

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENTS SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE Abbés LAGHROUR-Khenchela  
Sciences et de la Technologie / Science de la Matière.



N° d'ordre :.....  
Série: .....

## THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat (LMD)

Spécialité : CHIMIE STRUCTURALE

Par

**Mme HAFIDI Radia**

**Intitulée**

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DE NOUVEAUX  
COMPOSES A BASE D'AMINES ET D'ACIDES AMINES**

**Soutenue le :**

**Devant le jury :**

<b>Pr. Djelloul Abd El Kader</b>	<b>Université de Khenchela</b>	<b>Président</b>
<b>Pr. MESSAI Amel</b>	<b>Université de Khenchela</b>	<b>Directeur de these</b>
<b>Dr. CHEBBAH Mahmoud</b>	<b>Université d'Oum El Bouaghi</b>	<b>Co-directeur de thèse</b>
<b>Pr. Dada Nouredine</b>	<b>Université de Annaba</b>	<b>Examinateur</b>
<b>Dr. Boughougal Amina</b>	<b>Université de Khenchela</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Pr. Mekki KADERI</b>	<b>Université 8 mai Guelma</b>	<b>Invité</b>
<b>Dr. Benyeza Nabil</b>	<b>Université de Khenchela</b>	<b>Examinateur</b>

Dédicace :

*Avec une profonde gratitude et une immense joie, je dédie ce travail à :  
Mon très cher père, le pilier de mon existence, dont la sagesse et le soutien  
inébranlable m'ont inspiré chaque jour.*

*Ma très chère mère, l'étoile qui illumine ma vie, dont l'amour  
inconditionnel et les sacrifices constants m'ont toujours guidé.*

*Mes précieuses sœurs et précieux frères, pour leur présence rassurante et  
leur affection inestimable.*

*Mes enfants et mon mari, qui apportent une joie à mon existence et  
m'encouragent à toujours donner le meilleur de moi-même.*

*À toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la  
réalisation de ce travail*

*Votre amour, votre soutien et votre inspiration ont été les pierres précieuses  
de ce parcours. À chacun d'entre vous, j'exprime ma plus profonde  
gratitude et mon affection éternelle.*

## Remerciement :

*Je souhaite remercier en premier lieu, ALLAH, Dieu puissant qui m'a donné le courage et la patience pour accomplir ce travail.*

*Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire ICMH à l'Université Abbas Laghrour de Khenchela et le Laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux à l'Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de cette thèse de doctorat au sein du Laboratoire ICMH de Khenchela le Laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux à l'Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi. Je commence par adresser mes remerciements les plus sincères à ma directrice de thèse, madame Messai Amel, pour son encadrement précieux et son soutien constant. Madame, votre dévouement, votre expertise et votre disponibilité ont été essentiels à la réussite de ce travail. Je vous suis profondément reconnaissante pour votre guidance et votre inspiration tout au long de cette aventure académique. Je souhaite également exprimer ma gratitude à mon co-directeur de thèse, Mr Chebbah Mahmoud pour tout son aide et son soutien tout au long de la réalisation de ce travail. Mes sincères remerciements exprimés à Mr Mekki Kaderi, qui nous a beaucoup aidés et qui a laissé précieusement son empreinte sur notre article. Je souhaite également exprimer ma gratitude aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail. Je remercie chaleureusement Mr Abd El Kadder Djelloul, Professeur à l'Université de Khenchela, pour avoir présidé le jury de ma thèse. Mes remerciements vont également à Mr Nour edine Dada, Professeur à l'université de Annaba, Mr Nabil Benyza, maître de conférence (A) à l'université de Khenchela, Mlle Amina Boughoual, maître de conférence (A) à l'université Khenchela, pour leur participation et leur évaluation attentive de ce travail. Enfin, je souhaite exprimer ma reconnaissance à tous les collègues, amis et membres de ma famille qui ont soutenu et encouragé mes recherches. Leur soutien inestimable a été une source de motivation tout au long de ce parcours.*



**Table des matières**

<b>Table des matières</b> .....	<b>iv</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>x</b>
<b>Liste des figures</b> .....	<b>xi</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I. Les composés azotés</b> .....	<b>4</b>
<i>I.1 Les acides aminés</i> .....	4
Introduction .....	4
Les types des acides aminés .....	4
I.1.1.1 Acides aminés non polaires (hydrophobes) .....	4
I.1.1.2 Acides aminés polaires sans charge (hydrophiles).....	4
I.1.1.3 Acides aminés chargés positivement (basiques) .....	4
I.1.1.4 Acides aminés chargés négativement (acides).....	5
I.1.1.5 Acide aminé spécial .....	5
Les propriétés des acides amines .....	5
I.1.1.6 Propriétés physico-chimiques .....	5
<i>I.2 Les Amines</i> .....	7
Introduction .....	7
Les propriétés des amines .....	7
<i>I.3 Les Triazacyclohexanes</i> .....	8
Introduction .....	8
La préparation des triazacyclohexanes.....	8
Les types des triazacyclohexanes .....	9
L'utilité des composés triazacyclohexanes .....	10
La synthèse et la caractérisation des triazacyclohexanes .....	11
Les applications des triazacyclohexanes .....	12
<b>Chapitre II. Ligands bases de Schiff</b> .....	<b>15</b>
<i>II.1 Introduction</i> .....	15
<i>II.2 Définition et formule générale</i> .....	15

---

<i>II.3</i>	<i>Classification des bases de Schiff</i> .....	16
	Base de Schiff monodentate.....	16
	Base de Schiff bidentate.....	17
	Base de Schiff tridentate.....	18
	Base de Schiff tétradentate.....	19
	Base de Schiff pentadentate.....	20
	Base de Schiff hexadentate.....	21
	Base de Schiff heptadentate (N4O3 donneurs).....	21
<i>II.4</i>	<i>Synthèse des ligands base de Schiff</i> .....	22
<i>II.5</i>	<i>Propriétés spectroscopiques des bases de Schiff</i> .....	23
<i>II.6</i>	<i>Application des ligands à base de schiff</i> .....	23
	Application dans la médecine et la pharmacie.....	24
	Application dans la synthèse et l'analyse chimique.....	25
<b>Chapitre III.</b>	<b>Les complexes base de schiff</b> .....	<b>27</b>
<i>III.1</i>	<i>Complexes de coordination</i> .....	27
<i>III.2</i>	<i>Le ligand</i> .....	27
<i>III.3</i>	<i>Formation et structure des complexes</i> .....	28
	Nature des liaisons.....	28
	III.3.1.1 Chronologiquement.....	29
	III.3.1.2 La théorie de champ cristallin.....	29
	III.3.1.3 La théorie des orbitales moléculaires.....	29
<i>III.4</i>	<i>Structure des complexes</i> .....	29
<i>III.5</i>	<i>Facteurs influençant la stabilité d'un complexe</i> .....	30
<i>III.6</i>	<i>Aptitude des métaux à former des complexes</i> .....	32
<i>III.7</i>	<i>Aptitude des coordinats à former des complexes</i> .....	34
<i>III.8</i>	<i>Généralités sur les métaux de transition</i> .....	35
<i>III.9</i>	<i>Conclusion</i> .....	37
<b>Chapitre IV.</b>	<b>Méthodes et Matériels</b> .....	<b>39</b>
<i>IV.1</i>	<i>GENERALITES EXPERIMENTALES</i> .....	39

<i>IV.1.1 Réactifs et solvants</i> .....	39
IV.1.1.1 Les réactifs.....	39
IV.1.1.2 Les solvants.....	39
<i>IV.1.2 Les techniques de caractérisation</i> .....	39
IV.1.2.1 Chromatographie.....	40
IV.1.2.1.1 Définition.....	40
IV.1.2.1.2 Principe.....	40
IV.1.2.1.3 Equipement.....	40
IV.1.2.2 Le point de fusion.....	41
IV.1.2.2.1 Définition.....	41
IV.1.2.2.2 Principe et équipements :.....	41
IV.1.2.3 La spectroscopie.....	41
IV.1.2.3.1 La spectroscopie UV-visible.....	41
IV.1.2.3.1.1 Définition.....	41
IV.1.2.3.1.2 Principe.....	42
IV.1.2.3.1.3 Appareillage.....	43
IV.1.2.3.2 La spectroscopie infrarouge.....	44
IV.1.2.3.2.1 Définition.....	45
IV.1.2.3.2.2 Principe.....	45
IV.1.2.3.2.3 Appareillage.....	46
IV.1.2.3.3 La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.....	48
IV.1.2.3.3.1 Définition.....	48
IV.1.2.3.3.2 Le principe de la RMN.....	48
IV.1.2.3.3.3 Appareillage et matériel.....	49
IV.1.2.3.4 RMN à deux dimensions (2D).....	49
IV.1.2.3.4.1 Le principe.....	51
IV.1.2.3.4.2 Appareillage et matériels :.....	52
IV.1.2.3.5 Appareillage d'essais.....	53
IV.1.2.3.6 Diffraction de rayons X (DRX).....	53
IV.1.2.3.6.1 Définition.....	53
IV.1.2.3.6.2 Principe :.....	53
IV.1.2.3.7 Diffraction des rayons X sur un monocristal :.....	56
IV.1.2.3.7.1 Principe :.....	56
IV.1.2.3.7.2 Condition de BRAGG.....	57
IV.1.2.3.7.3 Les diverses approches de la diffraction des rayons X.....	57
IV.1.2.3.7.4 Sélection du monocristal :.....	58
IV.1.2.3.7.5 Résolution et affinement des structures.....	58
IV.1.2.3.8 Analyse de la surface hirshfeld :.....	59

IV.1.2.3.8.1	Introduction :	59
IV.1.2.3.8.2	Définition :	59
IV.1.2.3.8.3	Principe :	59
IV.1.2.3.8.4	L’empreinte 2D de la surface Hirshfeld :	62
IV.1.2.3.9	Méthodes de modélisation :	63
IV.1.2.3.9.1	Les méthodes théoriques :	63
IV.1.2.3.9.1.1	<b>Méthodes de la chimie quantique</b>	63
IV.1.2.3.9.1.2	<b>Chimie computationnelle</b>	64
IV.1.2.3.9.1.3	<b>Modèles Empiriques et Semi-Empiriques</b>	64
IV.1.2.3.9.1.4	<b>Chimie Mathématique et Modélisation Moléculaire</b>	64
IV.1.2.3.9.2	Les outils théoriques :	64
IV.1.2.3.9.2.1	<b>Les analyses Natural Bond Orbitals (NBO)</b>	64
IV.1.2.3.9.2.2	<b>Théorie Quantique des Atomes dans les Molécules (QTAIM)</b>	66
IV.1.3	<i>Conclusion</i>	68
IV.2	<b>PARTIE DE SYNTHÈSE</b>	71
IV.2.1	<i>Synthèse des composés à base d’amines</i> :	71
IV.2.2	<i>Synthèse des composés à base des acides aminés</i> :	71
IV.2.3	<i>Synthèse des composés à base d’amines</i> :	73
IV.2.3.1	Synthèse des composés 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5- triazacyclohexanes:	73
IV.2.3.1.1	Synthèse de 1,3-bis(cyclohexyl)-5-methyl -1,3,5-triazacyclohexane	73
IV.2.3.1.2	Synthèse de 1,3-dibenzyl-5-methyl -1,3,5-triazacyclohexane	73
IV.2.3.1.3	Synthèse de 1,3,5-tris(4-nitrophenyl) -1,3,5-triazinane :	74
IV.2.3.1.4	Synthèse de 1,3,5-tris(3-nitrophenyl) -1,3,5-triazinane	75
IV.2.3.1.5	Synthèse de 1-butyl-3,5-dimethyl-1,3,5-triazinane	76
IV.2.4	<i>Synthèse des composés à base des acides aminés</i> :	77
IV.2.4.1	Synthèse d’acide 2,2',2''-(1,3,5-triazinane-1,3,5-triyl)tripropanoïque:	77
IV.2.4.1.1	Synthèse de 4,4',4''-(1,3,5-triazinane-1,3,5-triyl)tribenzoic acid :	78
IV.2.4.2	Synthèse des ligands :	80
IV.2.4.2.1	Synthèse du ligand P1	80
IV.2.4.2.1	Synthèse du ligand P2	81
IV.2.5	<i>Synthèse des complexes</i>	82
IV.2.5.1	Synthèse du complexe P1Cu	82
IV.2.5.2	Synthèse du complexe P2Zn	84
IV.3	<b>SYNTHÈSES DES LIGANDS 1,3,5-TRIAZACYCLOHEXANES</b>	82

<i>IV.3.1</i>	<i>SYNTHESE DES TAC</i> .....	82
<i>IV.3.2</i>	<i>Analyse spectroscopique et vibratoire</i> .....	82
<i>IV.4</i>	<i>SYNTHESES DES LIGANDS base de Schiff et leurs complexes métalliques</i> .....	87
<i>IV.4.1</i>	<i>SYNTHESES DES LIGANDS BASE DE SHIFF</i> .....	87
IV.4.1.1	Mécanisme réactionnel: .....	87
<i>IV.4.2</i>	<i>SYNTHESES DES COMPLEXES METALLIQUES</i> .....	88
	Caractérisation: analyses spectroscopiques.....	88
IV.4.2.1.1	Spectre IR du ligand P1 .....	88
IV.4.2.1.2	Interprétation du spectre IR .....	88
IV.4.2.1.3	Le spectre RMN <sup>1</sup> H du ligand P1 .....	89
IV.4.2.1.3.1	Interprétation du spectre RMN H <sup>1</sup> .....	90
IV.4.2.1.4	Spectre RMN C <sup>13</sup> du ligand P1.....	91
IV.4.2.1.4.1	Interprétation du spectre RMN C <sup>13</sup> .....	91
<i>IV.5</i>	<i>Synthèse du complexe PICu</i> .....	91
	Analyses spectroscopiques.....	92
IV.5.1.1	La caractérisation par FTIR .....	92
	Etude cristallographique.....	93
IV.5.1.2	La description de la structure cristalline .....	94
	Analyse de la surface hirshfield .....	96
	Le comportement électrochimique:.....	98
	Modélisation.....	100
IV.5.1.3	Performance des fonctionnels d'échange sélectionnés dans la prediction des longueurs de liaison	100
IV.5.1.4	Les prédictions des spectres vibratoires UV-Visible et RMN <sup>1</sup> H .....	103
IV.5.1.5	Potentiel électronique moléculaire (PEM) et descripteurs de réactivité chimique globale	108
IV.5.1.6	Analyse NBO et indices de liaison Wiberg .....	110
IV.5.1.6.1	Synthèse du ligand P2.....	113
IV.5.1.6.2	Spectre IR du ligand P2 .....	113
IV.5.1.6.3	Interprétation du spectre IR .....	113
IV.5.1.6.4	Le spectre RMN <sup>1</sup> H du ligand P2 .....	113
IV.5.1.6.4.1	Interprétation du spectre RMN <sup>1</sup> H .....	114
<i>IV.6</i>	<i>Synthèse du complexe P2 Zn</i> .....	114
	Etude cristallographique.....	115

Modélisation..... 119

**ANNEXE ..... I**

### Liste des tableaux

Tableau 1: Environnement du centre métallique longueurs ( $\text{Å}$ ) et angle ( $^\circ$ ) dans le complexe P1Cu.....	95
Tableau 2 : La géométrie des liaisons hydrogène ( $\text{Å}$ , $^\circ$ ). .....	95
Tableau 3: les valeurs globales des paramètres de réactivité (en eV) du ligand et du complexe du cuivre. .....	109
Tableau 4: Tableau 4 : Longueurs de liaisons expérimentales et évaluées ( $\text{Å}$ ) de SBCuCl.Et <sub>3</sub> N aux niveaux M06-2X, CAM-B3LYP et CAM-B3LYPD3BJ /6-311++g.....	111
Tableau 5: Tableau 5. Les transitions électroniques de P1 et P1Cu dans le méthanol.....	<b>Erreur !</b>
<b>Signet non défini.</b>	
Tableau 6: les valeurs globales des paramètres de réactivité (en eV) du ligand et du complexe du cuivre.....	113
Tableau 7: Forces des énergies de délocalisation dans P1Cu selon l'interprétation NBO réalisée au niveau DFT/ CAM-B3LYPD3BJ.....	115
Tableau 8: le TNP et le NEC d'atomes sélectionnés dans les molécules du ligand et de son complexe apparenté à partir de calculs au niveau DFT/CAM-B3LYPD3BJ de la théorie.....	116
Tableau 9: : Orbitales atomiques naturelles (NAO) de Cu(II) et des atomes d'oxygène voisins. ....	119
Tableau 10: Fréquences de vibration des groupements dans les molécules du ligand et du complexe....	122
Tableau 11: Valeurs des grandeurs liées à la réactivité globale des molécules du ligand et du complexe .....	123
Tableau 12: Les valeurs d'énergie d'interaction de second ordre calculées ( $E^{(2)}$ ) des liaisons L-M dans le complexe étudié.....	123

## Liste des figures

Figure 1: Formule générale des acides aminés.....	4
Figure 2 : Formation de base de Schiff. ....	15
Figure 3 : Structure générale d'une base de Schiff, où R1, R2, R3= alkyl ou aryl. ....	15
Figure 4: Réaction de formation d'une base de Schiff <sup>54</sup> . ....	16
Figure 5: Exemple d'une base de Schiff monodentate.....	17
Figure 6 :Exemples de bases de Schiff bidentates <sup>56</sup> . ....	18
Figure 7: Exemple de base Schiff bidentate NN donneurs (a, b : conformes). ....	18
Figure 8 : Exemple de base de Schiff bidentate NO donneurs <sup>57</sup> . ....	18
Figure 9: Base de Schiff tridentate (ONO donneurs) <sup>60</sup> .....	19
Figure 10: Base de Schiff tridentate (NON donneurs) <sup>61</sup> .....	19
Figure 11: Exemple d'une base de Schiff tétradentate (NNOO donneurs) <sup>62</sup> . ....	20
Figure 12: Base de Schiff tétradentate (NNNO donneurs) <sup>63</sup> . ....	20
Figure 13: Base de Schiff pentadentate (N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> donneurs) <sup>64</sup> . ....	20
Figure 14: Base de Schiff pentadentate (N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> donneurs) <sup>65</sup> . ....	20
Figure 15: Exemple d'une base de Schiff hexadentate <sup>66, 67</sup> . ....	21
Figure 16: Base de Schiff heptadentate (N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> donneurs) <sup>68</sup> . ....	21
Figure 17: Préparation d'une base de Schiff. ....	22
Figure 18: Préparation des bases de Schiff symétriques. ....	22
Figure 19: N,N'-bis(salicylidène) éthylènediamine. ....	25
Figure 20: 2,9-bis(2-hydroxyphényl) -1,10-phénanthroline.....	25
Figure 21. Les modes de vibration possibles.....	46
Figure 22 : Schéma général d'un spectromètre IR à transformée de Fourier (à gauche) ; Schéma du spectromètre (à droite)[ ]......	47
Figure 23: Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires ..... 55	55
Figure 24: Schéma simplifié d'un diffractomètre à rayons X..... 56	56
Figure 25: réaction de synthèse de 1,3-bis(cyclohexyl)-5-méthyl -1,3,5-triazacyclohexane ..... 73	73
Figure 26: Réaction de synthèse de 1,3-dibenzyl-5-méthyl -1,3,5-triazacyclohexane..... 73	73
Figure 27: réaction de synthèse de 1,3,5-tris(4-nitrophenyl) -1,3,5-triazinane ..... 74	74
Figure 28: réaction de synthèse de 1,3,5-tris(3-nitrophenyl)-1,3,5-triazinane..... 75	75
Figure 29: réaction de synthèse d'acide 2,2',2''-(1,3,5-triazinane-1,3,5-triyl)tripropanoïque ..... 77	77
Figure 30: réaction de synthèse de 4,4',4''-(1,3,5-triazinane-1,3,5-triyl) tribenzoic acid ..... 78	78
Figure 31: Procédure de la synthèse du complexe P1Cu..... 82	82
Figure 32: Procédure de la synthèse du complexe P2Zn..... 84	84
Figure 33 : Mécanisme d'obtention d'une base de Schiff tridentate O,N,O..... 87	87
Figure 34: Spectre IR du ligand P1 ..... 88	88
Figure 35: Spectre RMN H <sup>1</sup> du ligand P1 en CDCl <sub>3</sub> ..... 90	90
Figure 36: Spectre RMN C <sup>13</sup> du ligand P1 en CDCl <sub>3</sub> . .... 91	91

