^{-1} et 1250cm^{-1} est attribué à la liaison OH phénol en plus d'une bande intense à 1700cm^{-1} attribuée à la liaison C=O.

Les spectres infrarouges des complexes représentent une large bande aux alentours de 3000 cm^{-1} à 3400 cm^{-1} correspondante au groupement OH, Une bande à 1587 cm^{-1} qui est attribuée à la liaison C=C aromatique. Une bande à 1270 cm^{-1} qui est attribuée à la liaison C–N aromatique. On a également l'apparition de la fonction imine (C=N) aux alentours de 1630 cm^{-1} .

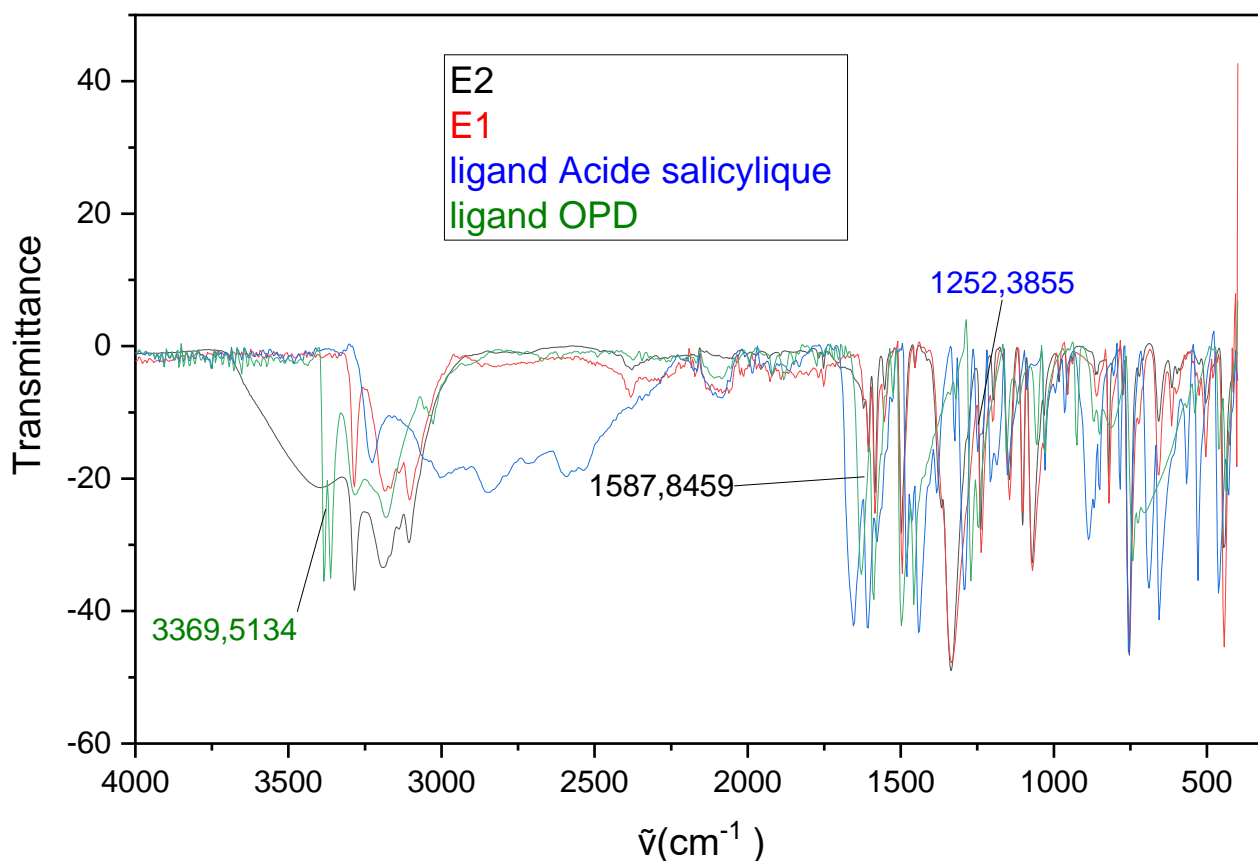


Figure 17: Spectre IR des complexe E1, E2 et les ligands acide salicylique et Ortho-phénylénédiamine

III.6. Optimisation de la complexation

Lors de la synthèse de nos complexes nous avons fait intervenir plusieurs facteurs comme : les proportions entre les réactifs, la température et le temps de reflux. L'utilisation de conditions expérimentales optimales nous a ainsi permis l'obtention de ces produits avec de bons rendements.

III.6.1. Effet de la concentration du ligand sur la complexation.

III.6.1.1. Caractéristiques physico-chimique :

Les caractéristiques physico-chimiques des complexes E1, E3 et E4 sont résumés dans le tableau 6.

Tableau 6: Caractéristiques physico-chimique des complexes E1, E3 et E4

Echantillon	Couleur	Conductivité (μs)	Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)
E1	Mauve	147.7	120-170
E3	Mauve	147.2	-
E4	Mauve	130.7	-

III.6.1.2. Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible

Les spectres d'absorption des complexes, représentés sur la figure 18 montre que :

Dans le spectre d'absorption du complexe E1, deux bandes donc ont été observées ; une bande intense avec une longueur d'onde située aux alentours de 207 nm attribuée à la transition $\pi - \pi^*$ et une autre à 454 nm attribuée à la transition d-d.

L'addition d'OPD en double proportion dans le complexe E3 par rapport au complexe E1 induit à des modifications dans le spectre d'absorption. On observe un fort effet hyperchrome sur la bande de longueur d'onde égale à 454 nm, tandis que la bande autour de 302 nm subi un faible effet hyperchrome.

Contrairement au spectre du complexe E1, lors de l'addition en double proportion d'acide salicylique E4, on observe un effet hypochrome sur la bande 454 nm.

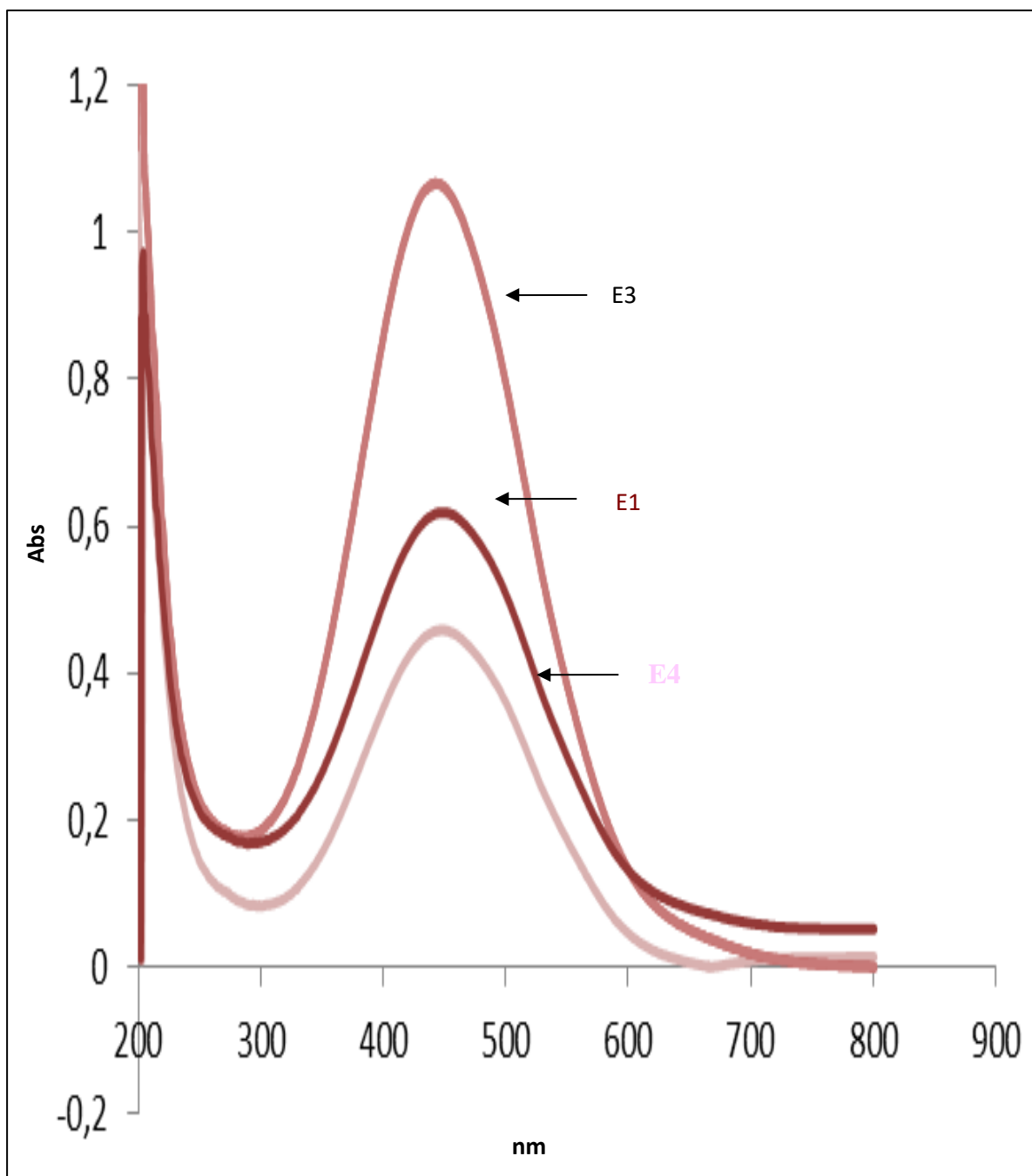


Figure 18: Spectre UV/Visible des complexes de cuivre E1, E3 et E4

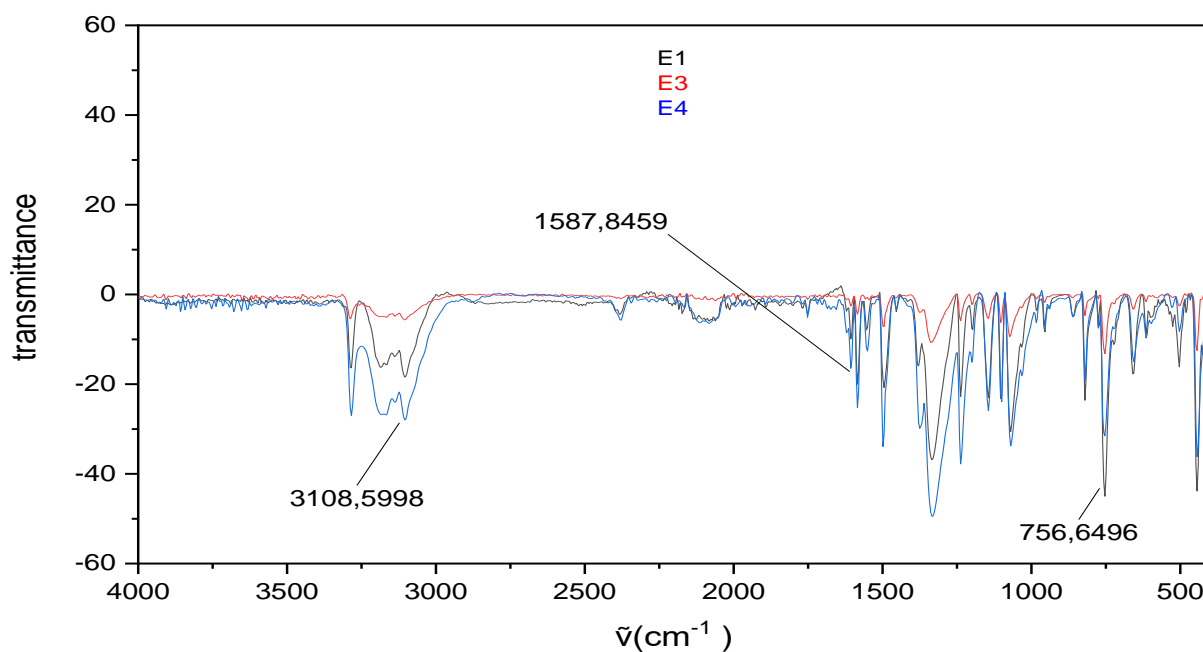
III.6.1.3. Caractérisation par la spectroscopie IR

Les principales bandes de vibration des deux complexes sont présentes dans le tableau 7.

Tableau 7: Principales bandes d'absorption dans l'IR des complexes E1, E3 et E4

Bandes	Infrarouge							
	ν (N-H)	ν (O-H)	ν (C=N)	ν (C=C)	ν (C-N)	ν (C-O)	ν (N-O)	ν (M-O-M)
E1/E3/E4	3280	3108	1602	1587	1338	1233	1062	756

On remarque la présence des mêmes bandes de vibrations sur les trois complexes comme le montre la figure 19.

**Figure 19:** Spectre IR des complexes de cuivre E1, E3 et E4

III.6.2. Effet du temps sur la complexation

Le temps est un paramètre essentiel dans les réactions chimiques et les réactions de complexation.

III.6.2.1. Caractéristiques physico-chimique

Les caractéristiques physico-chimiques des complexes E2 et E5 sont résumés dans le tableau 8.

Tableau 8: Caractéristiques physico-chimique des complexes E2, E5

Echantillon	Couleur	Conductivité (μs)	Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)
E2	Mauve	170- 195.1	189- 189.3
E5	Mauve	192.5	-

III.6.2.2. Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible

Les spectres de la figure 20 montrent l'effet du facteur temps sur la coordination métal-ligand. L'étude de l'absorption dans le temps a montré que les deux spectres ont leur maximum à la même longueur d'onde 454 nm. Ce qui change, c'est l'intensité d'absorption.

On observe un effet hyperchrome sur le spectre à 7 heures de temps de reflux (E2) de la bande de longueur d'onde de 454 nm. Ce qui confirme l'augmentation de l'absorbance en fonction du temps.