Figure 37: Procédure de la synthèse du complexe P1Cu.....	91
Figure 38: Spectre IR du complexe P1Cu.....	92
Figure 57: spectre IR de R1.....	I
Figure 58: spectre IR de R2.....	I
Figure 59: spectre RMN H1 de R2.....	I
Figure 60: spectre RMN C13 de R2.....	II
Figure 61: spectre UV de R3.....	III
Figure 62: spectre IR de R3 ( d'origine R19).....	III
Figure 63: spectre RMN 1H de R3.....	IV
Figure 64: spectre RMN 13C de R3.....	IV
Figure 65: spectre IR de R4.....	V
Figure 66: spectre RMN H1 de R4.....	V
Figure 67: spectre RMN C13 de R4.....	VI
Figure 68: spectre IR de R5.....	VII
Figure 69: spectre IR de R6.....	VII
Figure 70: spectre IR de R7.....	VIII
Figure 71: spectre IR de P1.....	VIII
Figure 72: spectre RMN 1H de P1.....	IX
Figure 73: spectre RMN 13C de P1.....	X
Figure 74: spectre IR P1Cu.....	XI
Figure 75: spectre IR P2.....	XI
Figure 76: Les cristaux obtenus lors de la synthèse :.....	XII

## Introduction

Les bases de schiff sont fréquemment synthétisées, selon les méthodes de la littérature <sup>1-3</sup>, à partir de la condensation d'une amine primaire et une cétone ou un aldéhyde. Dans cette étude, on a pu synthétiser cinq nouveaux produits qui sont des composés tri-substitués obtenus suivant deux protocoles, où le premier consiste en une simple réaction de condensation d'une amine primaire avec de la formaline, ainsi on a obtenu des triazacyclohexanes et le deuxième consiste en une réaction d'un acide aminé et le formaldéhyde pour les deux composés R6 et R7 et une réaction d'un acide aminé et de l'acétylacétone pour les deux bases obtenus P1 et P2 et qui sont utilisées comme des ligands pour obtenir les deux complexes P1 Cu et P2 Zn. On a utilisé pour le premier produit obtenu, un acide aminé chiral en tant qu'amine pour la condensation, tandis qu'un groupe carboxylique peut générer divers modes de coordination avec l'ion cuivre. Cependant, notre acide aminé qui est la l-valine est soluble uniquement dans l'eau et non dans les solvants organiques. D'autre part, la fonction imine produite est très sensible à l'eau. La solution doit contenir une quantité minimale d'eau dans le méthanol en tant que solvant <sup>4-6</sup>. Pour le deuxième produit obtenu, on a utilisé la sérine comme acide aminé et pour le troisième, on a changé le protocole où on a utilisé un acide aminé qui est acide *p*-amino-benzoïque avec un aldéhyde (le formaldéhyde)

Les complexes de coordination ont été utilisés dans plusieurs applications dans le domaine de la chimie bio-inorganique <sup>7-12</sup>. De nombreux métalloenzymes et métalloprotéines présentes dans la nature sont stables uniquement grâce à un métal de transition coordonné, à travers des donneurs d'azotes et d'oxygène <sup>13, 14</sup>. Le besoin de nouveaux complexes métal-ligand, pour étudier leurs coordinations environnementales et caractériser leur activité, demeure un domaine d'intérêt en croissance <sup>15, 16</sup>.

Bien que les complexes de métaux de transition avec des ligands de type base de schiff aient une grande importance, ils ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs propriétés catalytiques, rédox, structurales, spectroscopiques et magnétiques <sup>17-20</sup>, ainsi que de leurs utilisations médicales et biologiques <sup>21</sup>, telles que leurs activités anti-microbiennes, anti-oxydantes, anti-cancéreuses <sup>22</sup> et antibactériennes <sup>23, 24</sup>. En chimie, les composés de types base de schiff contiennent un groupe fonctionnel (C=N). Cependant avec les progrès scientifiques, de nombreuses recherches ont été menées sur la synthèse et la caractérisation des composés tri-substitués qui sont des composés triazacyclohexanes qui ont une grande capacité de se coordonner avec des métaux de transition et de donner des complexes métalliques de schiff, ainsi que sur d'autres complexes présentant un intérêt particulier <sup>25</sup>.

Dans un travail précédent, il y avait des résultats sur la synthèse, la structure, la spectroscopie, la formation et les propriétés physiques de complexes de schiff tridentés<sup>4-6, 26, 27</sup>. Les bases de schiff tridentées sont un groupe vital de ligands qui possèdent de nombreux atomes donneurs, ce qui les amène généralement à former des complexes métalliques stables en forme de chélate carré-plan, carré-pyramidal ou octaédrique avec des liaisons N,O,O'<sup>5, 28</sup>. Ils peuvent également agir en tant que ligands de pontage par coordination de l'azote imino et de l'oxygène déprotoné. La formation de complexes polymères résulte de ces deux centres donneurs alternatifs (N et O), qui ont une forte affinité pour les ions métalliques et ne peuvent pas se coordonner simultanément au même ion métallique<sup>4, 29</sup>. La capacité de coordination des donneurs du groupe de base de schiff peut dépendre de manière critique des substituants sur le carbone adjacent et de l'ensemble des autres sites de liaisons disponibles<sup>5</sup>. Les bases de schiff sont des ligands intéressants en raison de la présence du groupe azoté donneur d'électrons qui en fait un ligand riche en électrons.

Pour ces produits, et dans le cadre de la continuité et du développement de nos travaux précédents, on présente la synthèse et la caractérisation de deux ligands base de Schiff tridenté O,N,O' ainsi que de leur complexe mixte. Les techniques analytiques utilisées étaient la FTIR, la RMN du proton (<sup>1</sup>H), la RMN du carbone-13 (<sup>13</sup>C) et l'analyse électrochimique. La structure cristalline du complexe a été étudiée par spectroscopie FTIR, diffraction des rayons X sur monocristal et analyse de surfaces Hirshfeld.

Plusieurs informations importantes ont été obtenues suite à une étude complémentaire de modélisation moléculaire au niveau DFT/6-311++g(d,p). Initialement, la fonctionnelle d'échange la plus appropriée parmi M06-2X, B3LYP-CAM et CAM-B3LYPD3BJ a été choisie pour étudier le complexe étudié contenant des liaisons covalentes et non covalentes dans sa structure. Les analyses subséquentes ont eu pour but de comparer les propriétés cinétiques du complexe avec celles des réactifs libres, d'identifier les atomes donneurs et la nature des interactions contribuant à la stabilisation du complexe, ainsi que d'explorer la visualisation tridimensionnelle des interactions non covalentes. Ces informations ont été obtenues à partir d'analyses NBO, de la densité d'états (DOS) et de QTAIM. La technique RDG a permis l'exploration et la visualisation tridimensionnelle des interactions de liaison attractives et des interactions de van der Waals.

Notre travail englobe deux parties, où la première contient quatre chapitres. Le premier contient des généralités sur les composés azotés qui se présentent sous forme des acide aminés, des amines et des triazacyclohexanes. Le deuxième donne des informations sur les ligands base de Schiff. Le troisième contient tous ce qui a une relation avec les complexes base de schiff. Et

concernant le dernier, il est destiné vers les techniques de caractérisation, les méthodes, le matériel et la spectroscopie qui sont utilisés pour caractériser nos produits obtenus thème de cette thèse.

Concernant la deuxième partie, elle est destinée à la discussion des résultats et l'interprétation des spectres IR, RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$

---

# **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

---

---

**CHAPITRE I :**  
**LES COMPOSES AZOTES**

---

## Chapitre I. Les composés azotés

### I.1 Les acides aminés

#### Introduction

Les acides aminés sont définis comme une famille de composés qui présentent simultanément une fonction amine et une fonction acide carboxylique. La fonction amine peut être primaire, secondaire ou tertiaire, et la position relative des deux fonctions peut être  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ . Les acides aminés naturels se caractérisent principalement par leur structure en tant qu'acides  $\alpha$ -aminés, avec le groupe amino attaché au carbone  $\alpha$  du groupe carboxyle. Ainsi, ils suivent la structure générale (Figure 1), où le groupement R de la molécule représente une chaîne latérale spécifique à chaque acide aminé. Ces acides sont généralement classés en quatre groupes en fonction des propriétés de cette chaîne latérale : acide, base, hydrophile (polaire) et hydrophobe (apolaire). La nature du substituant R influence directement leur solubilité en phase aqueuse. Concernant le groupement R n'est pas toujours un radical alkyle : il peut parfois comporter d'autres fonctions telles que des acides carboxyliques et des amines.

**Figure 1: Formule générale des acides aminés.**

#### Les types des acides aminés

En ce qui suit une brève liste de quelques-uns des principaux types d'acides aminés :

##### I.1.1.1 Acides aminés non polaires (hydrophobes)

On a comme exemples : Alanine (Ala), Valine (Val), Leucine (Leu), Isoleucine (Ile), Méthionine (Met), Proline (Pro).

Leurs caractéristiques : Ces acides aminés ont principalement des chaînes latérales hydrophobes, ce qui signifie qu'elles repoussent l'eau. Ils sont souvent impliqués dans la formation du cœur hydrophobe des protéines.

##### I.1.1.2 Acides aminés polaires sans charge (hydrophiles)

On a comme exemples : Sérine (Ser), Thréonine (Thr), Cystéine (Cys), Asparagine (Asn), Glutamine (Gln).

Leurs caractéristiques : Ces acides aminés ont principalement des groupes fonctionnels polaires dans leurs chaînes latérales, les rendant solubles dans l'eau.

##### I.1.1.3 Acides aminés chargés positivement (basiques)

Tels : Lysine (Lys), Arginine (Arg), Histidine (His).

Leurs caractéristiques : Ces acides aminés ont principalement des chaînes latérales chargées positivement à pH physiologique. Ils peuvent jouer un rôle dans la liaison à des substrats négativement chargés.

#### **I.1.1.4 Acides aminés chargés négativement (acides)**

Comme : Acide aspartique (Asp), Acide glutamique (Glu).

Leurs caractéristiques : Ces acides aminés ont principalement des chaînes latérales chargées négativement à pH physiologique.

#### **I.1.1.5 Acide aminé spécial**

Glycine (Gly) : Glycine est considérée unique car sa chaîne latérale est simplement un atome d'hydrogène, ce qui le rend le plus simple et le plus petit des acides aminés. Il n'a pas de chiralité et peut donc occuper n'importe quelle position dans une protéine.

En générale, les acides aminés sont liés par des liaisons peptidiques pour former des chaînes polypeptidiques, qui à leur tour se replient pour créer la structure tridimensionnelle des protéines.

La séquence spécifique des acides aminés dans une protéine a comme rôle essentiel déterminer sa structure et sa fonction biologique.

### **Les propriétés des acides aminés**

#### **I.1.1.6 Propriétés physico-chimiques**

Les acides aminés sont des composés organiques qui possèdent des propriétés physico-chimiques variées en raison de leur structure moléculaire complexe. Parmi leurs propriétés physico-chimiques importantes :

**Solubilité** : Leur solubilité dépend de la nature de leur groupement R. Les acides aminés hydrophiles (polaire) ont tendance à être les plus solubles dans l'eau en raison de l'interaction avec les molécules d'eau, tandis que les acides aminés hydrophobes (apolaire) ont une solubilité la plus réduite dans l'eau.

**Point isoélectrique (pI)** : Le point isoélectrique signifie le pH auquel un acide aminé a une charge nette égale à zéro. Il est principalement déterminé par les groupements acides et basiques présents dans la molécule. À pH inférieur au pI, l'acide aminé est principalement chargé positivement, tandis qu'à pH supérieur au pI, il est chargé négativement.

**Réactivité chimique** : Les acides aminés réagissent avec d'autres composés dans le but de former des liaisons peptidiques, qui sont cruciales pour la formation des protéines. La réactivité des acides aminés dépend de la nature du groupement R et de la présence de fonctions acides ou basiques.

**Capacité tampon :** En raison de la présence des groupes acides (carboxyle) et basiques (amine) dans leur structure, les acides aminés agissent comme des tampons, ce qui aide à maintenir le pH dans des limites spécifiques dans les milieux biologiques.

**Chiralité :** Tous les acides aminés, à l'exception de la glycine, possèdent un carbone asymétrique (chiral) dans leur structure. Ce qui aide à exister sous forme de stéréoisomères lévogyres (L) et dextrogyres (D). Dans les protéines, la plupart des acides aminés naturels sont de configuration L.

**Absorption UV :** Certains acides aminés absorbent la lumière ultraviolette (UV) à des longueurs d'onde spécifiques. Cette propriété est utilisée en spectroscopie UV pour détecter et quantifier la présence d'acides aminés dans une solution.

**Structure en solution :** Les acides aminés, en solution, peuvent exister sous forme de zwitterions, qui sont des molécules neutres avec une charge positive sur un atome et une charge négative sur un autre. Cette charge est due à la présence simultanée du groupement carboxyle et de la fonction amine. Ces propriétés physico-chimiques font des acides aminés des composés essentiels dans les systèmes biologiques, car ils constituent les éléments de base des protéines, qui sont principales pour de nombreuses fonctions biologiques.

Les acides aminés aromatiques forment une famille d'acides qui ont des propriétés physico-chimiques particulières (ils sont les seuls capables d'absorber dans l'ultraviolet entre 250 et 280 nm).

Les complexes des métaux de transition avec les acides aminés sont des entités chimiques formées par la liaison d'ions métalliques de transition avec les groupements fonctionnels d'acides aminés. Ces complexes jouent un rôle important en biochimie et en chimie de coordination, qui contribuent à divers processus biologiques et réactions catalytiques.

**Formation des complexes :** Les métaux de transition, tels que le cuivre, le zinc, le fer, et le nickel, ont une grande capacité de former des complexes avec les groupements fonctionnels des acides aminés. Les groupements fonctionnels importants qui incluent la fonction amine ( $\text{NH}_2$ ) et la fonction carboxyle ( $\text{COOH}$ ) présente dans les chaînes principales des acides aminés.

**La coordination :** Les métaux de transition peuvent coordonner avec les atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre des acides aminés. La coordination des métaux se produit à différents sites, comme le groupe amino, le groupe carboxyle, ou les groupes latéraux spécifiques des acides aminés.

**Importance biologique :** Ces complexes peuvent jouer un rôle très important dans de nombreux processus biologiques. Par exemple, les complexes de fer sont essentiels pour

transporter de l'oxygène dans l'hémoglobine, les complexes de cuivre sont impliqués principalement dans les réactions redox, et les complexes de zinc peuvent jouer un rôle structurel dans certaines enzymes.

## **I.2 Les Amines**

### **Introduction**

Les amines sont des composés organiques dérivés de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) dans lesquelles un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes alkyle ou aryle. Les amines sont principalement classées en trois types en fonction du nombre de substituants alkyles ou aryles liés à l'azote :

- 1- Amines primaires : les amines primaires ont un seul groupe alkyle lié à l'atome d'azote. Comme la méthylamine ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) est une amine primaire.
- 2- Amines secondaires : les amines secondaires ont deux groupes alkyles ou aryles liés à l'atome d'azote. Par exemple, la diméthylamine ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>NH est une amine secondaire.
- 3- Amines tertiaires : les amines tertiaires ont trois groupes alkyles liés à l'atome d'azote. Telle que la triméthylamine ( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>N est une amine tertiaire.

Les amines se trouvent dans de nombreux composés naturels tels que les protéines, les acides aminés et les bases azotées de l'ADN et de l'ARN. Elles peuvent également être synthétisées par réactions chimiques, comme la réduction d'aldéhydes ou de cétones avec des réactifs réducteurs tels que le borohydrure de sodium ( $\text{Na BH}_4$ ).

### **Les propriétés des amines**

Les amines ont plusieurs propriétés et utilisations importantes :

- 1- Propriétés basiques : elles ont une capacité de réagir avec les acides pour former des sels d'ammonium. Cela est dû à la présence d'une paire d'électrons non liants sur l'atome d'azote, qui accepte un proton ( $\text{H}^+$ ) d'un acide.
- 2- Solubilité dans l'eau : les amines sont, en générale, solubles dans l'eau en raison de leur capacité à former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. Ainsi, la solubilité diminue avec l'augmentation de la taille du groupe alkyle.
- 3- Utilisation en tant que ligands : les amines peuvent agir comme des ligands dans les complexes de coordination, formant des liaisons avec des métaux de transition pour former des complexes de coordination. Les amines peuvent coordonner au métal via l'atome d'azote, apportant ainsi des électrons pour former des liaisons covalentes.

- 4- Utilisation en synthèse organique : en synthèse organique, les amines sont considérées comme des réactifs polyvalents. Elles peuvent être utilisées dans des réactions telles que l'alkylation, la réduction, l'acylation, la condensation et la formation de liaisons carbone-azote.
- 5- Utilisation en tant que bases dans les réactions de catalyse organique, où elles favorisent des réactions spécifiques par accepter des protons et faciliter les étapes de déprotonation.

Les amines aromatiques sont moins basiques et plus stables que les amines aliphatiques à cause du doublet libre porté par l'atome d'azote qui est engagé dans un effet de délocalisation formant ainsi une liaison entre le noyau aromatique et l'atome d'azote porteur d'une charge positive qui fragilise ainsi la liaison hydrogène azote pour renforcer le caractère acide.

Le doublet libre présent sur l'atome d'azote confère à celui-ci un fort caractère nucléophile, il attaque facilement des centres actifs de faible densité électronique tels que l'atome de carbone des groupes carbonyles et les ions des métaux de transition (Cd, Zn, Cu, Ni, Co...)<sup>30</sup>.

### I.3 Les Triazacyclohexanes

#### Introduction

Les triazacyclohexanes sont une classe de composés organiques qui comprennent un cycle de six atomes de carbone, avec trois atomes d'azote substitués sur le cycle. Ces composés sont souvent utilisés en chimie de coordination<sup>31-33</sup> pour leur capacité à chélater les ions métalliques. Les triazacyclohexanes peuvent être synthétisés avec divers substituants sur le cycle, ce qui influence leurs propriétés de coordination et leur réactivité.

Ces composés sont importants en chimie de coordination en raison de leur capacité à stabiliser les ions métalliques dans des environnements complexes, ce qui les rend utiles dans de nombreux domaines, y compris la catalyse, la chimie des matériaux et la biochimie.

#### La préparation des triazacyclohexanes

La préparation des triazacyclohexanes implique généralement la synthèse de composés cycliques contenant trois atomes d'azote. Il y a plusieurs méthodes pour préparer des triazacyclohexanes :

**Synthèse de complexes métalliques** : Les triazacyclohexanes peuvent souvent être préparés par la réaction de composés précurseurs contenant des groupes amine avec des ions métalliques appropriés<sup>34,35</sup>. Par exemple, la réaction de l'éthylènediamine (en tant que précurseur d'amines) avec un métal comme le cuivre peut conduire à la formation de complexes de triazacyclohexane.