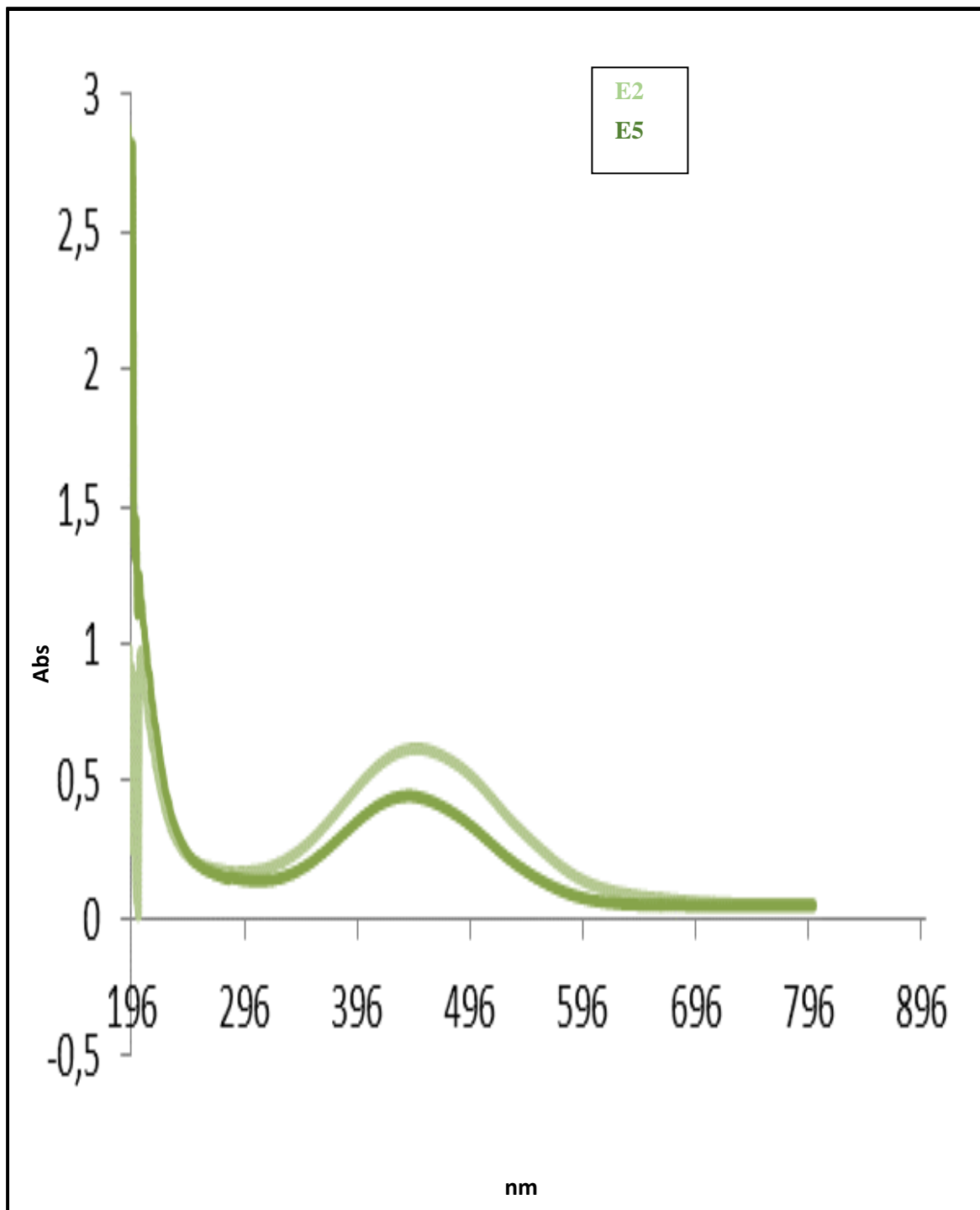


Figure 20: Spectres UV/Visible des complexes E2 et E5

III.6.2.3. Caractérisation par la spectroscopie Infra rouge (IR)

Les spectres des complexes E2 et E5 montrent Une bande d'absorption qui est systématiquement observée à 3208 soit pour les deux complexes, cette bande exprime la présence de la liaison N-H.

L'IR confirme également la persistance de la bande d'absorption de la fonction azométhine (C=N) au voisinage de 1608 cm^{-1} .

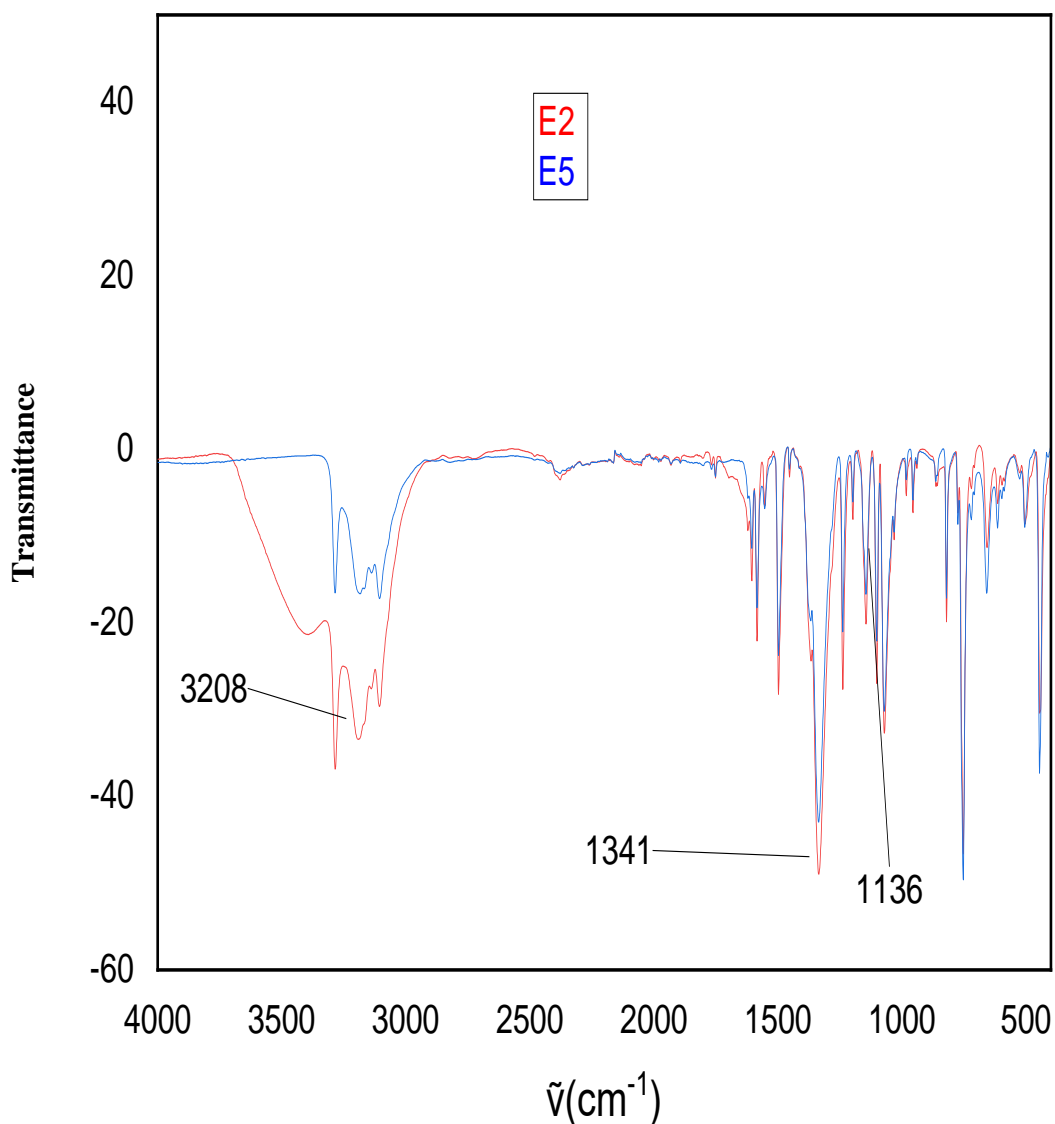


Figure 21: Spectre IR des complexes E2 et E5

Les principales bandes de vibration des différentes molécules synthétisées sont présentées dans le tableau 9.

Tableau 9: Principales bandes d'absorption dans l'IR des complexes E2 et E5

Bandes	Infrarouge							
	ν (N-H)	ν (O-H)	ν (C=N)	ν (C=C)	ν (C-N)	ν (C-O)	ν (N-O)	ν (M-O-M)
E2 /E5	3208	3108	1608	1584	1341	1240	1074	758

III.6.3. Effet de la température

La température est un paramètre qui peut influencer les réactions chimiques notamment celle de complexation, Afin de vérifier cette effet, nous avons étudié la synthèse des complexes à différentes température (60°C et 70°C).

III.6.3.1. Caractéristiques physico-chimique :

Les caractéristiques physico-chimiques des complexes E1 et E6 sont consignés dans le tableau 10.

Tableau 10: Caractéristiques physico-chimique des complexes E1 et E6

Echantillon	Couleur	Conductivité (μs)	Point de fusion °C
E1	Mauve	147.7	189-189.3
E6	Mauve	193.9	-

III.6.3.2. Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible

Les spectres de la figure 22 montrent l'effet du facteur température. L'étude de l'absorption en fonction de la température a montré que les deux spectres ont leur maximum à la même longueur d'onde 454 nm. Ce qui change, c'est l'intensité d'absorption.

On observe un effet hyper chrome fort sur le spectre (E6) de la bande de longueur d'onde de 454 nm. Ce qui confirme l'augmentation de l'absorbance en fonction de la température.

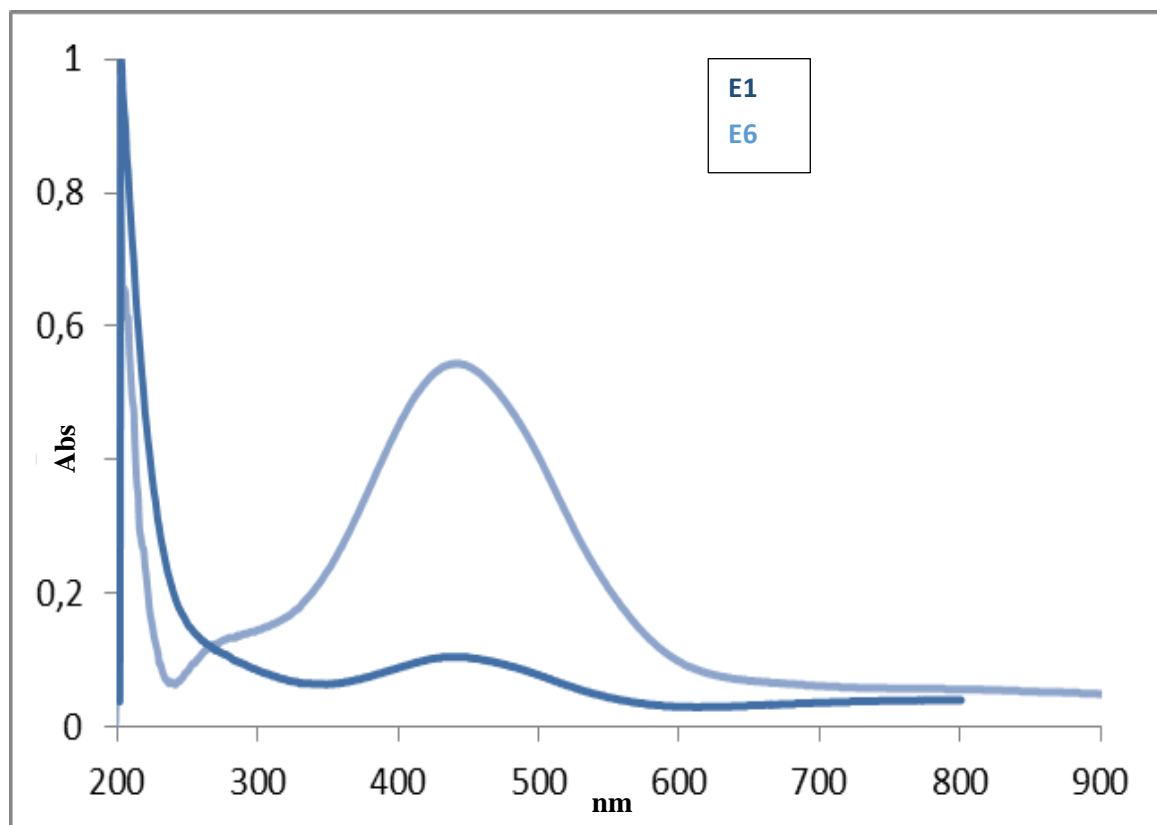


Figure 22: Spectre UV/Visible des complexes E1 et E6

III.6.3.3. Caractérisation par la spectroscopie infrarouge

Les spectres IR des complexes E1 et E6 présentés sur la figure 23 montrent une bande d'absorption qui est systématiquement observée à 3207 cm⁻¹ soit pour les deux complexes, cette bande exprime la présence de la liaison N-H.

L'IR confirme également la persistance de la bande d'absorption de la fonction azométhine (C=N) au voisinage de 1610 cm⁻¹.