**Cyclisation intramoléculaire** : Une méthode courante de synthèse des triazacyclohexanes consiste à faire réagir des composés précurseurs comportant des groupes fonctionnels appropriés capables de subir une cyclisation intramoléculaire. Par exemple, un composé bifonctionnel avec des groupes amine et des groupes réactifs peut être cyclisé pour former un triazacyclohexane.

**Réaction de condensation** : Les triazacyclohexanes peuvent être formés par des réactions de condensation entre amines et composés contenant des groupes réactifs tels que des cétones ou des aldéhydes<sup>36-39</sup>. Par exemple, la condensation de l'éthylènediamine avec des cétones cycliques peut conduire à la formation de triazacyclohexanes..

**Réactions de substitution** : Certaines méthodes impliquent la substitution sélective d'atomes ou de groupes fonctionnels dans des composés préexistants pour obtenir des triazacyclohexanes. Par exemple, la substitution de groupes sur des dérivés de cyclotriazène peut conduire à la formation de triazacyclohexanes.

Enfin, on peut dire que la préparation des triazacyclohexanes peut être réalisée en utilisant une combinaison de techniques de synthèse organique standard, telles que la condensation, la cyclisation et la réaction de métallation. Les conditions de réaction et les réactifs spécifiques dépendent souvent de la structure exacte du triazacyclohexane désiré et de son utilisation prévue.

### Les types des triazacyclohexanes

Les composés triazacyclohexanes peuvent être classés en deux catégories principales : les triazacyclohexanes symétriques et asymétriques, en fonction de leur structure moléculaire.

- **Triazacyclohexanes symétriques** : Les triazacyclohexanes symétriques sont des composés dans lesquels les trois atomes d'azote sont équivalents et identiquement substitués autour du cycle. Ces composés ont une symétrie de rotation élevée autour de leur axe central. Un exemple courant de triazacyclohexane symétrique est le 1,4,7-triazacyclohexane (TACH), où chaque atome d'azote est relié à un groupe méthyl.

La symétrie des triazacyclohexanes symétriques peut être avantageuse dans certaines applications en chimie de coordination, car elle peut favoriser une coordination uniforme et prévisible des ligands autour d'un ion métallique central.

- **Triazacyclohexanes asymétriques** : Les triazacyclohexanes asymétriques sont des composés où les trois atomes d'azote sont substitués de manière non équivalente autour du cycle. Cela crée une asymétrie structurale qui peut influencer les

propriétés de coordination et les réactivités chimiques de ces composés. Les substituants sur les atomes d'azote peuvent être différents en taille, en électronégativité ou en nature chimique.

Les triazacyclohexanes asymétriques peuvent offrir une plus grande diversité de coordination et de réactivité par rapport aux triazacyclohexanes symétriques. Ils sont souvent utilisés pour ajuster sélectivement les propriétés de coordination des complexes métalliques en fonction des besoins spécifiques d'une application.

En résumé, la principale différence entre les triazacyclohexanes symétriques et asymétriques réside dans la disposition des substituants autour du cycle. Cette différence structurale influence les interactions moléculaires et les capacités de coordination de ces composés, ce qui est intéressant dans la conception de ligands pour la chimie de coordination et d'autres applications en chimie organique.

### **L'utilité des composés triazacyclohexanes**

Les triazacyclohexanes sont largement utilisés dans divers domaines de la chimie en raison de leurs propriétés de coordination avec les métaux et de leurs applications dans la catalyse, la chimie médicinale et d'autres domaines spécialisés. Voici quelques-unes des utilisations principales des triazacyclohexanes :

**Ligands en chimie de coordination** : Les triazacyclohexanes agissent souvent comme ligands dans la chimie de coordination, formant des complexes avec des ions métalliques<sup>40 41</sup>. En modifiant la structure des triazacyclohexanes, on peut ajuster les propriétés de coordination et la réactivité des complexes métalliques obtenus. Ces complexes sont utilisés dans des catalyses homogènes, des réactions de transfert d'électrons et d'autres applications.

**Catalyse** : Les complexes de triazacyclohexanes avec des métaux de transition sont efficaces comme catalyseurs dans diverses réactions chimiques. Par exemple, ces complexes sont utilisés dans la catalyse asymétrique pour synthétiser des composés chiraux précieux. Les triazacyclohexanes peuvent également stabiliser les états d'oxydation spécifiques des métaux, ce qui est crucial pour de nombreuses réactions catalytiques.

**Chimie médicinale** : Certains dérivés de triazacyclohexanes sont utilisés en chimie médicinale pour la conception de ligands de ciblage spécifiques en chimiothérapie et en imagerie médicale. Les complexes métalliques contenant des triazacyclohexanes peuvent servir de vecteurs

pour délivrer des agents thérapeutiques ou des agents de contraste dans des régions ciblées du corps.

**Imagerie médicale** : Les triazacyclohexanes sont également utilisés comme agents de contraste en imagerie médicale, notamment en IRM (imagerie par résonance magnétique). Les complexes métalliques de triazacyclohexanes peuvent améliorer la visibilité et la résolution des images en permettant de visualiser plus clairement les tissus et les organes.

**Chimie supramoléculaire** : En raison de leur capacité à former des complexes stables avec les métaux, les triazacyclohexanes sont utilisés dans la chimie supramoléculaire pour assembler des structures moléculaires complexes. Ils peuvent être employés pour créer des architectures moléculaires contrôlées et pour étudier les interactions moléculaires à l'échelle nanométrique.

Finalement, les triazacyclohexanes sont des composés polyvalents qui trouvent des applications importantes dans la recherche chimique, la catalyse, la médecine et d'autres domaines spécialisés. Leur capacité à former des complexes métalliques précisément structurés en fait des composés essentiels pour la conception de nouvelles molécules et pour le développement de technologies avancées dans divers secteurs de la chimie et des sciences connexes.

### **La synthèse et la caractérisation des triazacyclohexanes**

La synthèse et la caractérisation des composés triazacyclohexanes impliquent plusieurs étapes de chimie organique et de chimie de coordination. Voici une approche générale pour la synthèse et la caractérisation de ces composés :

#### **Synthèse des Triazacyclohexanes** : <sup>42-46</sup>

**Préparation de précurseurs** : La synthèse des triazacyclohexanes commence souvent par la préparation de précurseurs contenant des fonctions amine ( $\text{NH}_2$ ) et d'autres groupes fonctionnels appropriés. Par exemple, des amines cycliques telles que l'éthylènediamine peuvent être utilisées comme précurseurs.

**Cyclisation intramoléculaire**: La cyclisation intramoléculaire est une étape clé pour former le cycle triazacyclohexane. Cette étape peut être réalisée en introduisant des groupes réactifs ou en utilisant des conditions de réaction spécifiques pour favoriser la formation du cycle.

**Substitution et fonctionnalisation** : Après la formation du cycle triazacyclohexane, des étapes de substitution ou de fonctionnalisation peuvent être effectuées pour introduire des groupes

spécifiques sur les atomes d'azote ou d'autres positions du cycle, afin de moduler les propriétés chimiques du composé final.

### **Caractérisation des Triazacyclohexanes :**

**Spectroscopie RMN :** La spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) est largement utilisée pour caractériser les triazacyclohexanes. Les spectres RMN permettent de confirmer la structure moléculaire, d'identifier les différents groupes fonctionnels et de déterminer la connectivité atomique.

**Spectroscopie IR :** La spectroscopie infrarouge (IR) peut être utilisée pour identifier les liaisons chimiques spécifiques présentes dans les triazacyclohexanes, notamment les liaisons amine, les groupes carbonyles, etc.

**Analyse par spectrométrie de masse :** La spectrométrie de masse est utile pour déterminer la masse moléculaire exacte des triazacyclohexanes et pour identifier les fragments de fragmentation, ce qui peut confirmer la structure et la composition du composé.

**Analyse élémentaire :** Une analyse élémentaire peut être effectuée pour déterminer la composition en éléments (carbone, azote, hydrogène) du composé triazacyclohexane.

**Diffraction des Rayons X :** Pour les composés cristallins, la diffraction des rayons X peut être utilisée pour déterminer la structure tridimensionnelle précise du triazacyclohexane, fournissant des informations sur la géométrie moléculaire et la disposition spatiale des atomes.

### **Les applications des triazacyclohexanes**

Une fois synthétisés et caractérisés, les triazacyclohexanes peuvent être testés pour différentes applications, notamment :

**Chimie de coordination :** Évaluation de leur capacité à former des complexes avec des métaux et étude de leurs propriétés de coordination <sup>47</sup>.

**Catalyse :** Test de leur efficacité en tant que ligands dans des réactions catalytiques.

**Chimie médicinale :** Évaluation de leur potentiel en tant que ligands pour des composés pharmaceutiques ou agents d'imagerie médicale <sup>48</sup>.

**Chimie supramoléculaire :** Étude de leur capacité à former des assemblages moléculaires complexes.

Enfin, la synthèse et la caractérisation des composés triazacyclohexanes nécessitent des techniques de chimie organique et d'analyse spectroscopique. Ces étapes sont importantes pour comprendre et exploiter les propriétés des triazacyclohexanes dans divers domaines de la chimie et des sciences.

La stabilisation des composés triazacyclohexanes fait référence à leur capacité à former des structures moléculaires robustes et à maintenir leur intégrité chimique dans divers environnements et conditions. Voici quelques aspects de la stabilisation des triazacyclohexanes :

**Structure cyclique :** Les triazacyclohexanes sont caractérisés par leur structure cyclique à six atomes, comprenant trois atomes d'azote et trois atomes de carbone. Cette structure cyclique offre une certaine stabilité intrinsèque en formant un anneau fermé qui minimise la tension et l'instabilité structurelle.

**Effet de conjugaison :** Certains triazacyclohexanes peuvent présenter des effets de conjugaison ou de résonance qui contribuent à stabiliser la structure. Par exemple, la présence de doubles liaisons ou d'autres groupes pi-conjugués peut renforcer la stabilité de la molécule.

**Substituants protecteurs :** L'ajout de substituants spécifiques sur les atomes d'azote ou sur d'autres positions du cycle peut également contribuer à la stabilisation des triazacyclohexanes. Ces substituants peuvent protéger la molécule contre des réactions indésirables ou des processus de dégradation.

**Coordination avec des métaux :** Dans le domaine de la chimie de coordination, les triazacyclohexanes peuvent former des complexes métalliques qui présentent souvent une plus grande stabilité que les ligands libres. La coordination avec un ion métallique central peut renforcer la structure globale du complexe et protéger le ligand triazacyclohexane contre la dégradation.

**Influence du milieu réactionnel :** Les conditions de réaction et le milieu dans lequel les triazacyclohexanes sont utilisés peuvent également affecter leur stabilité. Par exemple, certains solvants ou conditions de pH peuvent être plus favorables à la stabilité des triazacyclohexanes que d'autres.

**Analyse spectroscopique :** La caractérisation approfondie des triazacyclohexanes par des techniques spectroscopiques telles que la RMN, l'IR et la spectrométrie de masse peut fournir des informations sur leur structure et leur stabilité. Les changements dans les spectres en fonction des conditions peuvent indiquer des modifications ou des interactions qui affectent la stabilité.

La stabilisation des composés triazacyclohexanes est importante pour assurer leur utilité et leur durabilité dans diverses applications chimiques. Comprendre les mécanismes de stabilisation et les facteurs qui influencent la stabilité des triazacyclohexanes est essentiel pour leur utilisation efficace dans la chimie de coordination, la catalyse, la chimie médicinale et d'autres domaines de la recherche chimique

---

**CHAPITRE II :**  
**LES BASES DE SCHIFF**

---

## Chapitre II. Ligands bases de Schiff

### II.1 Introduction

C'est en 1864 que la première synthèse des composés iminiques fut réalisée par Schiff <sup>49</sup>. C'est ainsi que ces composés ont pris ensuite son nom (bases de Schiff).

Une base de Schiff est définie comme étant le produit d'une réaction d'amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde.

Les bases de Schiff sont parmi les composés organiques les plus utilisés, notamment comme pigments et colorants, catalyseurs, intermédiaires en synthèse organique et en tant que polymère stabilisateur <sup>50</sup>. Elles ont montré un large éventail d'activités biologiques tels qu'antibactérienne, antifongique, antipaludique, antiproliférative, anti-inflammatoire, des propriétés antivirales et antipyrétiques <sup>51,52</sup>. Les groupements imines ou azométhines sont présents dans différents composés naturels et synthétiques.

### II.2 Définition et formule générale

Une base de Schiff est un type de composés chimiques contenant une double liaison carbone-azote en tant que groupe fonctionnel, où l'atome d'azote s'est relié au groupe aryle mais pas à l'hydrogène. La base de Schiff est synonyme d'azométhine. Ces composés ont la structure générale suivante :

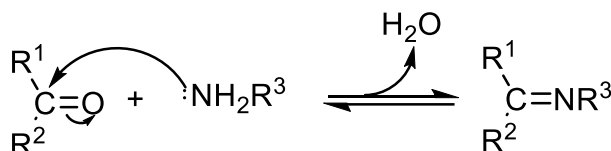


Figure 2 : Formation de base de Schiff.

Structurellement, la base de Schiff également connue sous le nom d'imine, anile ou azométhine est un analogue de la cétone ou de l'aldéhyde dans lequel le groupement carbonyle (C=O) a été remplacé par un groupement imine (ou azométhine) (-C=N-) <sup>53</sup> (Figure 2).

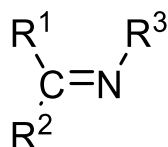


Figure 3 : Structure générale d'une base de Schiff, où R1, R2, R3= alkyl ou aryl.

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

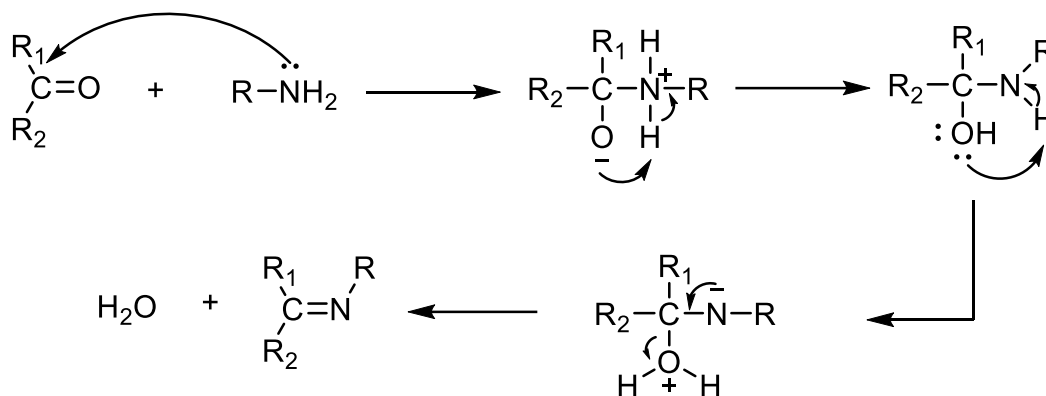


Figure 4: Réaction de formation d'une base de Schiff <sup>54</sup>.

On note que dans cette réaction, l'élimination de l'eau est nécessaire pour pouvoir déplacer l'équilibre vers la formation de la fonction iminique ; qui est la base de Schiff.

La mobilité des hydrogènes liés à l'azote permet également des condensations avec les aldéhydes aliphatiques : il se forme des imines stables « les bases de Schiff' » <sup>55</sup>.

Cette réaction s'appelle l'addition nucléophile des amines sur les aldéhydes ou cétones, où au cours de la première étape, le carbonyle est protoné (catalyse acide).

### II.3 Classification des 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 heptadentate comme suit :

#### Base de Schiff monodentate

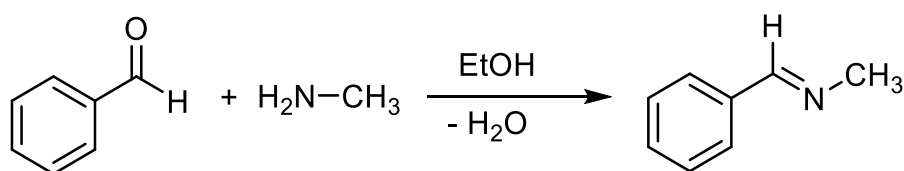
Une base de schiff monodentate, également connue sous le nom de ligand de schiff , c'est un type de ligand organique qui se lie à un métal de transition ou à un ion métallique central par le biais d'un seul site de coordination.

Le ligand de Schiff monodentate est dérivé de la réaction de condensation entre une amine primaire ou secondaire et un composé contenant un groupe carbonyle, tel qu'un aldéhyde ou une cétone. Cette réaction conduit à la formation d'une double liaison imine (liaison azométhine) entre l'azote de l'amine et le carbone du groupe carbonyle. La structure générale du ligand de Schiff monodentate est  $R-N=CHR'$ , où R et R' sont des groupes alkyles, aryles ou substituants fonctionnels.

En raison de leur structure chimique, les ligands de Schiff monodentates peuvent former des complexes de coordination avec des métaux de transition en se liant à l'atome métallique via l'atome d'azote de la double liaison imine. Ces complexes peuvent être stables et présentent une géométrie de coordination spécifique, influencée par les caractéristiques du ligand et du métal de transition.

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 5: Exemple d'une base de Schiff monodentate.**

Les ligands de Schiff monodentates sont largement utilisés en chimie de coordination et en catalyse. Leur capacité à former des complexes de coordination avec des métaux de transition permet d'obtenir une variété de propriétés et d'applications, allant de la catalyse asymétrique à la reconnaissance moléculaire et à la chimie supramoléculaire.

### Base de Schiff bidentate

Une base de Schiff bidentate fait référence à une base de Schiff qui possède deux groupes fonctionnels azométhine (-N=CH-) qui peuvent se lier simultanément à un atome ou un ion métallique. Ces bases de Schiff bidentates sont également connues sous le nom de ligands bidentates.

En chimie de coordination, les ligands bidentates sont particulièrement intéressants car leur capacité à former des complexes avec les métaux permet de stabiliser ces derniers et d'influencer leurs propriétés chimiques et physiques. Les bases de Schiff bidentates peuvent se lier à des métaux de transition tels que le cuivre, le fer, le nickel, le cobalt, etc.

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

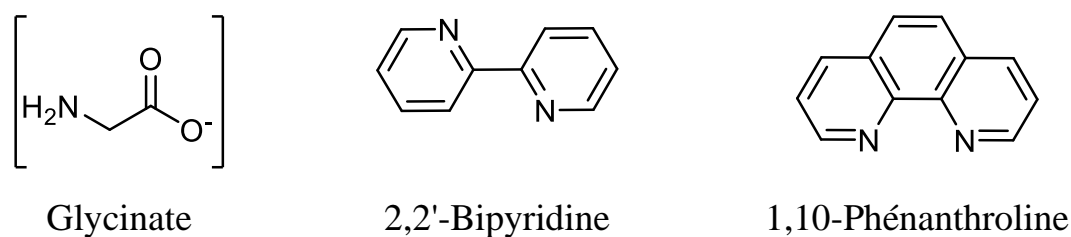


Figure 6 :Exemples de bases de Schiff bidentates <sup>56</sup>.

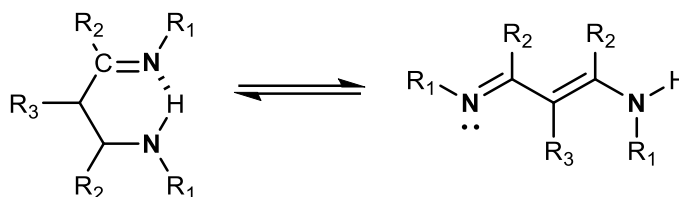


Figure 7: Exemple de base Schiff bidentate NN donneurs (a, b : conformes).

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

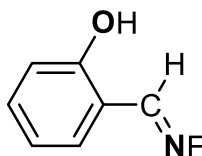


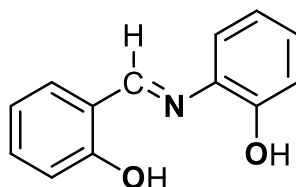
Figure 8 : Exemple de base de Schiff bidentate NO donneurs <sup>57</sup>.

L'utilisation de bases de Schiff bidentates dans la coordination de métaux présente plusieurs avantages. En formant des complexes bidentates, elles augmentent la stabilité des complexes, ce qui peut améliorer leur activité catalytique ou leurs propriétés magnétiques. De plus, la présence de deux groupes azométhine peut permettre une coordination plus spécifique et sélective des métaux, en influençant la géométrie et l'environnement autour de l'atome métallique.

### Base de Schiff tridentate

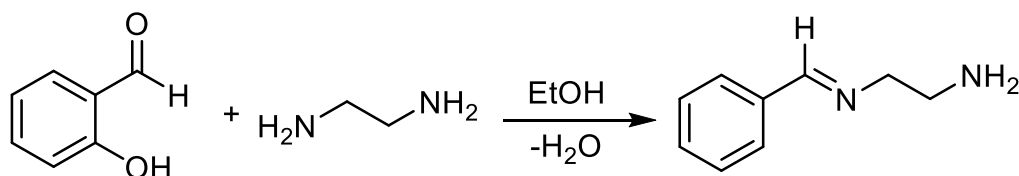
Une base de Schiff tridentate possède trois groupes fonctionnels azométhine (-N=CH-) capables de se lier simultanément à un atome ou un ion métallique. Les bases de Schiff tridentates sont également connues sous le nom de ligands tridentates. Ils peuvent former des complexes métalliques avec une plus grande stabilité et une sélectivité accrue. La présence de trois groupes azométhine dans une base de Schiff tridentate permet une coordination spécifique et coordonnée autour de l'atome métallique.

L'utilisation des ligands tridentates 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 <sup>58</sup>. i.e les ligands tridentates qui ont un site (ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables <sup>59</sup>.



**Figure 9: Base de Schiff tridentate (ONO donneurs) <sup>60</sup>.**

On peut trouver également une base de *Schiff* tridentate (NON) qui peut être présentée par la réaction du salicylaldéhyde avec le méthylène diamine dans un rapport 1:1.



**Figure 10: Base de Schiff tridentate (NON donneurs) <sup>61</sup>.**

La conception et la synthèse de bases de Schiff tridentates spécifiques dépendent du métal ciblé, de la géométrie souhaitée du complexe et des propriétés spécifiques recherchées.

### Base de Schiff tétradentate

La base de Schiff tétradentate possède quatre groupes fonctionnels azométhine (-N=CH-) capables de se lier simultanément à un atome ou un ion métallique. Les bases de Schiff tétradentates sont également connues sous le nom de ligands tétradentates. Ces derniers sont des ligands très polyvalents en chimie de coordination en raison de leur capacité à former des complexes métalliques hautement stables. La coordination tétradentate permet de chélater le métal avec un haut degré de sélectivité et de contrôle.

Ces bases de Schiff tétradentates sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à coordonner les ions métalliques, et 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.

**\* Type NNOO (N2O2) donneurs:**

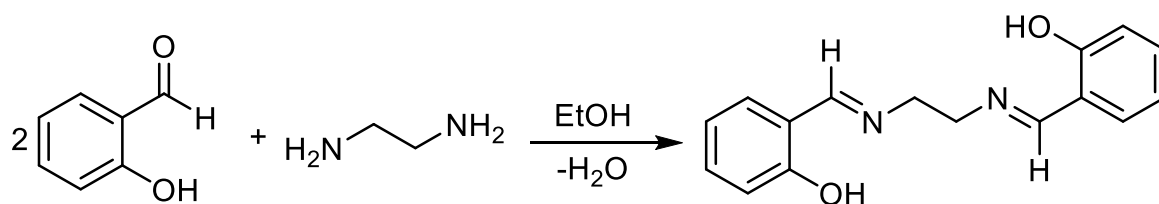


Figure 11: Exemple d'une base de Schiff tétradentate (NNOO donneurs) <sup>62</sup>.

**\* Type NNNO (N3O) donneurs:**

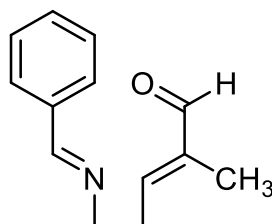


Figure 12: Base de Schiff tétradentate (NNNO donneurs) <sup>63</sup>.

**Base de Schiff pentadentate**

Une base de Schiff pentadentate fait référence à une base de Schiff qui possède cinq groupes fonctionnels azométhine (-N=CH-) capables de se lier simultanément à un atome ou un ion métallique. Les bases de Schiff pentadentates sont également connues sous le nom de ligands pentadentates. La coordination pentadentate permet une chélation étroite autour de l'atome métallique, offrant ainsi une grande stabilité et une sélectivité accrue.

**\* Type NNOOO donneurs (N2O3) :**

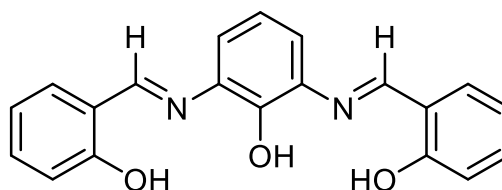


Figure 13: Base de Schiff pentadentate (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> donneurs) <sup>64</sup>.

**\* Type N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> donneurs :**

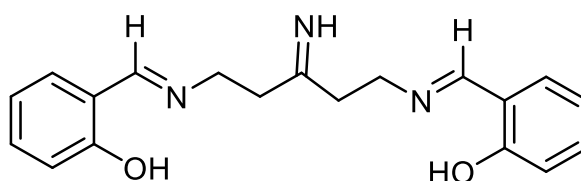


Figure 14: Base de Schiff pentadentate (N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> donneurs) <sup>65</sup>.

### Base de Schiff hexadentate

La base de Schiff hexadentate possède six groupes fonctionnels azométhine (-N=CH-) capables de se lier simultanément à un atome ou un ion métallique. Les bases de Schiff hexadentates sont également connues sous le nom de ligands hexadentates. Ces ligands hexadentates sont des ligands polyfonctionnels complexes utilisés en chimie de coordination pour former des complexes métalliques très stables et hautement spécifiques. Grâce à leur capacité à se lier à un atome métallique avec six sites de coordination. Ces complexes peuvent être utilisés comme catalyseurs dans des réactions complexes, telles que des réactions d'oxydation, de réduction, de polymérisation et de cyclisation.

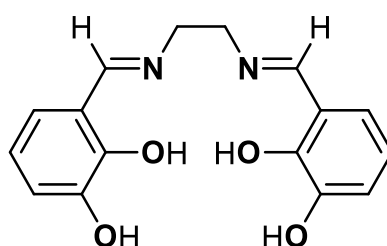
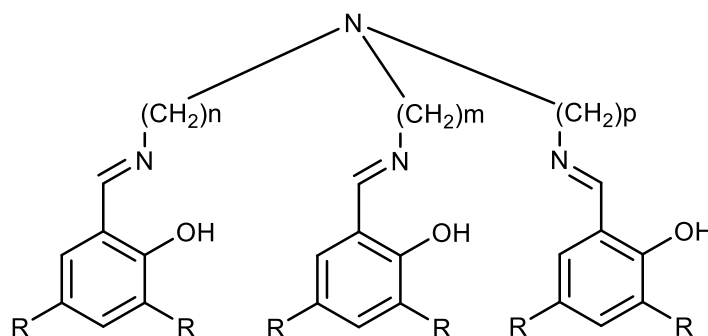


Figure 15: Exemple d'une base de Schiff hexadentate <sup>66, 67</sup>.

### Base de Schiff heptadentate (N4O3 donneurs)

La base de Schiff heptadentate possède sept groupes fonctionnels azométhine (-N=CH-) capables de se lier simultanément à un atome ou un ion métallique. Les bases de Schiff heptadentates sont également connues sous le nom de ligands heptadentates. Leur capacité à coordonner avec sept sites de coordination permet de former des complexes métalliques hautement stables et complexes. La chélation heptadentate confère une grande stabilité aux complexes, tout en offrant une sélectivité et une spécificité accrues dans la coordination des métaux.



(a): R=t-Bu, n=m=p=3.

(b): R=t-Bu, n=m=3, p=2.

(c): R=t-Bu, n=m=p=2

(d): R=H, n=m=p=3

(e): R=H, n=m=3, p=2.

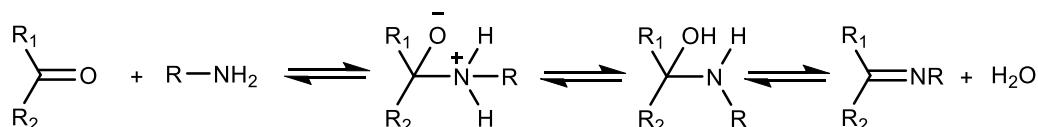
(f): R=H, n=m=p=2;

Figure 16: Base de Schiff heptadentate (N4O3 donneurs)<sup>68</sup>.

## II.4 Synthèse des ligands base de Schiff

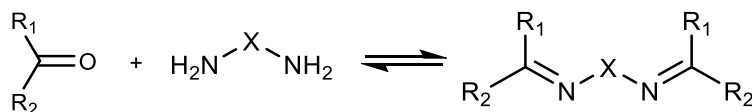
Il y a plusieurs processus réactionnels pour synthétiser les bases de Schiff. Le plus commun dans des conditions acides catalysée qui est une réaction de condensation d'amine avec de l'aldéhyde ou la cétone sous le reflux (Figure 17). La première étape dans cette réaction est une attaque nucléophile d'atome d'azote d'amine sur le carbone carbonyle, ayant pour résultat un intermédiaire normalement instable de carbinolamine. La réaction peut s'inverser aux produits de départ, or quand on élimine le groupe d'hydroxyle, le lien de C=N est formé et le produit s'appelle l'imine. Beaucoup de facteurs affectent la réaction de condensation, par exemple le pH de la solution aussi bien que les effets stériques et électroniques du composé carbonyle et de l'amine. Dans les solutions acides l'amine est protonée, ainsi il ne peut pas fonctionner comme un nucléophile et la réaction ne peut pas procéder. En outre, dans des conditions très basique la réaction est gênée car les protons ne sont pas disponibles suffisamment pour catalyser l'élimination du groupe hydroxyle de carbinolamine.

Généralement les aldéhydes réagissent plus rapidement que les cétones dans les réactions de condensation.<sup>69</sup>



**Figure 17: Préparation d'une base de Schiff.**

Une molécule de diamine réagit avec deux molécules d'aldéhyde ou de cétone comme dans la réaction suivante (Figure 18) pour la préparation des bases de Schiff symétriques.



R1= H ou groupe alkyle

R2= phényle ou substitué phénylique, X = groupe alkylique ou arylique.

**Figure 18: Préparation des bases de Schiff symétriques.**

De plus, la densité électronique sur l'atome de carbone du groupement 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<sup>70</sup>.

Les bases de Schiff qui contiennent le groupe aryle comme substituant sont considérées les plus stable<sup>71</sup> compte tenu d'une plus large délocalisation électronique sur la surface de la

molécule. Ces dernières sont faciles à synthétiser. Notons que les bases de Schiff issues de la condensation des aldéhydes aliphatiques sont relativement moins stables et facilement polymérisable <sup>72</sup>.

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

### II.5 Propriétés spectroscopiques des bases de Schiff

Toutes les fréquences de vibration du groupe azométhine (C=N) se produisent dans la région 1603-1680 cm<sup>-1</sup>, quand un hydrogène, un alkyle ou un phényle sont collés sur les atomes de carbone et d'azote <sup>73</sup>. Cette propriété fait de la spectroscopie infrarouge une technique de choix pour l'identification de ce groupement fonctionnel <sup>74</sup>.

Les spectres UV-Vis des composés contenant un chromophore non-conjugué sont caractérisés par des transitions de type n- $\pi^*$  dans l'intervalle 235 -272 nm <sup>74</sup>.

### II.6 Application des ligands à base de schiff

Grâce à leurs importances dans la vie humaine, les complexes de bases de Schiff sont employés dans divers domaines, parmi lesquels on cite leurs utilisations dans : la catalyse, biologie, polymères et peintures. Elles sont également utilisées comme antifertilisants et agents enzymatiques <sup>75</sup>. En catalyse, les bases de Schiff ou leurs complexes avec des métaux sont employées dans plusieurs types de réactions, on cite par exemple : des réactions d'époxydation, d'hydrolyse et des réactions de décomposition <sup>76 77-80</sup>. Des complexes de Co(II) à la base de Schiff sont utilisés dans l'époxydation d'oléfines. Certains complexes de cuivre, attachés à des acides aminés, augmentent le taux d'hydrolyse (de 10 à 50 fois) plus que l'ion de cuivre (II) seul. En biologie, ils possèdent plusieurs applications, parmi lesquelles, leur application comme antimicrobien ; les bases de Schiff d'acide aminé et leurs complexes avec le Co et le Fe montrent une activité bactériostatique vers *B. Sublitis*, *E.Coli* et *S. Aureus* <sup>75</sup>. Cependant, les complexes de Zn(II), Cd(II), Ni(II) et Cu(II) avec les bases de Schiff composés du furfural, semicarbazide et avec la diamine furfuralidene montrent une activité antibactérienne. D'autres applications biologiques peuvent être citées : anti fongique, anti viral, insecticide, anti inflammatoire, anti tumeur et cytotoxique. En polymère, utilisés notamment dans la dégradation de résines (gomme) naturelle, comme initiateur d'émulsion polymérique et la copolymérisation des monomères de diényle et vinyle.

## Exemples d'applications des ligands base de Schiff :

Les bases de schiff sont largement utilisées en chimie et en biochimie, y compris dans des domaines tels que la médecine et la pharmacie.

### Application dans la médecine et la pharmacie

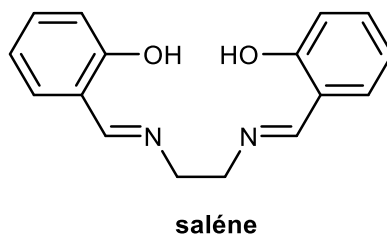
- 1- Agent de coloration : Les bases de Schiff sont utilisées comme agents de coloration dans la microscopie et l'histologie pour marquer spécifiquement certaines structures cellulaires ou tissulaires. Elles réagissent avec des groupes fonctionnels spécifiques, tels que les groupes amine primaires, et produisent des colorations visibles au microscope.<sup>81</sup>
- 2- Agents de chélation : Les bases de Schiff peuvent former des complexes avec certains ions métalliques, ce qui en fait des agents de chélation potentiellement utiles. Ces complexes peuvent être utilisés pour le transport ou la détection d'ions métalliques dans le corps, ou encore pour influencer certaines réactions biochimiques.<sup>82</sup>
- 3- Agents thérapeutiques : Certains dérivés de bases de Schiff ont montré des propriétés thérapeutiques potentielles, notamment des activités antimicrobiennes, antitumorales et antioxydantes. Ils peuvent agir en perturbant les processus métaboliques des microorganismes pathogènes ou en inhibant la croissance des cellules tumorales.<sup>83, 84</sup>
- 4- Ligands dans la conception de médicaments : Les bases de Schiff peuvent être utilisées comme ligands dans la conception de médicaments. En se liant spécifiquement à une cible moléculaire, elles peuvent moduler son activité biologique. Cette approche est souvent utilisée dans la recherche de médicaments pour le développement de composés pharmacologiquement actifs.<sup>85</sup>
- 5- Agents de détection : Les bases de Schiff peuvent être utilisées comme sondes fluorescentes pour la détection de certains analytes d'intérêt médical, tels que les ions métalliques, les biomolécules ou les espèces réactives de l'oxygène. Leur réactivité chimique permet de concevoir des sondes spécifiques et sensibles pour la détection et la surveillance de divers processus biochimiques<sup>86, 87</sup>

Les imines ont une large gamme de propriétés biologiques, anti tumorales, antivirales, antifongiques et antibactériennes<sup>88</sup>.

Elles sont également employées dans le traitement pour le diabète et le SIDA. En tant que modèles biologiques, elles aident en comprenant la structure des biomolécules et des processus biologiques se produisant dans la matière organique. Elles participent, entre autres, au transport de

photosynthèse et d'oxygène dans les organismes vivants. Elles pourraient également être employées pour l'immobilisation des enzymes<sup>89, 90</sup>.

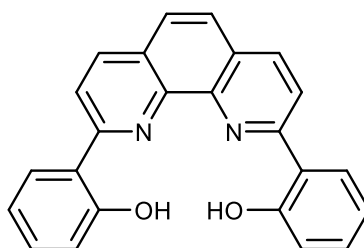
A titre d'exemple les dérivés du salène N, N' - bis (salicylidène) éthylènediamine (Figure-19) complexés à différents métaux, constituent des nucléases artificielles.



**Figure 19: N,N'-bis(salicylidène) éthylènediamine.**

Ces molécules sont connues pour être de bons chélateurs des métaux. La déprotonation des fonctions du ligand salénique fournit une double charge négative qui, avec des cations doublement chargés permet d'obtenir des complexes neutres.

Des aménagements fonctionnels peuvent être réalisés au niveau du noyau aromatique ce caractère visait conférer aux Salens une meilleure affinité pour les acides nucléiques.



**Figure 20: 2,9-bis (2-hydroxyphényl) -1,10-phénanthroline.**

Ces applications sont basées sur les propriétés chimiques des bases de Schiff et que leur utilisation effective dans la médecine et la pharmacie dépend de nombreux facteurs, notamment de la toxicité potentielle, de la stabilité chimique, de la biodisponibilité et de l'efficacité biologique des composés spécifiques utilisés. Des études approfondies et des essais cliniques sont nécessaires pour évaluer pleinement leur utilité et leur sécurité.

### **Application dans la synthèse et l'analyse chimique**

Les bases de Schiff sont un groupe d'intermédiaires organiques, qui sont très souvent utilisés dans la synthèse et l'analyse chimique. Elles sont utilisées dans l'industrie pharmaceutique et agrochimique. D'ailleurs, les bases de Schiff chirales sont employées en tant que substrats initiaux pour la synthèse asymétrique d'acides  $\alpha$ -aminés, et comme catalyseurs dans la synthèse

asymétrique. En outre, les imines obtenues par la réaction de condensation des arylamines et des composés carbonylés représentent un groupe d'intermédiaires utilisés dans la préparation de composés importants, en l'occurrence : les arènediazoniumnitrates, les carboxamides de N-arylarène et les  $\beta$ -lactames.

De plus, les bases de Schiff sont des précurseurs de dérivés polycycliques de quinoléine et d'isoquinoéline. Elles sont également employées pour la préparation de composés acycliques et macrocycliques comme : les cryptâtes, les coronates et les podates.

Ces composés mènent à la formation du pourpre de Ruhemann (réaction entre un acide aminé et une ninhydrine), qui laisse détecter et aide dans l'identification des empreintes digitales

71.