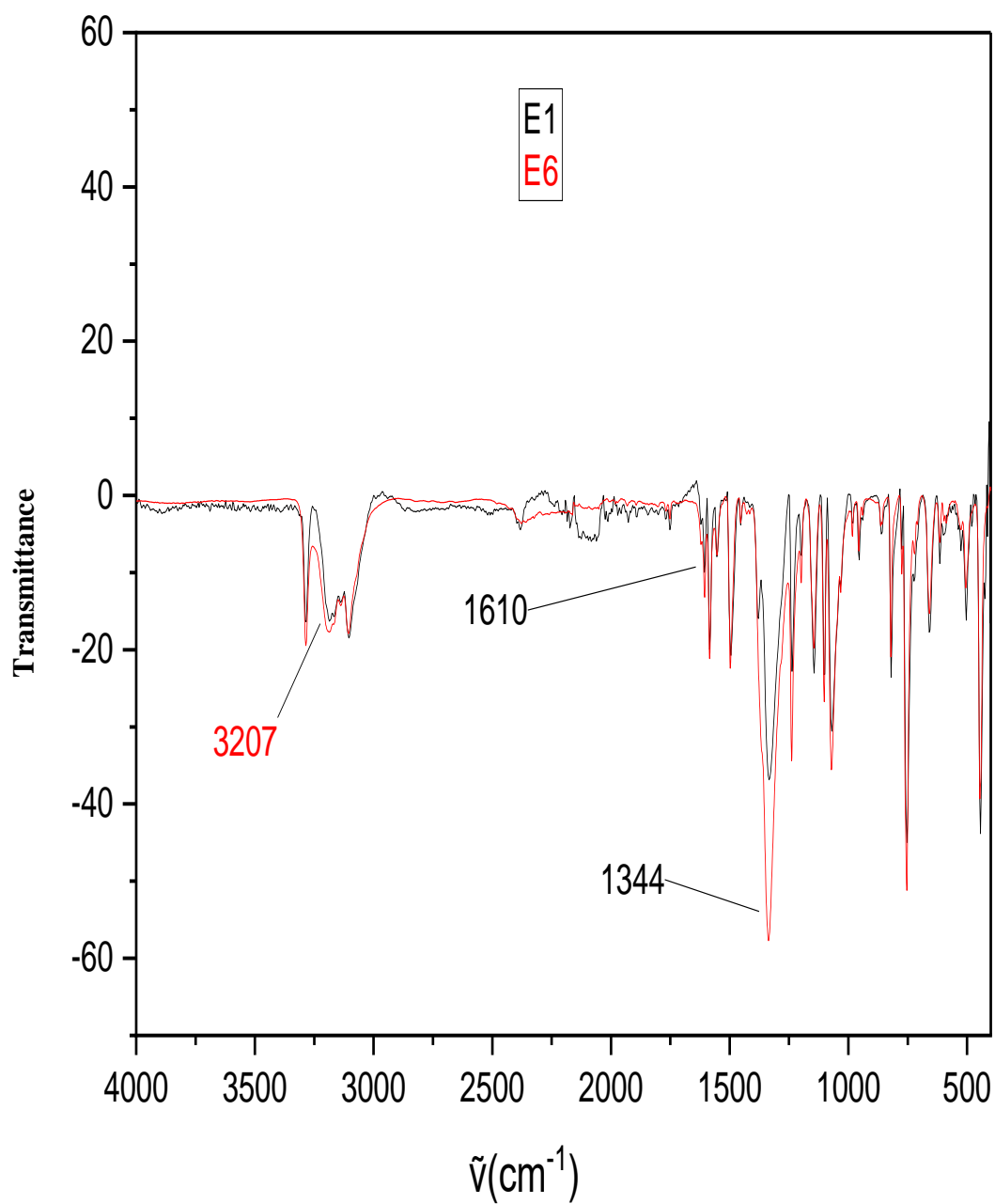


Figure 23 : Spectres IR des complexes E1 et E6

Les principales bandes de vibration des différentes molécules synthétisées sont présentées dans le tableau 11.

Tableau 11: Principales bandes d'absorption dans l'IR des complexes E1 et E6

Bandes	Infrarouge							
	ν (N-H)	ν (O-H)	ν (C=N)	ν (C=C)	ν (C-N)	ν (C-O)	ν (N-O)	ν (M-O-M)
E1/E6	3207	3113	1610	1587	1344	1241	1076	758

III.7. Etude électrochimique

Avant de commencer l'analyse de nos produits par voltamétrie cyclique, nous avons tracé la courbe $i=f(E)$ (annexe1) pour l'électrolyte support qui est le perchlorate de sodium. Cette étape est nécessaire afin de déterminer le domaine d'électroactivité de ce dernier pouvant interférer avec nos produits.

Les données électrochimiques des complexes ont été enregistrées dans du DMSO, avec du perchlorate de sodium donc comme électrolyte support. Les résultats des voltamogrammes cycliques sont présentés sur les figures 24 et 25 On peut constater que les deux complexes manifestent un comportement semblable. Ils affichent des processus d'oxydation irréversible. Dans la région des potentiels anodique, les voltamogrammes des deux composés montrent deux pics d'oxydation dont les valeurs sont attribuées à l'oxydation du cuivre. Ces valeurs des potentiel anodiques sont observées entre -0.5V et 0.8V.

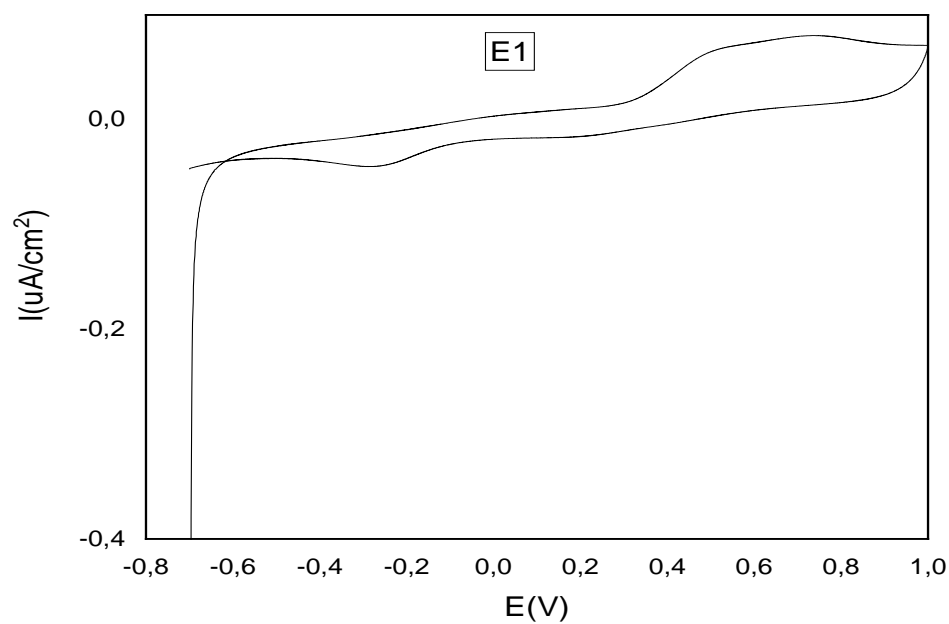


Figure 24: Voltamogramme cyclique de l'échantillon E1 dans le DMSO 10^{-1}M et NaClO_4