---

# **CHAPITRE III: LES COMPLEXES**

## **BASE DE SCHIFF**

---

## **Chapitre III. Les complexes base de schiff**

### **III.1 Complexes de coordination**

Un complexe de coordination est une entité chimique formé par l'association d'un ou plusieurs ions métalliques constituant un cœur entouré d'un certain nombre de molécules ou ions appelés ligands. Ces derniers peuvent 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 <sup>91</sup>.

Les complexes de coordination sont généralement caractérisés par leur structure géométrique, leur composition chimique et leurs propriétés physiques. La géométrie du complexe est déterminée par la nature des ligands et le nombre de liaisons qu'ils forment avec le métal central. Les complexes peuvent avoir des géométries linéaires, tétraédriques, octaédriques, etc.

Les complexes de coordination jouent un rôle important dans de nombreux domaines de la chimie, tels que la catalyse, la biochimie, l'électrochimie et la chimie inorganique. Ils sont également utilisés dans de nombreuses applications pratiques, notamment en médecine (par exemple, les complexes de platine utilisés dans la chimiothérapie anticancéreuse) et en chimie des matériaux (par exemple, les complexes de métaux de transition utilisés dans les colorants et les pigments).

### **III.2 Le ligand**

Un ligand est une molécule, un ion ou un groupe d'atomes qui se lie à un autre atome ou à une autre molécule, formant ainsi une liaison chimique. Les ligands peuvent se lier à divers types d'entités, y compris des ions métalliques, des protéines, des récepteurs cellulaires et d'autres molécules.

Les ligands possèdent des atomes donneurs de paires d'électrons, également appelés sites de coordination, qui se lient au métal central par des liaisons chimiques covalentes ou ioniques.

Les ligands peuvent être classés en fonction du nombre de sites de coordination qu'ils offrent. Les ligands monodentates ne se lient au métal central que par un seul atome donneur, tandis que les ligands polydentates (ou chélateurs) peuvent former plusieurs liaisons avec le métal central en utilisant plusieurs atomes donneurs.

Les ligands peuvent varier considérablement en termes de structure et de propriétés chimiques. Certains exemples courants de ligands comprennent l'eau (H<sub>2</sub>O), l'ammoniac (NH<sub>3</sub>), le

chlorure ( $\text{Cl}^-$ ), le cyanure ( $\text{CN}^-$ ), le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), l'éthylène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), l'éthylènediamine (en), l'éthylènediaminetétraacétate (EDTA), etc.

Les ligands jouent un rôle crucial dans la détermination de la géométrie et des propriétés des complexes de coordination. Le choix des ligands peut influencer la réactivité chimique du complexe, sa stabilité, sa couleur, sa solubilité et ses propriétés magnétiques, entre autres. Lorsqu'un ligand se lie à une autre entité, il utilise généralement des interactions chimiques telles que des liaisons covalentes, ioniques ou des interactions non covalentes comme les liaisons hydrogène, les forces de Van der Waals, ou les interactions électrostatiques.

Les ligands sont généralement des donneurs d'électrons, donc des bases. On appelle coordinaat unidenté, un coordinaat 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 multi dentés.

### **III.3 Formation et structure des complexes**

#### **Nature des liaisons**

La formation des complexes de coordination implique des interactions entre les ligands et le métal central, ce qui conduit à la formation de liaisons chimiques. La nature de ces liaisons peut varier en fonction des ligands et du métal central impliqués.

- 1- Liaisons covalentes : Dans de nombreux cas, les ligands se lient au métal central par des liaisons covalentes. Cela implique le partage d'une paire d'électrons entre le ligand et le métal central, formant ainsi une liaison chimique forte. Les ligands avec des atomes donneurs riches en électrons, tels que les amines ( $\text{NH}_3$ ) et les phosphines ( $\text{PR}_3$ ), sont souvent associés à des liaisons covalentes.
- 2- Liaisons ioniques : Certains ligands peuvent se lier au métal central par des interactions ioniques, dans lesquelles les ligands portent une charge positive ou négative et le métal central porte une charge opposée. Les exemples courants incluent les ions halogénures ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) et les ions cyanure ( $\text{CN}^-$ ).
- 3- Liaisons de coordination : Les complexes de coordination sont également caractérisés par des liaisons de coordination. Celles-ci se forment lorsque les ligands utilisent des paires d'électrons non liants pour se lier au métal central. Les ligands donneurs d'électrons, tels que l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), forment des liaisons de coordination avec le métal central en utilisant une paire d'électrons non liants.

Les complexes de coordination peuvent comporter différentes combinaisons de liaisons covalentes, ioniques et de coordination, selon les ligands et les métaux impliqués. La nature des liaisons influence la stabilité du complexe, sa réactivité chimique et ses propriétés physiques, telles que sa couleur, sa solubilité et ses propriétés magnétiques.

La description de la nature des liaisons entre le ligand et le cation métallique a fait l'objet de plusieurs théories, énumérées ci-après :

### **III.3.1.1 Chronologiquement**

La première tentative de description est basée sur la notion de liaison par paires d'électrons. Donc, un ligand agit envers le métal comme donneur de paires d'électrons pour former une « liaison de coordinence ».

### **III.3.1.2 La théorie de champ cristallin**

Cette théorie suppose que les liaisons métal-ligand sont de nature essentiellement électrostatique, ce qui n'est pas chimiquement satisfaisant.

### **III.3.1.3 La théorie des orbitales moléculaires**

Dans cette théorie, les liaisons se font par l'échange des électrons, elle est la base des méthodes modernes de calcul des liaisons dans les complexes de coordination.

## **III.4 Structure des complexes**

La structure des complexes de coordination est déterminée par la géométrie spatiale des ligands autour du métal central. La géométrie résultante est influencée par différents facteurs, tels que le nombre et la nature des ligands, les interactions entre les ligands eux-mêmes et les contraintes stériques.

Les géométries de coordination couramment rencontrées :

- 1- Géométrie linéaire : Dans une géométrie linéaire, les ligands sont disposés sur une ligne droite avec le métal central. Ce type de géométrie est courant avec des complexes ayant deux ligands, tels que CO (carbonyle) ou CN<sup>-</sup> (cyanure).
- 2- Géométrie tétraédrique : Dans une géométrie tétraédrique, les ligands sont disposés aux quatre coins d'un tétraèdre autour du métal central. Cela se produit lorsque le complexe a quatre ligands qui repoussent les uns les autres de manière équivalente. Un exemple courant est le complexe [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.

- 3- Géométrie octaédrique : Dans une géométrie octaédrique, les ligands sont disposés aux six coins d'un octaèdre autour du métal central. Cela se produit lorsque le complexe a six ligands qui occupent les positions équatoriales et axiales. Un exemple courant est le complexe  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .
- 4- Géométrie carrée plane : Dans une géométrie carrée plane, les ligands sont disposés dans un plan avec le métal central. Cela se produit lorsque le complexe a quatre ligands avec une paire d'électrons non liants qui repoussent les autres ligands. Un exemple courant est le complexe  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ .

Il existe également d'autres géométries plus complexes, telles que la géométrie trigonale bipyramidale, la géométrie octaédrique déformée, et bien d'autres, qui se produisent en fonction du nombre de ligands et de leur arrangement. La structure des complexes de coordination joue un rôle essentiel dans leurs propriétés chimiques et physiques, telles que la réactivité, la stabilité, la couleur, le magnétisme et les propriétés catalytiques.

En bref, 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.

Pour qu'une molécule organique puisse former un chélate, elle doit remplir trois conditions

- Présenter un atome d'hydrogène acide remplaçable par un ion de métal.
- Posséder un atome susceptible de s'unir au métal par coordination.

### III.5 Facteurs influençant la stabilité d'un complexe

Il est difficile de prévoir à priori la stabilité d'un complexe car celui-ci dépend de plusieurs facteurs :

1- Un même cation métallique formera des liaisons plus ou moins stables avec des ligands différents.

Les paramètres qui influent sur la stabilité des liaisons formées sont :

- L'encombrement stérique du ligand, l'accessibilité de son doublet et la répulsion électrostatique dans l'édifice formé. Par exemple, les ions cyanure forment en général des complexes très stables car ils disposent d'une géométrie favorable et d'un doublet libre facilement accessible permettant d'obtenir un recouvrement important avec les orbitales atomiques du cation central.

- Un autre facteur, d'origine thermodynamique intervient dans le cas où les complexes contiennent des ligands polydentés. Par exemple, dans le cas de la réaction de complexation des ions métalliques hydratés avec l'éthylène diamine tétra acétique. Pour les réactions de ce type, l'eau étant un ligand, le nombre de moles de corps chimiques indépendants augmente et l'entropie standard de réaction est positive.

2- Effet chélate : La formation d'un complexe chélaté, dans lequel un ligand polydentate se lie au métal central en utilisant plusieurs sites de coordination, augmente généralement la stabilité du complexe. L'effet chélate est dû à la formation de liaisons multiples entre le ligand et le métal, ce qui renforce l'interaction entre eux.

3-Effet de la taille et de la charge des ligands : En général, des ligands plus grands ou plus chargés peuvent former des complexes plus stables. Les ligands volumineux peuvent empêcher l'approche d'autres ligands ou stériquement protéger le métal central, tandis que les ligands plus chargés peuvent générer une interaction électrostatique plus forte avec le métal.

4- Effet de la nature des ligands : Différents ligands ont des affinités variables pour les métaux centraux, ce qui peut influencer la stabilité du complexe. Certains ligands ont une plus grande capacité à former des liaisons covalentes ou de coordination, ce qui peut renforcer la stabilité du complexe.

5- Effet de la chélation et de la solvation : La présence de solvants ou de contre-ions peut affecter la stabilité des complexes. La chélation, qui implique la coordination simultanée de plusieurs ligands, et la solvation, où le solvant interagit avec le complexe, peuvent jouer un rôle dans la stabilité globale du système.

6- Effet de la cinétique de formation et de dissociation : La stabilité d'un complexe peut être influencée par la cinétique de formation et de dissociation du complexe. Certains complexes peuvent être formés rapidement et être cinétiquement stables, tandis que d'autres complexes peuvent être moins stables et se dissocier plus facilement.

Lors de la formation des complexes successifs, la stabilité relative des complexes formés sera fortement influencée par la répulsion électrostatique et la gêne stérique que peuvent exercer les ligands déjà liés au cation métallique sur d'éventuels nouveaux ligands.

Ainsi, les ligands neutres et peu « volumineux » donneront fréquemment des complexes successifs de stabilité voisine alors que les ligands fortement chargés et très volumineux donneront des complexes successifs de stabilité rapidement décroissante. Le plus souvent, la stabilité d'un complexe diminue quand le nombre de ligands coordonnés au cation métallique augmente <sup>92</sup>.

### **III.6 Aptitude des métaux à former des complexes**

L'aptitude des métaux à former des complexes de coordination dépend de plusieurs facteurs, notamment :

- 1- Configuration électronique : les métaux de transition situés dans les blocs d et f de la classification périodique, ont des orbitales d et f partiellement remplies, ce qui leur permet de former des liaisons covalentes avec les ligands. Ces métaux présentent une plus grande aptitude à former des complexes que les métaux du bloc s ou du bloc p, dont les orbitales sont complètement remplies.
- 2- Nombre d'électrons disponibles : Les métaux qui ont des orbitales d ou f partiellement remplies avec un nombre élevé d'électrons disponibles ont une plus grande aptitude à former des complexes. Ils ont plus de possibilités de former des liaisons avec les ligands et de satisfaire les règles de l'octet ou de 18 électrons.
- 3- Taille et charge du métal : La taille et la charge du métal central influencent sa capacité à former des complexes. Les métaux plus petits et plus chargés ont une plus grande densité de charge et une plus grande force d'attraction envers les ligands, ce qui facilite la formation de complexes stables.
- 4- Nature des orbitales métalliques : La nature des orbitales métalliques disponibles pour former des liaisons avec les ligands peut également affecter l'aptitude à former des complexes. Les métaux avec des orbitales d ou f plus énergétiques peuvent former des liaisons plus fortes avec les ligands.
- 5- Effet de la coordination préférentielle : Certains métaux ont une affinité plus forte pour certains types de ligands en raison de leur taille, de leur charge ou d'autres facteurs. Par exemple, les métaux de transition ont souvent une forte affinité pour les ligands carbonyle (CO) ou les ligands phosphine (PR<sub>3</sub>).

Il est important de noter que ces facteurs ne sont pas absolus et peuvent varier en fonction des conditions spécifiques et des ligands impliqués. La formation de complexes de coordination est une propriété clé des métaux de transition et est largement exploitée dans de nombreux domaines de la chimie et de l'industrie, notamment la catalyse, la chimie des matériaux et la chimie médicinale.

Suivant leur tendance à se complexer, les cations métalliques sont classés en trois groupes :

***a -Groupe A*** : Cation à configuration de gaz noble

Les métaux alcalins et alcalinoterreux ainsi que l'aluminium appartiennent à ce groupe.

Les phénomènes purement électrostatiques prédominent ; les forces entre de petits ions de forte charge sont particulièrement importantes et conduisent à des complexes stables.

Le fluor et l'oxygène sont plus fortement liés à ces ions métalliques que les autres donneurs.

La tendance à la formation des complexes est beaucoup plus marquée avec les métaux alcalinoterreux mais celle-ci décroît habituellement avec l'augmentation de la dimension de l'ion. Dans le troisième groupe du tableau périodique, le bore et l'aluminium donnent des complexes avec l'ion fluorure et l'ion hydroxyde.

***b-Groupe B*** : Cations à sous couche d complète

La tendance à la formation des complexes est entièrement différente de celle des ions du groupe A.

Ce ne sont plus la charge et le rayon de l'ion métallique qui sont les facteurs prédominants, mais la différence d'électronégativité de l'ion métallique et de l'ion donneur.

Les complexes sont d'autant plus stables que le métal est plus noble et que l'atome donneur du coordinaat est moins électronégatif.

***c-Groupe C*** : Métaux de transition à sous couche « d » incomplète.

On peut observer pour ces métaux les tendances caractéristiques des groupes A et B.

La prédominance de l'une ou l'autre dépend essentiellement de trois facteurs : la charge, la dimension et le potentiel d'ionisation de l'ion. A partir de ces trois caractéristiques, il est souvent possible de prévoir qualitativement l'aptitude de ces différents ions à se complexer.

La série des métaux divalents Mn, Fe, Co, Ni, Cu a été la plus étudiée ; ici le rayon ionique décroît et le potentiel d'ionisation croît jusqu'au cuivre ; il en résulte que la stabilité augmente progressivement et atteint un maximum pour le cuivre. Cette règle a été proposée par Irving et Williams<sup>30</sup> et la série porte souvent les noms de ces deux auteurs.

### III.7 Aptitude des coordinats à former des complexes

L'aptitude des ligands (ou coordinats) à former des complexes de coordination dépend de plusieurs facteurs, notamment :

- 1- Nature du ligand : différents types de ligands ont des affinités variables pour les métaux et leur capacité à former des complexes. Certains ligands sont particulièrement aptes à former des complexes stables en raison de leurs propriétés chimiques, telles que leur capacité à donner ou à accepter des paires d'électrons, leur polarisabilité ou leur taille.
- 2- Nombre de sites de coordination : Les ligands peuvent être monodentates (un seul site de coordination) ou polydentates (plusieurs sites de coordination). Les ligands polydentates, tels que l'éthylènediamine (en) ou l'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique), ont la capacité de se lier à plusieurs atomes métalliques à la fois, formant ainsi des complexes chélatés qui sont souvent plus stables que les complexes avec des ligands monodentates.
- 3- Capacité à donner ou à accepter des paires d'électrons : Certains ligands sont de bons donneurs d'électrons, tels que les amines ( $\text{NH}_3$ ), les phosphines ( $\text{PR}_3$ ) ou les ligands carbonyle ( $\text{CO}$ ), et ont une grande affinité pour les métaux qui peuvent accepter ces électrons. D'autres ligands, tels que les halogénures ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) ou les ligands cyanure ( $\text{CN}^-$ ), sont de bons accepteurs d'électrons.
- 4- Polarité et charge du ligand : La polarité du ligand et sa charge partielle peuvent influencer sa capacité à former des complexes avec les métaux. Les ligands polaires, tels que l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ou l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), ont souvent une grande affinité pour les métaux, tandis que les ligands chargés positivement ou négativement peuvent former des complexes ioniques avec les métaux appropriés.
- 5- Contraintes stériques : Les contraintes stériques, c'est-à-dire les interactions spatiales entre les ligands, peuvent affecter la capacité d'un ligand à former un complexe. Certains ligands volumineux peuvent entraver l'approche d'autres ligands ou occuper des positions spécifiques autour du métal central, influençant ainsi la stabilité et la structure du complexe formé.

L'analyse s'intéresse tout particulièrement aux réactifs à très fort pouvoir complexant, cet aspect a été discuté par Schwarzenbach<sup>93</sup> dont nous résumons brièvement les conclusions.

- Les agents complexant les plus forts sont ceux qui sont multidentés et qui forment des cycles à cinq chaînons particulièrement stables, à l'exception si le métal, tel que l'argent, a un nombre de coordination faible, les complexes unis dentes sont plus stables que les chélates.
- Les bons agents multidentés de ce type sont des molécules contenant à la fois de l'oxygène et de l'azote comme atomes donneurs. En se basant surtout sur les considérations de structure, Schwarzenbach a montré pourquoi l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) conduit à des complexes extraordinairement stables.

Il est important de noter que l'aptitude des ligands à former des complexes peut varier en fonction des métaux spécifiques impliqués et des conditions expérimentales. La sélection appropriée des ligands est cruciale pour la formation de complexes stables et pour moduler les propriétés et les fonctions des complexes de coordination.

### **III.8 Généralités sur les métaux de transition**

Les métaux de transition sont un groupe d'éléments situés dans le bloc d de la classification périodique des éléments. Ils comprennent des éléments tels que le fer (Fe), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le nickel (Ni), le cobalt (Co), le titane (Ti), le vanadium (V), le chrome (Cr) et bien d'autres. Les métaux de transition sont caractérisés par leurs orbitales d partiellement remplies, ce qui leur confère des propriétés chimiques et physiques uniques.

Ces métaux de transition présentent plusieurs caractéristiques importantes :

- 1- Configuration électronique : Les métaux de transition ont une configuration électronique caractéristique, avec des électrons remplissant progressivement les orbitales d. Cette configuration électronique partielle dans les orbitales d permet aux métaux de transition de former des complexes de coordination avec des ligands.
- 2- Variabilité d'oxydation : Les métaux de transition ont une capacité à former des ions avec différentes charges, ce qui est dû à la présence d'orbitales d partiellement remplies. Ils peuvent subir des changements d'oxydation, c'est-à-dire perdre ou gagner des électrons, et adopter différents états d'oxydation dans les complexes.
- 3- Propriétés catalytiques : Les métaux de transition sont souvent utilisés comme catalyseurs dans de nombreuses réactions chimiques en raison de leur capacité à changer d'état

d'oxydation et à fournir des sites actifs pour les réactions. Les complexes de coordination des métaux de transition jouent un rôle essentiel dans de nombreux processus catalytiques.

- 4- Couleurs et propriétés magnétiques : De nombreux métaux de transition et leurs complexes de coordination présentent des couleurs vives. Cela est dû à des transitions électroniques entre les niveaux d'énergie des orbitales d partiellement remplies. Certains complexes de métaux de transition peuvent également présenter des propriétés magnétiques en raison de la présence d'électrons non appariés.
- 5- Liaisons covalentes et complexes de coordination : Les métaux de transition ont une forte affinité pour former des liaisons covalentes avec des ligands pour former des complexes de coordination. Les orbitales d partiellement remplies peuvent se chevaucher avec les orbitales des ligands, permettant la formation de liaisons chimiques

Les éléments du bloc « d » du tableau périodique ou éléments de transition tiennent ce nom de leur situation dans le tableau périodique placé entre les éléments du bloc s et du bloc p.

L'une des caractéristiques la plus frappante des éléments de transition est leur aptitude à posséder des valences variables ; ces variations se manifestent soit dans un domaine de valence étendu, soit dans le passage d'une valeur à une autre. Les éléments de transition forment de nombreux composés de coordination contrairement aux éléments du bloc s et p.

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

Les métaux de transition jouent un rôle crucial dans de nombreux domaines, notamment la chimie de coordination, la catalyse, l'industrie des matériaux, l'électrochimie et la biologie. Leurs propriétés uniques et leur capacité à former des complexes de coordination les rendent essentiels pour de nombreuses réactions chimiques et processus biologiques.

**Stabilités des complexes :** La stabilité des complexes métalliques dépend de divers facteurs, tels que la nature du métal, la géométrie de coordination, et les propriétés des ligands (acides aminés). Certains acides aminés peuvent former des complexes plus stables avec certains métaux en raison de la coordination multiple ou de la chélation.

**La réactivité :** Les complexes métal-acides aminés peuvent être réactifs, participant à des réactions catalytiques. Par exemple, certains complexes métalliques avec des acides aminés peuvent agir comme catalyseurs dans des réactions d'oxydation ou de réduction.

**Etude spectroscopiques :** Les méthodes spectroscopiques telles que la spectroscopie d'absorption UV-visible, la spectroscopie infrarouge (IR) et la résonance magnétique nucléaire (RMN) sont souvent utilisées pour étudier la formation et les propriétés de ces complexes.

En résumé, les complexes des métaux de transition avec les acides aminés présentent une diversité de structures et de propriétés qui sont cruciales pour de nombreuses fonctions biologiques et processus catalytiques. Leur étude contribue à une meilleure compréhension de la biochimie et de la chimie de coordination.

Les complexes formés entre les métaux de transition et les acides aminés ont été au cœur de nombreuses études en raison de leur activité biologique. De plus, les acides aminés jouent fréquemment un rôle dans la formation de liaisons hydrogène lors de la création de ces complexes<sup>94</sup>, ce qui les classe parmi les agents complexants importants<sup>67</sup>.

Les complexes  $[\text{Co}(\text{AA})_3]^{3+}$ , avec AA représentant Glycine (Gly) ou Alanine (Ala), sont obtenus par l'action de l'hydroxyde de cobalt ou du nitrate carbonatotétraamine sur l'acide aminé<sup>68</sup>. Dans le cas de la glycine, deux isomères sont formés, l'un de couleur violette et l'autre de couleur rouge. Des études menées par Matsuka et d'autres ont mis en évidence l'existence de trois isomères géométriques et de deux isomères optiques pour les complexes de cobalt (III) avec l'éthylènediamine et l'alanine  $[\text{Co}(\text{L-Ala})_2(\text{en})] \text{Cl}$ <sup>70</sup>.

L'oxydation d'une solution de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en présence d'arginine conduit à la formation du complexe tétrabis-(arginine) cobalt (III) de formule  $[\text{Co}(\text{Arg})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ , isolé sous forme d'une poudre rose<sup>71</sup>. Des études ont également été menées sur la synthèse, l'étude structurale et d'autres propriétés des complexes avec des ligands mixtes de certains métaux de transition, en particulier avec une série d'acides aminés ainsi que l'adénine ou la guanine. L'analyse structurale révèle, par exemple, que l'histidine agit comme un ligand tridentate, formant une géométrie octaédrique autour de l'ion de cobalt (III)<sup>72</sup>.

### III.9 Conclusion

Dans ce chapitre on a donné une vue générale sur les métaux de complexation et leurs ligands ; ensuite une vue spécifique sur les ligands bases Schiff.

Les ligands bases de Schiff et leurs complexes métalliques représentent une classe importante de chélates dans la chimie de coordination. Ces composés ont toujours joué un rôle important dans différents domaines de la chimie. En effet, des efforts considérables ont été déployés pour développer les méthodes de synthèse de ces composés.

Cette catégorie de composés a suscité pendant très longtemps une attention très particulière chez beaucoup de chercheurs en se basant sur leur importance dans le domaine médical, pharmaceutique, catalytique ainsi que dans le domaine

---

# **PATRIE EXPERIMENTALE**

---

---

# **CHAPITRE IV : METHODES ET MATERIELS**

---

## Chapitre IV. Méthodes et Matériels

### IV.1 GENERALITES EXPERIMENTALES

#### IV.1.1 Réactifs et solvants

##### IV.1.1.1 Les réactifs

Au sein du système européen appelé Classification, Labelling and Packaging (CLP) conformément au règlement (CE) n° 1272/2008, les amines peuvent être classées en fonction de leurs propriétés dangereuses, telles que la toxicité, l'irritation, ou la corrosivité, conformément aux critères définis dans le règlement CLP.

La classification des acides aminés dans le cadre du règlement CLP prend en compte divers critères, notamment les propriétés physico-chimiques et toxicologiques. La classification spécifique peut varier selon les propriétés particulières de chaque acide aminé.

Les réactifs sont des produits commerciaux, provenant d'Aldrich, et sont utilisés sans nécessité de purification préalable.

##### IV.1.1.2 Les solvants

Pour les réactions, on a choisi les solvants suivants :

- Une solution aqueuse de KOH dans l'eau
- L'éthanol ( inflammable)

Pour la recristallisation et la chromatographie, on a choisi les solvants suivants :

- Ether de pétrole( toxique, inflammable)
- Dichlorométhane( toxique, cancérigène)
- Cyclohexane( très inflammable, toxique)
- N-Hexane( toxique)
- Acétate d'éthyle( irritant, inflammable, toxique)

#### IV.1.2 Les techniques de caractérisation

Il existe de nombreuses techniques de caractérisation utilisées en science et en ingénierie et se sont des outils utilisés pour analyser, comprendre et étudier les propriétés physiques, chimiques et structurelles des matériaux. Parmi ces techniques on a choisi, pour notre étude, les suivantes :

### **IV.1.2.1 Chromatographie**

#### **IV.1.2.1.1 Définition**

La chromatographie est une technique de séparation des composants d'un mélange, basée sur les différences d'interaction entre ces composants et une phase stationnaire. Le principe fondamental de la chromatographie repose sur la distribution différentielle des composants entre une phase mobile (liquide ou gazeuse) et une phase stationnaire.

#### **IV.1.2.1.2 Principe**

Le principe de base de la chromatographie :

- Préparation de l'échantillon : L'échantillon à analyser est préparé et injecté dans le système chromatographique.
- Phase mobile et phase stationnaire : La chromatographie utilise une phase mobile (liquide) qui transporte l'échantillon à travers une phase stationnaire. La phase stationnaire peut être sous forme de colonne remplie de matériau solide (chromatographie en phase normale) ou d'un revêtement sur une surface solide (chromatographie en phase inverse).
- Séparation des composants : Les différents composants de l'échantillon interagissent différemment avec la phase mobile et la phase stationnaire. Certains composants sont retardés dans leur déplacement, créant ainsi une séparation basée sur leurs affinités respectives pour ces deux phases.
- Détection À mesure que les composants se déplacent à travers la colonne, ils sont détectés par un détecteur qui enregistre les signaux en fonction du temps ou du volume.
- Analyse des résultats : Les résultats obtenus permettent de déterminer la composition de l'échantillon en fonction des temps de rétention ou des volumes de déplacement des différents composants. La chromatographie peut être réalisée sous différentes formes, notamment la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la chromatographie en phase liquide (CPL), chaque méthode ayant ses propres applications spécifiques.

#### **IV.1.2.1.3 Equipement**

Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été effectuées sur des plaques en aluminium revêtues de gel de silice 60 F 254 (0,2 mm d'épaisseur) de la marque Merck. Les révélations ont été réalisées à l'aide d'une lampe UV (365 nm - 254 nm).

### **IV.1.2.2 Le point de fusion**

#### **IV.1.2.2.1 Définition**

Le point de fusion, ou température de fusion, d'un solide est une grandeur physico-chimique qui caractérise, à une pression donnée, la température à laquelle le changement d'état solide-liquide d'un corps pur se produit. La détermination du point de fusion d'un produit cristallisé est un moyen essentiel pour son identification et le contrôle de sa pureté. On le fait à l'aide d'un banc de Kofler. Cet appareil à gradient de température offre une variation continue de la température d'une extrémité à l'autre. Le solide analysé est déplacé progressivement sur le banc KOFLER pour permettre l'observation du changement d'état solide-liquide. L'utilisation du banc KOFLER nécessite une calibration préalable. L'incertitude associée à la mesure est de  $\Delta\theta = 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### **IV.1.2.2.2 Principe et équipements :**

Le point de fusion est déterminé toujours en utilisant un banc de Kofler selon les étapes suivantes :

- Le nettoyer à l'aide d'un coton imbibé d'alcool benzylique.
- L'allumer et attendre une heure pour qu'il soit suffisamment chaud.
- Placer quelques milligrammes et les déplacer jusqu'à sa fusion.
- Choisir un étalon dont la température de fusion est proche de celle du solide analysé.
- Placer l'étalon sur le banc Kofler. Déplacer l'étalon jusqu'à observer sa fusion, puis ajuster le curseur à la valeur du point de fusion indiquée dans la littérature.

### **IV.1.2.3 La spectroscopie**

Cela inclut la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectroscopie Raman, la spectroscopie de fluorescence, la spectroscopie d'absorption et la spectroscopie de masse. Notre travail s'avère en utilisant la spectroscopie IR, UV et la RMN à travers lesquelles on a caractérisé nos résultats.

#### **IV.1.2.3.1 La spectroscopie UV-visible**

##### **IV.1.2.3.1.1 Définition**

L'ultraviolet (UV) est une forme de rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est plus courte que celle de la lumière visible, mais plus longue que celle des rayons X.

#### IV.1.2.3.1.2 Principe

Le principe de l'UV-visible (ou spectroscopie UV-visible) fait référence à une technique analytique utilisée pour étudier l'interaction de la lumière ultraviolette (UV) et visible avec les molécules.

Les principes fondamentaux de cette technique sont :

##### 1- Interaction Lumière-Matière :

La spectroscopie UV-visible repose sur le principe de l'absorption de la lumière par les molécules. Lorsqu'une molécule est exposée à la lumière UV ou visible, certains électrons dans la molécule peuvent absorber de l'énergie et passer à des niveaux d'énergie supérieurs. Cette absorption est spécifique aux transitions électroniques dans les molécules.

##### 2- Transition Électronique :

Les transitions électroniques impliquent le transfert d'un électron d'un niveau d'énergie (orbital) à un autre dans la molécule. Les molécules organiques ou inorganiques absorbent la lumière UV-visible en raison des transitions électroniques entre orbitales moléculaires. Les transitions les plus courantes observées sont les transitions  $\pi$ - $\pi^*$  (pi à pi étoile) et  $n$ - $\pi^*$  (non-liaison à pi étoile).

Les transitions  $\pi$ - $\pi^*$  : Ces transitions se produisent lorsque des électrons sont excités d'un orbital pi liant ( $\pi$ ) à un orbital pi anti-liant ( $\pi^*$ ). Elles sont typiques des composés aromatiques tels que les benzènes et les dérivés aromatiques.

Les transitions  $n$ - $\pi^*$  : Ces transitions se produisent lorsque des électrons sont excités d'un orbital non-liaison ( $n$ ) à un orbital pi anti-liant ( $\pi^*$ ). Elles sont observées dans les composés contenant des groupes fonctionnels tels que les cétones, les aldéhydes et les amines.

##### 3- Mesure de l'Absorbance :

Dans la spectroscopie UV-visible, la quantité d'absorption de lumière par une solution de molécules est mesurée à différentes longueurs d'onde dans la région UV (200-400 nm) et visible (400-800 nm). L'absorbance ( $A$ ) est une mesure logarithmique de l'extinction de la lumière à une longueur d'onde spécifique et est liée à la concentration de la substance absorbante par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l$$

où :  $A$  est l'absorbance,

$\epsilon$  est le coefficient d'absorption molaire (en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ),

$c$  est la concentration de la solution (en mol/L),

$l$  est l'épaisseur du trajet optique traversé par la lumière (en cm).

#### 4- Applications de la Spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie UV-visible est largement utilisée dans de nombreux domaines :

- Identification et quantification des composés organiques et inorganiques.
- Analyse des réactions chimiques, y compris la cinétique des réactions.
- Contrôle de qualité dans l'industrie pharmaceutique, alimentaire et des polymères.
- Études de la structure électronique des molécules.
- Détermination de la pureté des échantillons.

##### IV.1.2.3.1.3 Appareillage

Pour effectuer des expériences de spectroscopie UV-visible, différents équipements sont nécessaires pour générer la lumière UV et visible, ainsi que pour mesurer l'absorption de cette lumière par les échantillons.

Les principaux composants de l'équipement utilisé en spectroscopie UV-visible :

- **Source de Lumière :**

Les lampes UV-visibles sont des sources de lumière utilisées dans cette technique. Elles produisent un rayonnement dans la gamme de longueurs d'onde UV (200-400 nm) et visible (400-800 nm). Les types de lampes couramment utilisés comprennent les lampes à arc au xénon, les lampes à décharge au mercure ou les lampes à filament de tungstène/halogène.

- **Monochromateur :**

Un monochromateur est un dispositif optique qui permet de sélectionner une longueur d'onde spécifique de la lumière. Il est utilisé pour isoler la lumière à une longueur d'onde donnée avant qu'elle ne frappe l'échantillon. Le monochromateur permet de balayer différentes longueurs d'onde et de mesurer l'absorption à chacune d'elles.

- **Porte-Échantillon :**

Les échantillons à analyser sont placés dans des cuvettes en quartz ou en verre spécial, conçues pour être transparentes dans la gamme UV-visible. Les cuvettes peuvent avoir différentes épaisseurs pour ajuster le trajet optique et optimiser la mesure de l'absorbance.

- **Détecteur :**

Un détecteur est utilisé pour mesurer l'intensité de la lumière transmise ou réfléchiée par l'échantillon à chaque longueur d'onde. Les détecteurs couramment utilisés incluent les photodiodes, les photomultiplicateurs (PMT) et les détecteurs à diode array (DAD) qui permettent une détection simultanée sur une large gamme de longueurs d'onde.

- **Ordinateur et Logiciel :**

Les données recueillies par le détecteur sont généralement analysées à l'aide d'un logiciel informatique dédié. Ce logiciel permet de traiter les spectres UV-visible obtenus, d'afficher les courbes d'absorbance, et de calculer les concentrations des échantillons en fonction de la loi de Beer-Lambert.

- **Accessoires Additionnels :**

- **Contrôleur de température :** Certains équipements de spectroscopie UV-visible sont équipés de systèmes de contrôle de température pour maintenir les échantillons à une température constante pendant les mesures, ce qui est important pour certaines applications.
- **Circuits optiques :** Les instruments de spectroscopie UV-visible sont équipés de circuits optiques comprenant des miroirs, des fentes, des lames de diffraction et d'autres composants pour diriger et focaliser la lumière à travers le monochromateur et vers le détecteur.

Enfin, la spectroscopie UV-visible est une technique analytique puissante basée sur l'absorption de la lumière par les molécules. Elle fournit des informations précieuses sur la structure, la composition et les propriétés des substances et est largement utilisée dans la recherche scientifique et industrielle.

#### **IV.1.2.3.2 La spectroscopie infrarouge**

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique largement utilisée dans les domaines de la chimie, de la biologie, de la pharmacologie, de la science des matériaux et de l'analyse environnementale pour caractériser les échantillons. Elle est également utilisée pour l'analyse quantitative, pour la détermination de la structure moléculaire et pour l'identification de composés inconnus.

#### IV.1.2.3.2.1 Définition

La spectroscopie IR est une technique de caractérisation d'analyser les propriétés vibrationnelles des molécules en utilisant des ondes infrarouges de longueur d'onde spécifique. Les ondes infrarouges sont absorbées par les molécules, qui vibrent à des fréquences caractéristiques en fonction de leur structure et de leur composition chimique.

Le spectromètre infrarouge mesure la quantité de rayonnement infrarouge absorbé par l'échantillon à des fréquences différentes pour produire un spectre infrarouge. Ce spectre peut être utilisé pour identifier les liaisons chimiques dans l'échantillon, tels que les liaisons C-H, C-O, C=O, N-H et O-H.

#### IV.1.2.3.2.2 Principe

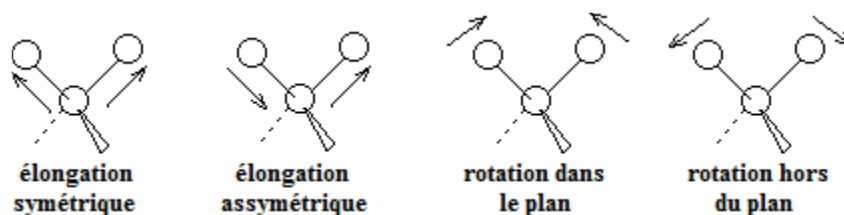
Le principe de la spectroscopie IR consiste en l'interaction entre les ondes électromagnétiques dans la région infrarouge du spectre et les liaisons chimiques dans les molécules. Les molécules possèdent des modes de vibration qui correspondent à des fréquences spécifiques de rayonnement infrarouge.

Lorsqu'une molécule est exposée à une gamme de fréquences IR, lorsqu'elle absorbe les fréquences IR, elle absorbe les fréquences qui correspondent à ses modes de vibration. L'absorption d'énergie IR provoque une augmentation de l'énergie interne des molécules, ce qui entraîne une modification de la position relative des atomes dans la molécule.

Le spectromètre infrarouge mesure la quantité de rayonnement infrarouge absorbé par l'échantillon à différentes fréquences pour produire un spectre infrarouge. Ce spectre est unique à chaque composé chimique, car il dépend de la structure et de la composition moléculaire de l'échantillon. En analysant le spectre infrarouge, on peut identifier les différents groupes fonctionnels présents dans l'échantillon, tels que les liaisons C-H, C-O, C=O, N-H et O-H, et déterminer la structure chimique de l'échantillon. En résumé, la spectroscopie infrarouge repose sur l'absorption d'énergie infrarouge par les liaisons chimiques dans les molécules, qui permet de déterminer leur composition et leur structure.

Les ondes infrarouges sont les ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre le visible et les microondes. La spectrométrie IR est une technique basée sur l'absorption de ces ondes par les molécules organiques ou inorganiques, ce qui induit des vibrations des liaisons chimiques, celles-ci se regroupent en deux types déterminés par l'énergie de l'onde absorbée : l'élongation et la rotation. Les vibrations d'élongation se caractérisent par un

déplacement le long de la liaison chimique, entraînant une variation de la distance interatomique. En revanche, les vibrations de rotation impliquent une modification de l'angle entre deux liaisons chimiques partageant un atome. (**Figure 32**).