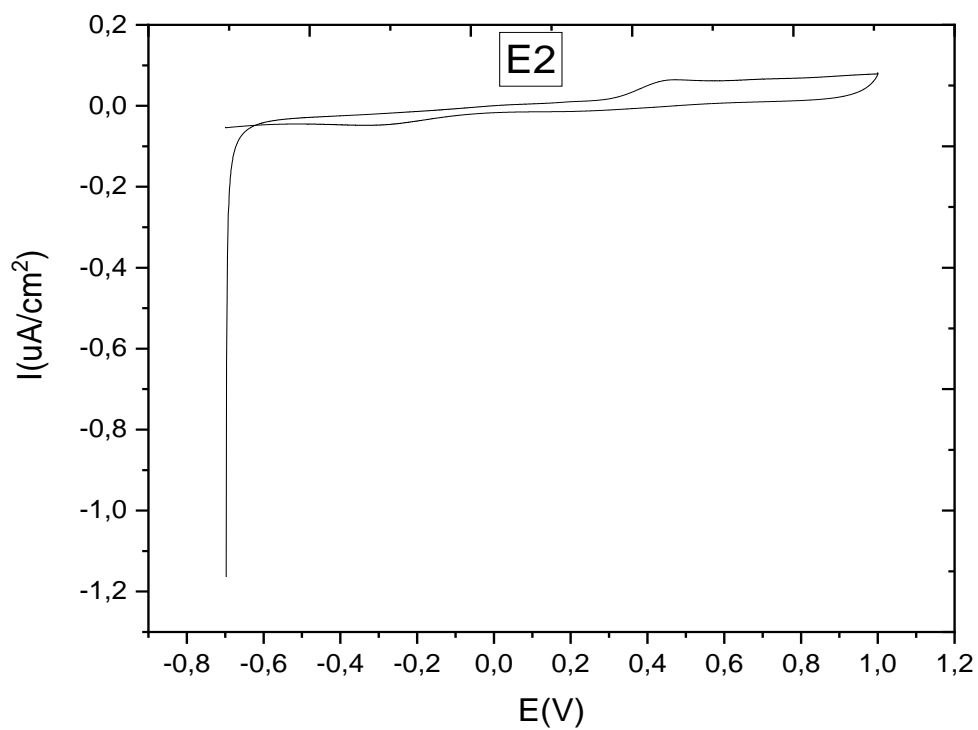


Figure 25: Voltamogramme cyclique de l'échantillon E2 dans le DMSO 10^{-1}M et NaClO_4

III.8. Etude structurale

La figure 26 montre les spectres DRX sur poudre des complexes E1 et E2 synthétisé respectivement. Tous les signaux du complexe E1 sont présents dans le complexe E2, aucun pic additionnel n'est présent dans le complexe E2.

Ce qui permet de conclure que les deux complexes ont la même structure cristalline.

Ce résultat est en parfait accord avec les résultats de l'analyse UV-Visible comme le montre la figure 26.

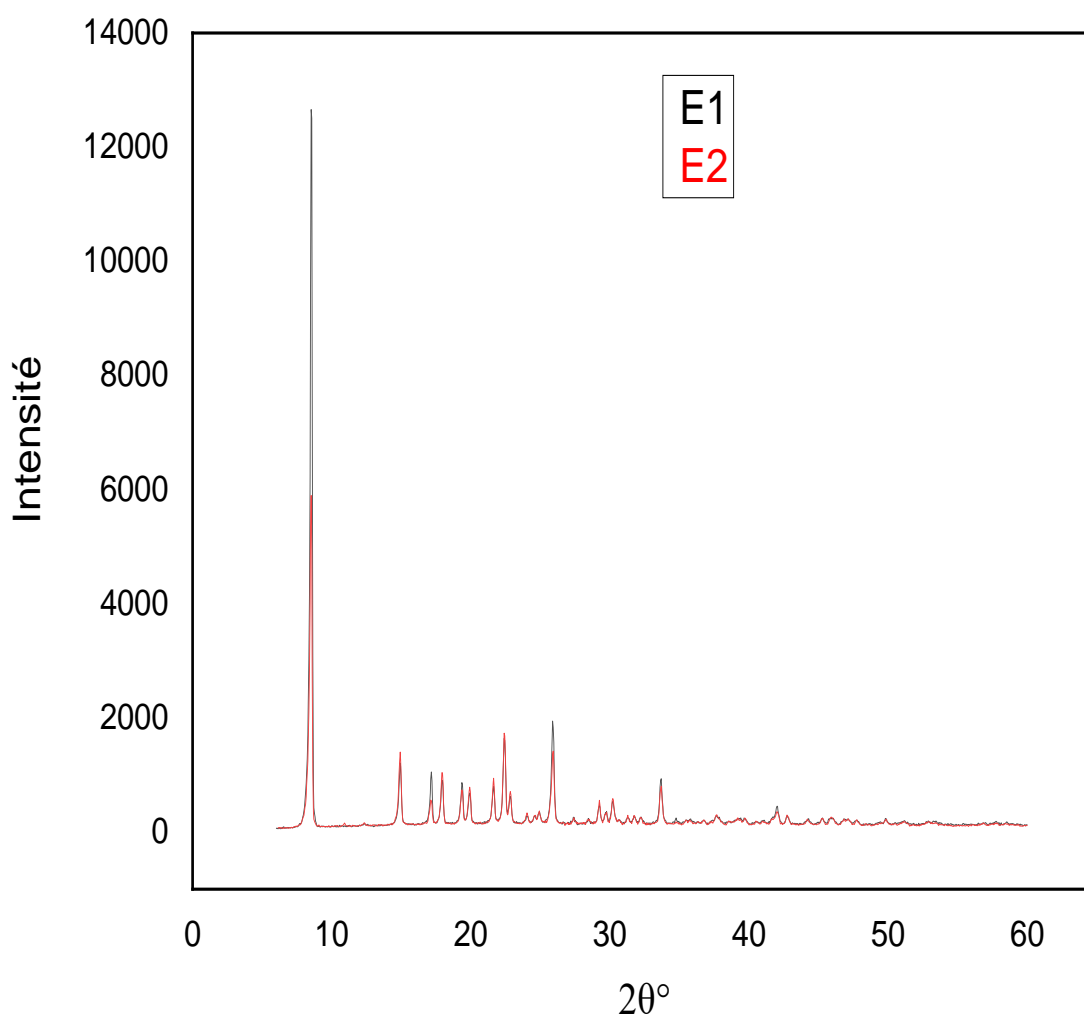


Figure 26: Spectre DRX des échantillons E1/E2

III.9. Complexe de nickel

La synthèse du complexe de nickel se fait selon le premier procédé de complexation du cuivre comme suivant.

On commence par dissoudre l'acide salicylique dans de l'éthanol chaud en maintenant la température de 60°C, puis on rajoute du nitrate de nickel dissous dans de l'eau distillée et on met le tout sous montage à reflux pendant 1h. Après on rajoute l'ortho-phénylènediamine dissout dans de l'eau chaude avec agitation et chauffage pendant 1h. Enfin on filtre le produit obtenu en utilisant une pompe sous vide et en effectuant deux lavages, le premier en utilisant l'eau distillée le second en utilisant l'éthanol.

III.9.1. Caractéristiques physico-chimique :

Le complexe de Nickel est un solide cristallin de couleur bleu, stable à température ambiante. Ce complexe est soluble dans le DMSO à 25°C avec une concentration de 10^{-4} a révélé que le dernier est faiblement ionique.

Sur le tableau 12 sont regroupées les analyses physico-chimiques du complexe de Nickel

Tableau 12 : Caractéristiques physico-chimique du complexe E7

Echantillon	Couleur	Conductivité (μs)	Point de fusion °C
E7	Bleu	55.9	200

III.9.2. Caractérisation par spectroscopie IR

Pour identifier les groupements fonctionnels, Le complexe a été analysé en utilisant la spectrophotométrie infrarouge IR. En effet l'engagement d'une molécule comme ligand dans un complexe métallique s'accompagne de modification de son spectre IR.

La figure 27 représente le spectre du complexe de nickel et les principales bandes, il présente des bandes qui corroborent la formation de la liaison nickel-azote à 539cm^{-1} et nickel-oxygène à 403cm^{-1} et ainsi la formation du complexe de Nickel.