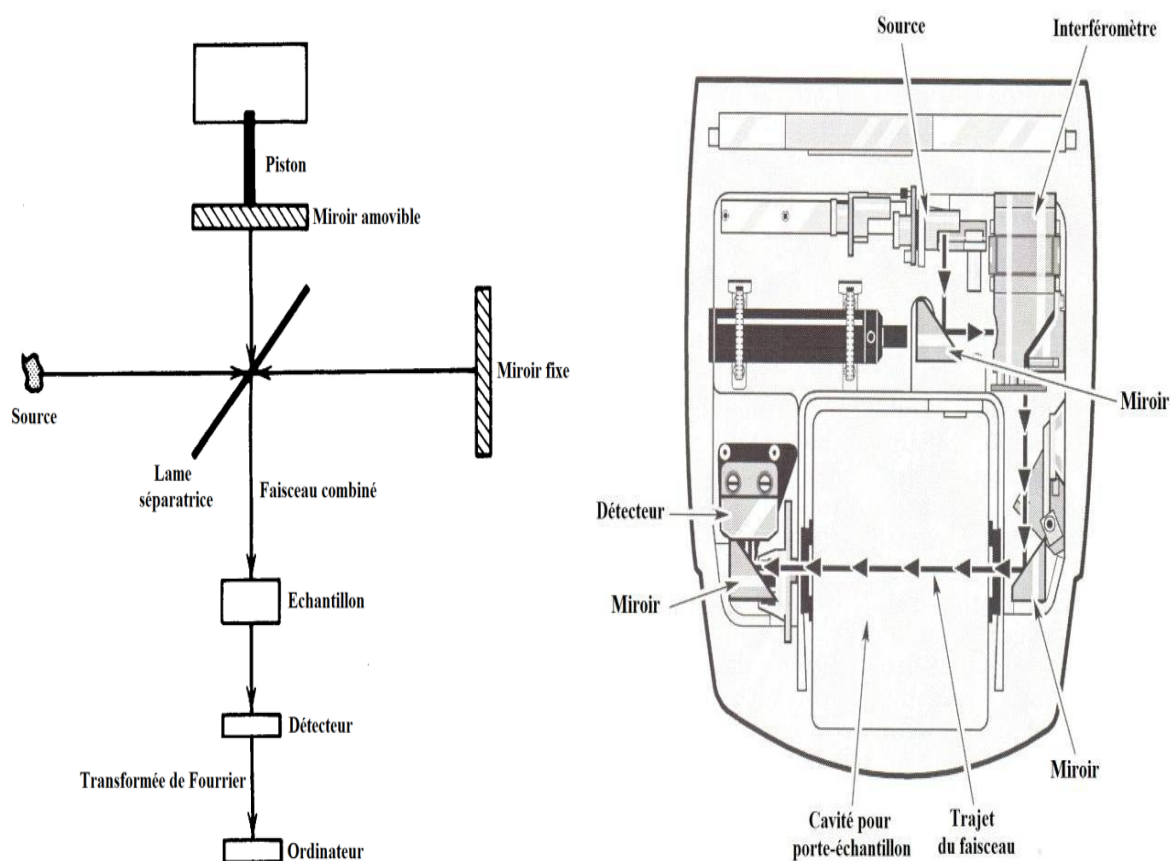
**Figure 21. Les modes de vibration possibles.**

L'intervalle spectral où les ondes IR sont utilisées est compris entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . Il existe des tables qui associent les différents groupements chimiques et types de liaisons aux valeurs des absorptions correspondantes.

Les positions des bandes repérées sur les spectres infrarouges, comprises entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , sont indiquées en termes de nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ), une mesure proportionnelle à l'énergie de vibration. Ainsi, les vibrations d'élongation se manifestent avec des valeurs élevées de nombre d'onde, tandis que, à l'opposé, les vibrations de rotation sont détectées à des valeurs plus basses.

#### IV.1.2.3.2.3 Appareillage

Les spectromètres modernes exploitent une source émettant l'intégralité de la gamme dans un seul faisceau. Le dispositif est explicitement représenté sur le schéma situé à gauche de la ( Figure 22). Le faisceau émis par la source est subdivisé en deux par une lame séparatrice. Chaque segment du faisceau est renvoyé par un miroir. Alors que l'un des miroirs demeure fixe, le second est ajustable. L'ensemble constitué des miroirs et de la lame séparatrice forme l'interféromètre. La modification de la position du miroir amovible entraîne une différence de marche entre les deux faisceaux séparés, générant ainsi des interférogrammes. Ces derniers sont ultérieurement convertis, via une transformation de Fourier, en une représentation correspondant à un point du spectre IR. Le spectre complet est obtenu en ajustant la position du miroir amovible de manière à balayer toute la gamme souhaitée. Un spectromètre Nicolet 380 conçu par Thermo Electron, fonctionnant selon ce principe. Le schéma détaillé de l'instrumentation est fourni dans la Figure 22 (à droite).



**Figure 22 : Schéma général d'un spectromètre IR à transformée de Fourier (à gauche) ; Schéma du spectromètre (à droite) [ ].**

Les mesures ont été effectuées en transmission, où le faisceau traverse l'échantillon, utilisant une solution de DCM ou de pentane en fonction de la solubilité du composé, comme illustré dans la Figure 22. Il est également courant d'analyser l'échantillon à l'état solide en le mélangeant et en formant une pastille avec du KBr (ou du CsI), en fonction de la plage spectrale visée (KBr et CsI n'absorbant pas dans les mêmes régions).

Les échantillons de ligands et de complexes sont préparés dans du KBr à une concentration d'environ 1% en masse. Étant donné que le bromure de potassium ne présente aucune bande d'absorption, toutes les bandes de vibration enregistrées sont spécifiques au composé étudié. La pastille ainsi constituée est analysée à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier, modèle FT-IR-8400 de la marque SHIMADZU. Les spectres d'absorption infrarouge sont enregistrés sur une plage de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

L'IR est souvent utilisé en combinaison avec d'autres techniques de caractérisation pour fournir des informations plus complètes sur les propriétés des matériaux comme la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.

#### **IV.1.2.3.3 La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire**

##### **IV.1.2.3.3.1 Définition**

En chimie, la résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique d'analyse de molécules qui permet d'identifier les composants et de déterminer leur structure moléculaire. La RMN est basée sur les mêmes principes que la RMN médicale, mais elle utilise des équipements et des techniques plus spécialisés pour l'analyse de molécules.

En RMN chimique, un échantillon de molécules est placé dans un champ magnétique et exposé à des ondes radiofréquence. Les atomes dans les molécules, tels que les noyaux d'hydrogène et de carbone, absorbent l'énergie des ondes radiofréquence et émettent ensuite un signal. Ce signal peut être analysé pour déterminer la structure moléculaire de l'échantillon.

Cette technique est largement utilisée en chimie organique pour la détermination de structures moléculaires complexes, notamment dans la synthèse de nouveaux composés. Elle est également utilisée pour caractériser les propriétés physiques et chimiques des molécules, telles que la conformation moléculaire, la dynamique moléculaire et l'interaction moléculaire. La RMN peut être utilisée pour identifier les impuretés, suivre l'évolution de réactions chimiques et pour étudier les réactions enzymatiques. La RMN est donc une technique essentielle pour les chercheurs en chimie organique, en chimie bio-organique, en biochimie et en pharmacologie.

##### **IV.1.2.3.3.2 Le principe de la RMN**

Son principe repose sur le comportement des noyaux atomiques dans un champ magnétique. En effet, les noyaux atomiques possèdent un moment magnétique qui leur permet d'interagir avec un champ magnétique externe<sup>95</sup>. En présence d'un champ magnétique, les noyaux atomiques se répartissent sur deux niveaux d'énergie quantifiés selon leur spin nucléaire<sup>96</sup>.

Lorsqu'une source de radiation électromagnétique de fréquence appropriée au système, les noyaux atomiques absorbent de l'énergie et peuvent passer du niveau d'énergie inférieur au niveau supérieur<sup>96</sup>. Le niveau supérieur n'est pas stable et les noyaux atomiques reviennent spontanément à leur état initial en émettent de l'énergie sous forme de radiation électromagnétique. Cette radiation est détectée par un récepteur et est utilisée pour construire une image.

Le signal RMN est influencé par l'environnement moléculaire qui entoure le noyau atomique, en particulier par les électrons et les autres noyaux atomiques voisins. Ces interactions fournissent des informations sur la structure moléculaire et les interactions moléculaires dans un échantillon donné <sup>30</sup>.

Ainsi en modulant le champ magnétique appliqué et en enregistrant les réponses des noyaux atomiques, on peut obtenir des informations précieuses sur la composition chimique et la structure moléculaire d'un échantillon donné.

#### **IV.1.2.3.3.3 Appareillage et matériel**

Le matériel nécessaire pour effectuer une expérience de RMN est relativement complexe et coûteux. Il se compose généralement d'un aimant puissant, d'un système d'émission et de réception de radiofréquences, et d'un ordinateur pour l'acquisition et le traitement des données.

L'élément central de l'appareil est un aimant puissant capable de créer un champ magnétique intense et homogène. Le champ magnétique peut être statique, comme dans les appareils de RMN à champ fixe, ou oscillant, comme dans les appareils de RMN à champ tournant. Les aimants les plus couramment utilisés en RMN sont les aimants supraconducteurs, qui sont refroidis à des températures très basses à l'aide d'un cryostat pour obtenir un fonctionnement stable.

Un système de radiofréquences est également nécessaire pour appliquer des impulsions d'énergie électromagnétique à l'échantillon et pour détecter les signaux de RMN émis par les noyaux atomiques. Ce système comprend généralement des bobines d'émission et de réception qui sont placées autour de l'échantillon et qui sont capables de générer et de détecter des ondes radiofréquences.

Enfin, un ordinateur est utilisé pour contrôler l'ensemble du système, pour l'acquisition et le traitement des données de RMN, et pour la construction des images. En résumé, le matériel de la RMN est composé d'un aimant puissant, d'un système de radiofréquences, de bobines d'émission et de réception, et d'un ordinateur pour le contrôle et le traitement des données. Tous ces éléments doivent fonctionner ensemble de manière précise pour obtenir des résultats fiables et précis.

#### **IV.1.2.3.4 RMN à deux dimensions (2D)**

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) multidimensionnelle est une technique avancée d'analyse structurale utilisée en chimie et en biochimie pour étudier la structure

moléculaire des composés organiques et biologiques. Elle permet d'obtenir des informations détaillées sur la connectivité atomique, les distances interatomiques, les angles de liaison et d'autres paramètres structurels.

La RMN multidimensionnelle exploite le fait que les noyaux atomiques réagissent de manière spécifique aux champs magnétiques lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique externe et exposés à des ondes radiofréquences. En variant les paramètres expérimentaux et en enregistrant les signaux résultants, il est possible de générer des ensembles de données bidimensionnels, tridimensionnels, voire multidimensionnels.

Les dimensions dans le contexte de la RMN multidimensionnelle représentent généralement différentes informations spectrales. Par exemple, une première dimension pourrait représenter les fréquences chimiques le long d'un axe, une deuxième dimension les fréquences chimiques le long d'un autre axe, et ainsi de suite. Chaque point dans le spectre multidimensionnel fournit des informations sur l'interaction entre les noyaux atomiques dans la molécule, permettant une résolution plus fine des structures complexes.

Il existe deux principales catégories de méthodes en spectroscopie bidimensionnelle (2D) : les corrélations homonucléaires, où les deux dimensions concernent le même noyau, et les corrélations hétéronucléaires, qui impliquent deux noyaux différents.

- **COSY (correlated spectroscopy)** : Ce spectre bidimensionnel permet d'établir les couplages scalaires entre protons à courte distance ( $2j$  et  $3j$ ). Il offre des informations sur les interactions entre protons au sein de la molécule.
- **HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence ou Heteronuclear Single Quantum Correlation)** : Ce spectre bidimensionnel permet d'établir les corrélations entre protons et carbones à courte distance ( $1j$ ), facilitant l'association d'un carbone protoné aux hydrogènes qu'il porte. C'est particulièrement utile pour l'attribution des signaux.
- **HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation)** : Cette méthode fournit des corrélations entre carbones et protons séparés par deux, trois, et parfois quatre liaisons dans les systèmes conjugués. Les corrélations directes à une liaison sont supprimées, permettant d'obtenir des informations spécifiques sur les liens à plus longue distance.

En résumé, la RMN multidimensionnelle est une technique puissante pour obtenir des informations détaillées sur la structure moléculaire en exploitant les propriétés magnétiques des noyaux atomiques. Elle joue un rôle crucial dans la caractérisation des composés organiques et

biologiques, contribuant ainsi à la recherche en chimie, en biochimie et dans d'autres domaines connexes.

#### IV.1.2.3.4.1 Le principe

Le principe de base de la RMN multidimensionnelles repose sur l'exploitation des interactions magnétiques entre les noyaux atomiques d'une molécule et le champ magnétique externe.

En ce qui suit une explication simplifiée du principe de la RMN multidimensionnelle :

- **Champ magnétique externe** : l'échantillon à analyser est placé dans un champ magnétique externe puissant. Ce champ magnétique aligne les noyaux atomiques avec le champ, générant une séparation d'énergie entre les états quantiques des noyaux.
- **Impulsion radiofréquence (RF)**: Une impulsion radiofréquence est appliquée perpendiculairement au champ magnétique. Cette impulsion perturbe l'alignement des noyaux atomiques.
- **Détecteur de signaux** : Après l'impulsion RF, les noyaux atomiques reviennent à leur état d'équilibre initial, émettant des signaux détectables. Ces signaux sont enregistrés par un détecteur.
- **Codage de phase** : Pour obtenir des informations multidimensionnelles, des séquences d'impulsions RF supplémentaires sont appliquées avec des délais spécifiques. Ces délais, combinés à des changements de phase dans les signaux détectés, permettent de générer des dimensions supplémentaires dans les spectres.
  - **Traitement des données** : Les données recueillies sont ensuite traitées mathématiquement pour créer des spectres bidimensionnels, tridimensionnels ou même multidimensionnels. Chaque axe dans ces spectres représente une dimension spécifique, généralement associée à une interaction nucléaire particulière.
  - **Interprétation des spectres** : L'analyse des spectres multidimensionnels permet d'extraire des informations détaillées sur la structure moléculaire, telles que les connexions atomiques, les distances interatomiques, les angles de liaison, etc.

L'utilisation de plusieurs dimensions offre une résolution spectrale accrue, permettant de distinguer plus clairement les signaux provenant de différents noyaux atomiques dans une molécule. Cela donne aux chercheurs la capacité d'étudier des molécules complexes en détail, ce qui est particulièrement utile en chimie organique, en biochimie et dans d'autres domaines de la recherche scientifique.

#### IV.1.2.3.4.2 Appareillage et matériels :

L'appareillage utilisé en RMN multidimensionnelle comprend plusieurs composants essentiels pour générer des spectres multidimensionnels détaillés. Voici une liste des principaux éléments de l'appareillage de RMN multidimensionnelle :

- **Spectromètre RMN :** C'est l'instrument de base utilisé pour effectuer les expériences de RMN. Il comprend un aimant pour générer le champ magnétique externe, un système de radiofréquence pour générer les impulsions RF, et un détecteur pour enregistrer les signaux émis par les noyaux atomiques.
- **Aimant superconducteur :** Les spectromètres RMN utilisent souvent des aimants superconducteurs pour générer un champ magnétique constant et puissant. Ces aimants permettent une stabilité magnétique élevée, ce qui est crucial pour obtenir des spectres de haute résolution.
- **Sonde RMN :** la sonde est la partie de l'instrument qui contient l'échantillon à analyser. Elle est placée dans le champ magnétique et peut être refroidie pour améliorer la sensibilité. Les sondes sont spécifiques aux noyaux atomiques étudiés (par exemple,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) et aux conditions expérimentales.
- **Système de radiofréquence (RF) :** Il génère des impulsions RF nécessaires pour perturber l'équilibre magnétique des noyaux atomiques. Ce système est capable de produire des impulsions de différentes fréquences et amplitudes, essentielles pour les expériences multidimensionnelles.
  - **Gradient de champ magnétique :** Les gradients de champ magnétique sont utilisés pour introduire des variations de champ magnétique le long de certaines directions, ce qui est crucial pour créer les différentes dimensions dans les spectres multidimensionnels.
  - **Ordinateur et logiciel :** Un ordinateur est utilisé pour contrôler le spectromètre, acquérir les données et effectuer le traitement des données. Des logiciels spécialisés sont nécessaires pour concevoir les séquences d'impulsions, collecter les données brutes et générer les spectres multidimensionnels.
  - **Console de commande :** Il permet à l'opérateur de contrôler divers paramètres expérimentaux, tels que la fréquence de l'impulsion RF, le temps d'acquisition, les gradients de champ magnétique, etc.
  - **Refroidisseur d'échantillon :** Certains échantillons nécessitent d'être refroidis pour améliorer la stabilité de la sonde et la sensibilité du signal.

L'utilisation de ces composants en combinaison avec des séquences d'impulsions spécifiques permet de réaliser des expériences de RMN multidimensionnelle et d'obtenir des informations structurales détaillées sur les molécules étudiées. Les spectromètres RMN multidimensionnels sont des outils avancés qui exigent une expertise significative pour leur utilisation et leur interprétation.

#### **IV.1.2.3.5 Appareillage d'essais**

Trois appareils ont été utilisés au cours de ce travail : les spectromètres BRUCKER DPX 250 (250 MHz pour le proton et 62.5MHz pour le carbone), ARX 400 (400 MHz pour le proton et 100.62 MHz pour le carbone) et ARX 500 (500 MHz pour le proton et 125.76 MHz pour le carbone).

Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en parties par million (ppm). Le tétraméthylsilane (TMS) est utilisé comme référence interne. Les spectres sont enregistrés dans, le Chloroforme deutéré  $\text{CDCl}_3$  est utilisé comme solvant ( $\delta = 7,26$  ppm dans  $\text{RMN}^1\text{H}$  et  $\delta = 77,0$  ppm dans  $\text{RMN}^{13}\text{C}$ ).

Les abréviations suivantes sont utilisées pour décrire RMN: **s** (singulet), **d** (doublet), **m** (multiplet).

#### **IV.1.2.3.6 Diffraction de rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons est une technique d'analyse structurale extrêmement puissante. Elle offre la possibilité de résoudre de nouvelles structures cristallines ou d'identifier des phases cristallines déjà répertoriées, grâce aux bases de données accumulées au fil des décennies. De plus, cette analyse permet d'extraire d'autres informations significatives.

##### **IV.1.2.3.6.1 Définition**

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde de l'ordre de l'Angström, générées par le bombardement d'électrons sur une cible, généralement métallique.

Les Rayon X représentent le rayonnement le plus énergétique que puisse émettre un atome.

##### **IV.1.2.3.6.2 Principe :**

La diffraction des rayons X est une technique utilisée pour étudier la structure cristalline des matériaux. Elle a pour principe :

- Émission des rayons X : Des rayons X sont émis à partir d'une source, généralement un tube à rayons X, et dirigés vers un cristal.

- Interaction avec le cristal : Lorsque les rayons X rencontrent les atomes du cristal, ils sont diffractés par les plans cristallins, créant des ondes diffusées.
- Formation de motifs de diffraction : Les ondes diffractées interagissent de manière constructive ou destructive, créant des motifs de diffraction caractéristiques en fonction de la géométrie cristalline.
- Enregistrement des motifs : Les motifs de diffraction sont enregistrés sur un détecteur, généralement sous la forme d'un cliché photographique ou d'une image numérique.
- Analyse des motifs : L'analyse des motifs de diffraction permet de déterminer la disposition des atomes dans la structure cristalline du matériau étudié.