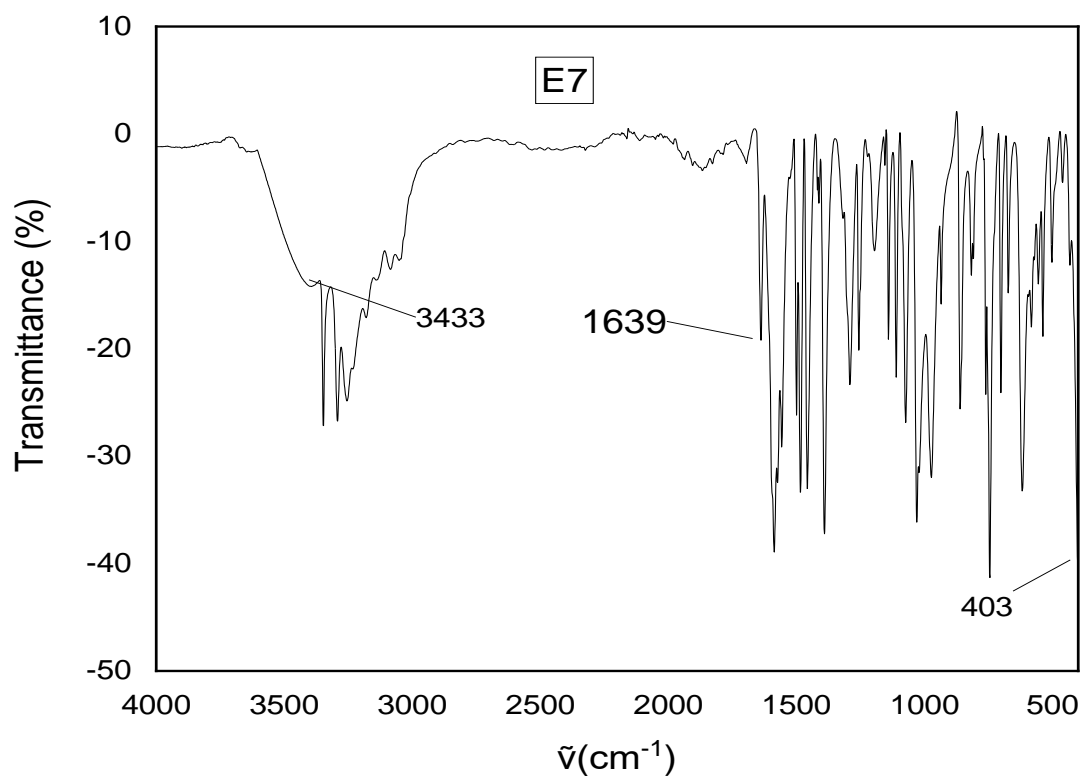


Figure 27 : Spectre d'absorption infrarouge du complexe E7

Les principales bandes de vibration sont présentées dans le tableau 13. Une bande d'absorption est systématiquement observée à 3433, cette bande exprime la présence de la liaison N-H.

L'IR confirme également la persistance de la bande d'absorption de la fonction azométhine (C=N) au voisinage de 1639 cm^{-1} .

Tableau 13: Principales bandes d'absorption dans l'IR du complexe E7

Bandes	Infrarouge								
	ν (N-H)	ν (O-H)	ν (C=C)	ν (C=N)	ν (C-N)	ν (C-O)	ν (N-O)	ν (M-N)	ν (M-O)
E7	3433 M	3260 L	1690 F	1639 M	1293 F	1256 M	1028 F	539 f	403 f



Conclusion

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé et caractérisé de nouveaux complexes de métaux de transition à base de cuivre et de nickel.

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

- Contribuer à une meilleure connaissance des réactions de complexation des ligands avec les métaux de transition.
- Apprendre et maîtriser les techniques de la synthèse organique ainsi que celles de la caractérisation des composés résultants en mettant en œuvre les techniques d'analyses spectroscopiques habituelles telles l'UV-Visible, l'infrarouge et des techniques électrochimiques tel la voltamétrie cyclique.
- Les complexes synthétisés sont solide et stable à l'air et à température ambiante. Les mesures de conductivité révèlent que les complexes sont des électrolytes à faible conduction et leurs points de fusion sont élevés.
- L'étude par spectroscopie d'absorption électronique (UV-Visible) des complexes de cuivre propose une structure cristalline de géométrie octaédrique.
- Toutes 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.
- Le comportement électrochimique des complexes de cuivre(II) a été déterminé par voltamétrie cyclique, qui montre une oxydation irréversible de Cu dans tous les complexes.
- La synthèse des complexes se réalise par la réaction de l'OPD avec l'acide salicylique et le métal. Cette dernière est une méthode facile à exécuter et donne de bons rendements.



Références bibliographiques

Références bibliographiques

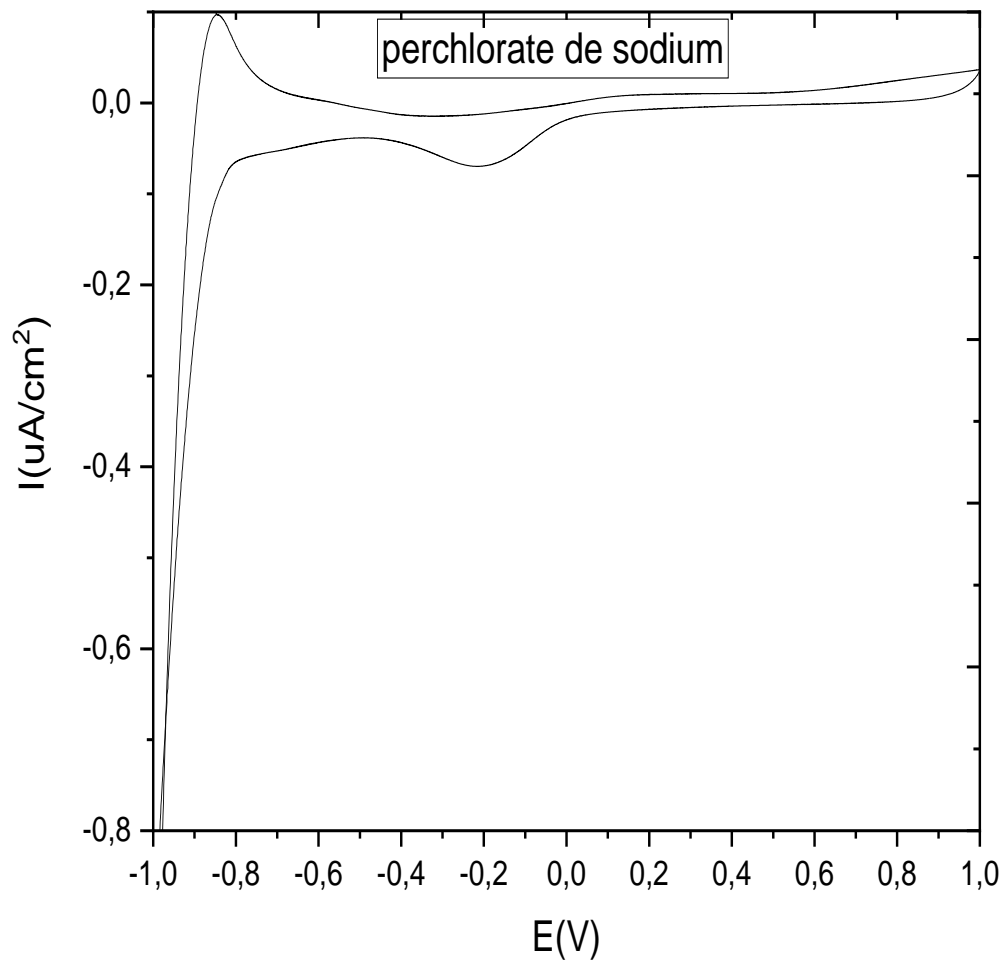
- [1]:F.Fenanir, synthèse et caractérisation de nouvelles molécules à effet thérapeutique contenant des ligands (Base de Schiff), mémoire magister, université Ferhat Abbas Sétif, **2009**.
- [2]:R. Poilblanc, coordination (chimie) - chimie de coordination Encyclopaedia Universalis France, **2021**
- [3]:F.Sidney et A.Kettle, une approche basée sur la chimie de coordination, De Boeck, **1999**.
- [4]:H.Bougherra, Synthèse et caractérisation de complexes du cuivre(II) avec la diméthylglyoxime, une série d'acides aminés, les bases puriques et l'ortho-phénylènediamine. Application biologique, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- [5]:M.I.Rabab, Complexes de cuivre avec des ligands de type salen : synthèse et caractérisation, mémoire de master, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, **2015**.
- [6]:J.Xavier L'acide salicylique, l'actif booster d'éclat doctissimo, janvier **2020**
- [7]:Pubchem O-phénylènediamine(Composé)
- [8]:V.Gold, Métaux de transition, Compendium of Chemical Terminology, **1997**.
- [9]:UVA - chimie-Module2-leçon 11-13-chimie descriptive.
- [10]:D.A.McQuarrie, P.A.Rock, E.A.Gallogly, General chemistry,4th edition, University Science Books, **2011**.
- [11]:K.Bentayeb, Étude spectroscopique des complexes organométalliques à base d'amine dans le méthanol, thèse de doctorat, université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, **2017**.
- [12]:I. de Aguirre, M. Van de Wiel, Introduction à la chimie générale. Tom 2 chimie minérale, Louvain-la-Neuve,**1986**.
- [13]:F.Touri, Synthèse de nouveaux matériaux moléculaires par phosphorylation des dérivés aminés et étude de leurs propriétés électrochimiques et complexantes, mémoire master, université de Ferhat Abbas-Setif , **2012**.
- [14]:I.Zizi, Synthèses des complexes à base des 2-aminopyridines et du cuivre, mémoire master, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, **2016**.
- [15]:Nickel et ouvrages en nickel,**2007**
- [16]:Le nickel dans le monde de demain réponse aux défis mondiaux, nickel Institute.
- [17]:P. Campo, L. Coates, D. Jargot et al, Nickel et composés, Février **2021**.

- [18]:R.Moukhtari, Synthèse et caractérisation de complexes de Cu(II) et de Ni(II) avec la diméthylglyoxime, l'éthylènediamine, une série d'acides aminés et des bases azotées, mémoire master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, **2012**.
- [19]:M.T.Benlatreche, Synthèse et Étude Structurale des Complexes à base de ligands azotés Dérivés de la pyridine, mémoire de magister, Université de Constantine 1.
- [20]:R.Amri, N.Amara, Détermination simultanée de cuivre et nickel par la spectrophotométrie UV-visible, mémoire de master, université de Abderrahmane Mira Bejaia, **2013**.
- [21]:K.Mouzaia, L.Idjouadine, Synthèse et caractérisation des complexes bimétalliques de ligands à base de Schiff mémoire de master, université de Bejaia, **2015**.
- [22]:B.Wang, synthèse, caractérisation et activité cytotoxique du complexe Ni(II)- [6-hydroxy chromone-3-carbaldehyde thiosemicarbazone] et son mode de liaison avec l'ADN le Journal of Organometallic Chemistry, **2009**.
- [23]:F.Cherdoud, Synthèse et caractérisation des ligands bases de Schiff et leurs application biologiques, mémoire master, universite mohamed boudiaf - M'sila, **2017**.
- [24]:F.Dar Kabira, Synthèses, caractérisations et étude structurale des complexes de nickel et de cuivre, mémoire magister, Universités Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, **2013**.
- [25]:S.Bouhsina, pouvoir complexant des sucres acides avec les ions métalliques. Complexation de l'acide lactobionique avec les ions cuivre(II) et oxovanadium(IV), thèse doctorat, Université des sciences et techniques de lille flandres artois, **1991**.
- [26]: M.Gruia, M.Polisset structure et réactivité spectroscopie edition ellipses, **2001**.
- [27]:Centre d'expertise en analyse environnementale du QUÉBEC. Détermination de la conductivité : méthode électrométrique, MA. 115 – Cond. 1.1, rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, **2015**.
- [28]:A.Abdoulaye, M.Konate, M.Harouna, M. Yahaya, P.Rumori, G.T. Palomino Caractérisation des analcimolites du bassin de Tim Merso (Nord du Niger) par diffraction des rayons X, Université Abdou-Moumouni, BP 10662 Niamey, Niger, **2007**.



Annexes

Annexe 1 :



Voltamogramme cyclique de l'électrolyte support (perchlorate de sodium)



Résumé

Résumé

Nous avons synthétisé dans ce travail plusieurs types de complexes mixte à base de métaux de transitions : le cuivre (Cu) et le nickel (Ni), l'orthophénylénédiamine comme ligand principale et l'acide salicylique comme ligand secondaire.

Pour ce faire nous avons utilisé deux méthodes, la première la synthèse et la complexation se fait en une seule étape . La deuxième méthode consiste en premier lieu à synthétisé le ligand puis viendra l'étape de complexation.

Nous avons vu également les effets de trois paramètres sur la complexation :

L'effet de la concentration du ligand

L'effet du temps de synthèse

L'effet de la température

Des techniques d'analyse spectroscopique ainsi que d'autres techniques physico-chimiques ont été mise en œuvre : l'infrarouge, l'ultraviolet, la DRX et la voltamétrie cyclique.

Toutes ces analyses spectroscopiques IR, UV-Visible et électrochimiques des ligands et de leurs complexes ont permis de caractériser les composés.

Mots clés : complexes mixte, métaux de transitions, ligand...

Abstract

In this work we have synthesised several types of mixed ligand made from transition metals (copper and nickel). O-phenyendiamine as main ligand and salicylic acid as secondary ligand.

For this we used two methods, the first one where the synthesis and complexation occur at the same time. The second method consists first of synthesising the ligand, then comes the complexation step.

We have also noticed the effects of three parameters on the complexation :

The ligand concentration effect

The effect of the synthesis duration

The effect of temperature

Spectroscopic analysis techniques as well as other physicochemical techniques have been used : Infrared spectroscopy, Ultraviolet, Drx and cyclic voltammetry.

All these spectroscopic and electrochemical analysis of ligands and their complexes have permitted to characterise the compounds.

ey words Key words : mixed ligand, transition metals, ligand....