La matière cristalline se caractérise par une disposition ordonnée à grande échelle de ses atomes, formant des réseaux réguliers constitués de familles de plans. Ces plans sont définis par des indices  $h$ ,  $k$  et  $l$ , connus sous le nom d'indices de Miller. Lorsqu'une interaction se produit entre les rayons X et la matière, une partie est diffusée, tandis que d'autres subissent une diffraction. Chaque atome du réseau agit comme une source secondaire, diffusant les rayons dans toutes les directions possibles, créant ainsi des interférences potentielles.

Pour que ces interférences soient constructives et entraînent une intensité diffractée, elles doivent être déphasées de  $2n\pi$ , où  $n$  est un entier non nul. La démonstration de Bragg est fondamentale pour rendre possible la diffraction des rayons X par un cristal. Selon la loi de Bragg, la longueur d'onde du faisceau incident doit être un multiple de la différence de marche (illustrée en rouge et vert sur la Figure 34) entre deux rayons diffractés. Cette loi peut être formulée comme suit :

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

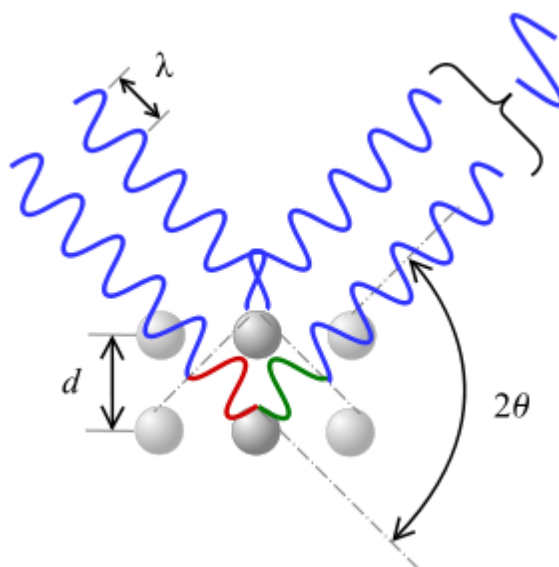
Où  $n$  est un entier non nul,

$\lambda$  représente la longueur d'onde du rayon incident,

$d_{hkl}$  est la distance entre deux plans atomiques de la même famille,

et  $\theta$  est l'angle entre le rayon incident et le premier plan réticulaire.

Cette loi, clairement représentée sur la Figure 23, souligne que pour qu'il y ait diffraction par le réseau cristallin, la longueur d'onde doit être de l'ordre de grandeur de la distance interatomique, mais inférieure à cette dernière.



**Figure 23: Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires**

$d$  est la distance interréticulaire entre eux familles de plans atomiques,  
 $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incident).

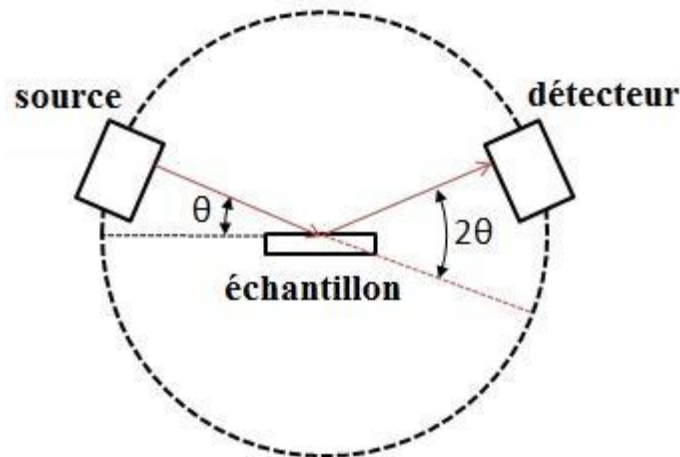
Chaque famille de plans qui subit une diffraction produit une raie caractéristique sur le diffractogramme, à un angle  $2\theta$  déterminé par la distance interatomique  $d_{hkl}$ . Il est crucial de noter que les silices mésoporeuses organisées, telles que la SBA-15 que nous utilisons, bien qu'elles ne soient pas cristallines, présentent des arrangements réguliers de pores sur une longue distance. Ces arrangements sont responsables des raies de diffraction observées à de petits angles  $2\theta$ . Ces raies fournissent des informations sur la symétrie du matériau (cubique, hexagonale, etc.) et peuvent potentiellement conduire à la détermination du groupe d'espace.

La diffraction des rayons X est largement utilisée en cristallographie pour résoudre des structures moléculaires, déterminer la disposition des atomes dans les cristaux, et étudier divers matériaux, de composés biologiques aux métaux en passant par les polymères.

La diffraction des rayons X est largement utilisée en cristallographie pour résoudre des structures moléculaires, déterminer la disposition des atomes dans les cristaux, et étudier divers matériaux, de composés biologiques aux métaux en passant par les polymères.

La source de rayons X utilisée est une plaque de cuivre (ou chrome ou cobalt) connue sous le nom d'anticathode. Les rayonnements ( $K_\alpha$  et  $K_\beta$ ) sont générés par le bombardement de l'anticathode par des électrons, émis et accélérés grâce à l'application d'une tension électrique entre la source d'électrons (par exemple, un filament de tungstène) et l'anticathode. Avant d'atteindre l'échantillon, les rayons X peuvent être soumis à un monochromateur, qui a pour effet de sélectionner une seule longueur d'onde du faisceau initial, bien que cela se fasse au détriment de l'intensité du signal perçu par le détecteur.

Une fois dirigés vers l'échantillon, les rayons X sont réfléchis et diffractés vers un détecteur, permettant ainsi d'obtenir un diffractogramme. Ce dernier est une fonction  $I = f(2\theta)$ , où  $I$  représente l'intensité et  $\theta$  est l'angle formé par le faisceau incident avec l'échantillon (voir Figure 24).



**Figure 24: Schéma simplifié d'un diffractomètre à rayons X.**

L'analyse du diffractogramme offre plusieurs possibilités, notamment l'identification d'une phase existante en utilisant la position  $2\theta$  et l'intensité relative des raies. Il permet également d'améliorer une structure par la méthode Rietveld<sup>97</sup>, éventuellement de résoudre celle-ci pour des données de haute résolution, mais avec des paramètres de maille modérés. De plus, il permet de déterminer les quantités relatives des phases présentes dans un échantillon en cas de mélange. Enfin, la simple mesure de la largeur des raies à mi-hauteur (FWHM) permet de calculer la taille moyenne des cristallites (domaines diffractants) en utilisant la formule de Scherrer.<sup>98</sup>

#### **IV.1.2.3.7 Diffraction des rayons X sur un monocristal :**

##### **IV.1.2.3.7.1 Principe :**

Les corps cristallins peuvent être conceptualisés comme des ensembles de plans réticulaires plus ou moins denses, chacun contenant des atomes en nombre variable en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques ( $d$ ) propres à la nature spécifique du cristal ou du minéral considéré<sup>99</sup>.

La reconstitution du réseau cristallin du minéral peut être réalisée en sélectionnant trois ou quatre distances réticulaires. L'utilisation d'un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petite permet d'obtenir des diffractions par ces plans réticulaires, de manière analogue à la

diffraction des rayons lumineux par de petites fentes dans un réseau optique. L'intensité de cette diffraction est d'autant plus marquée que le plan est "dense", c'est-à-dire qu'il est riche en atomes.

Le phénomène de diffraction se manifeste dans une direction donnée lorsque les ondes du rayonnement diffusées par les nœuds des différents plans réticulaires du réseau cristallin génèrent une interférence constructive dans cette direction particulière. Cette condition peut être formulée de manière simple, soit dans le réseau direct en considérant les familles de plans (**hkl**) (selon la condition de Bragg), soit dans le réseau réciproque en considérant les rangées [**hkl**]\* (selon la condition de Laue).

#### **IV.1.2.3.7.2 Condition de BRAGG**

Soient deux ondes arrivant sur deux plans réticulaires sous un angle d'incidence  $\theta$  et diffusées sous le même angle <sup>100</sup>

#### **IV.1.2.3.7.3 Les diverses approches de la diffraction des rayons X**

Selon ce qu'il s'agit d'une simple identification minéralogique ou de l'analyse de la structure cristalline, et selon la composition du matériau, différentes méthodes d'analyse peuvent être envisagées. Les techniques varient en utilisant des rayons X polychromatiques ou monochromatiques.

**a. Méthode de Laue :** Cette approche implique l'utilisation d'un petit cristal ou d'une section plane dans un cristal, sur laquelle est dirigé un faisceau polychromatique de rayons X. Le cristal reste stationnaire, et l'interaction des rayons X avec les plans réticulaires conduit à ce que certaines incidences satisfont à la relation de Wulff-Bragg. Les rayons diffractés se manifestent sous forme de taches, permettant ainsi de mettre en évidence la symétrie cristalline.

**b. Méthode des poudres ou de Debye-Scherrer :** Cette méthode est préférée lorsque le matériau peut être réduit en une fine poudre (les grains étant de l'ordre de 0,01 mm), ce qui est généralement réalisable. Un faisceau monochromatique de rayons X est dirigé sur la poudre microcristalline disposée sur une petite baguette de verre, à l'intérieur d'un capillaire, ou étalée sur une lame mince spéciale.

A partir des instruments utilisés, les rayons diffractés peuvent être enregistrés sur un film photographique à l'aide d'une chambre cylindrique, ou bien un diffractogramme peut être obtenu grâce à un compteur de rayons X qui détecte les rayons diffractés ainsi que leur intensité respective. Avec une chambre circulaire de Debye-Scherrer, des anneaux concentriques apparaissent sur le film, chaque anneau représentant une distance réticulaire. Sur le diffractogramme, une série de

"pics" se présente, correspondant à des angles précis ; chacun de ces pics correspond à une distance réticulaire.

Le diffractomètre de poudres est parmi les équipements les plus répandus actuellement dans le domaine industriel et de la recherche en raison de sa simplicité et de son utilisation généralisée. En revanche, le diffractomètre pour monocristaux, qui permet l'étude des structures cristallines, est principalement utilisé dans les instituts de cristallographie en chimie et en biologie.

Actuellement, l'utilisation de synchrotrons est de plus en plus courante. Cette technique repose sur le principe de l'émission de rayonnement par des particules chargées accélérées à des vitesses proches de celle de la lumière. Elle permet l'étude des couches minces et, plus récemment, des matériaux amorphes.

#### **IV.1.2.3.7.4 Sélection du monocristal :**

Un monocristal est un objet macroscopique où les atomes sont ordonnés de manière parfaite dans les trois dimensions de l'espace.

Après la croissance des cristaux, le choix du cristal approprié est essentiel pour obtenir des données d'analyse pertinentes. En général, un cristal idéal ne devrait pas présenter de fractures ni de maclages. Il devrait avoir des faces bien définies, être aussi isotrope que possible, et sa taille devrait être légèrement inférieure à la largeur du faisceau de rayons X utilisé. En effet, les cristaux de très petite taille produisent des intensités de diffraction très faibles, tandis que les cristaux de grande taille peuvent entraîner des problèmes sérieux de facteur d'échelle ou d'absorption, en particulier pour les cristaux contenant des atomes lourds.

Une fois le cristal approprié sélectionné, celui-ci est monté sur la tête goniométrique dans un diffractomètre pour la collecte des données.

#### **IV.1.2.3.7.5 Résolution et affinement des structures**

La résolution structurelle a été effectuée en utilisant la suite de programmes WinGX<sup>101</sup>, Les premières solutions ont été proposées par le programme SIR 2002<sup>102</sup>, puis la structure a été résolue par des méthodes directes et affinée par moindres carrés sur  $F^2$  en utilisant la suite de programmes SHELXL-97<sup>103</sup>. Tous les atomes autres que l'hydrogène ont été placés dans des positions calculées et affinés de manière anisotrope. Ils étaient contraints de rouler sur leurs atomes parents, avec des coefficients de déplacement isotropes relatifs [ $U_{iso}(H) = 1,2 U_{eq}(\text{parent})$ ]. Les représentations

moléculaires ont été réalisées avec les logiciels Mercury <sup>104</sup>, Diamond <sup>105</sup>, et ORTEP-3 <sup>106</sup>.

#### **IV.1.2.3.8 Analyse de la surface hirshfeld :**

##### **IV.1.2.3.8.1 Introduction :**

Les surfaces de Hirshfeld, également connues sous le nom de surfaces de Hirshfeld-Mulliken, sont utilisées en chimie théorique pour analyser la distribution électronique des molécules. Elles sont nommées d'après leurs développeurs, Richard F. W. Bader et R. Stephen Berry, qui ont introduit la méthode de partitionnement de Hirshfeld en 1977.

La méthode de partitionnement de Hirshfeld est basée sur la fonction de Hirshfeld, qui attribue des contributions de densité électronique aux atomes individuels d'une molécule <sup>107</sup>. Ces contributions sont calculées à partir de la distribution électronique totale de la molécule. En utilisant ces contributions, il est possible de générer des surfaces de Hirshfeld, qui représentent les régions de l'espace où se trouvent la densité électronique provenant d'un atome particulier.

Les surfaces de Hirshfeld sont souvent utilisées pour étudier les interactions intermoléculaires <sup>108</sup>, les liaisons hydrogène et d'autres propriétés moléculaires. Elles permettent d'identifier les régions de l'espace où les électrons sont les plus susceptibles d'être localisés près d'un atome donné, ce qui peut fournir des informations sur les forces attractives ou répulsives entre les molécules.

##### **IV.1.2.3.8.2 Définition :**

Les surfaces Hirshfeld sont des outils utilisés en cristallographie pour analyser les interactions intermoléculaires dans une structure cristalline. Elles sont générées en partitionnant l'espace cristallin en régions où la distribution électronique d'une somme de sphères atomiques pour la molécule (la promolécule) domine la somme correspondante sur le cristal (le procrystal)<sup>109</sup>. Cette surface est définie comme l'ensemble des régions autour d'une molécule où la contribution de la promolécule à la densité électronique du procrystal excède celles de toutes les autres molécules dans le cristal<sup>110</sup>.

##### **IV.1.2.3.8.3 Principe :**

Les surfaces Hirshfeld sont largement utilisées en chimie pour analyser les interactions intermoléculaires dans les structures cristallines. Elles permettent de quantifier et d'analyser ces interactions de manière détaillée, offrant ainsi des informations cruciales sur la nature des liaisons et des forces qui maintiennent les molécules ensemble dans un cristal <sup>108, 109</sup>. Ces surfaces sont

construites en partitionnant l'espace cristallin en régions où la distribution électronique d'une somme de sphères atomiques pour la molécule domine la somme correspondante sur le cristal, mettant en évidence les contributions des différentes molécules à la densité électronique locale.

L'utilisation des surfaces Hirshfeld en chimie permet de caractériser les interactions intermoléculaires, telles que les liaisons hydrogène, les contacts van der Waals, et d'autres forces non-covalentes, offrant ainsi des informations précieuses sur la structure et les propriétés des composés cristallins <sup>108, 109</sup>. Ces surfaces sont également utiles pour étudier les propriétés électroniques des composés, comme les énergies HOMO et LUMO, contribuant ainsi à une compréhension approfondie de la chimie des matériaux <sup>111</sup>.

La surface de Hirshfeld d'une molécule dans un cristal est construite en divisant l'espace cristallin en régions où la distribution électronique de la promolécule (somme des atomes sphériques de la molécule) prédomine sur celle du procrystal (somme des atomes sphériques du cristal).

Le rapport entre la densité électronique promoléculaire et la densité électronique du procrystal est supérieur ou égal à 0,5. Elle est généralement représentée pour un rapport égal à 0,5. En considérant  $\rho_A(\mathbf{r})$  comme la densité électronique moyenne d'un noyau atomique A centré sur ce noyau, la SH résulte d'une fonction de distribution  $\omega(\mathbf{r})$  définie par l'équation (1).

$$\omega(\mathbf{r}) = \frac{\rho_{\text{promolécule}}(\mathbf{r})}{\rho_{\text{procrystal}}(\mathbf{r})} = \frac{\sum \rho_A(\mathbf{r}) [A \in \text{molécule}]}{\sum \rho_A(\mathbf{r}) [A \in \text{cristal}]}$$

La surface de Hirshfeld entourant une molécule est définie lorsque  $\omega(\mathbf{r}) \geq 0,5$ , ce qui correspond à la région où la contribution de la promolécule à la densité électronique du procrystal excède celle des autres molécules du cristal. Pour maximiser l'utilité des informations obtenues, il est crucial de représenter les résultats graphiquement.

Propriétés des surfaces  $d_e$ ,  $d_i$  et  $d_{\text{norm}}$  :

Certaines propriétés peuvent être représentées sur une surface de Hirshfeld (SH) telles que:

$d_e$  : Ce terme correspond à la distance entre la SH et le noyau atomique le plus proche situé à l'extérieur de cette surface. Lorsque cette fonction est utilisée pour représenter la surface de la molécule analysée, l'image obtenue offre de nombreuses informations sur la nature des contacts intermoléculaires au sein du cristal. L'observation de la surface permet de mettre en évidence les types d'interactions présentes dans la structure <sup>112, 113</sup>.

$d_i$ <sup>114</sup>: Ce terme correspond à la distance entre la SH et le noyau atomique le plus proche situé à l'intérieur de la surface.

$d_{\text{norm}}$ <sup>115</sup>: Ce terme est utilisé pour générer une représentation des SHs en normalisant les distances de contact en fonction du rayon de Van der Waals des atomes impliqués dans l'analyse. Le terme  $d_{\text{norm}}$  est donné par l'équation suivante :

$$d_{\text{norm}} = \frac{d_i - r_i^{\text{VDW}}}{r_i^{\text{VDW}}} + \frac{d_e - r_e^{\text{VDW}}}{r_e^{\text{VDW}}}$$

De façon plus concrète, ce type d'analyse permet d'illustrer graphiquement le positionnement relatif des atomes voisins appartenant à des molécules interagissant ensemble.

Un gradient de couleur est utilisé pour quantifier les interactions entre les atomes au sein du cristal étudié.

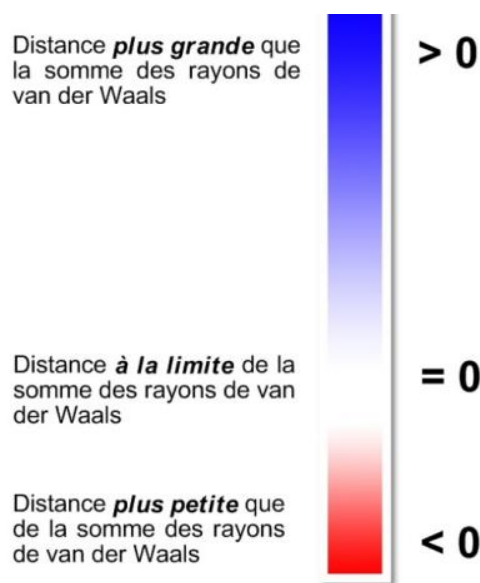


Figure 25 : Gradient de couleur employé pour couvrir la surface ( $d_{\text{norm}}$ )

En prenant en compte les interactions intermoléculaires, les zones bleutées indiquent que la distance entre les atomes voisins dépasse la somme de leurs rayons de Van der Waals respectifs, montrant ainsi que ces atomes sont trop éloignés pour interagir. Les zones blanches, en revanche, signalent les endroits où la distance entre les atomes voisins est proche de la somme des rayons de Van der Waals des atomes concernés.

Cependant, la couleur rouge est utilisée pour représenter les zones où les rayons de Van der Waals des atomes voisins se chevauchent. Cela suggère la présence probable d'interactions non covalentes entre les atomes (ou groupes d'atomes) situés dans les zones rouges, indiquant un rapprochement significatif entre ces atomes (Figure-25). En revanche, les zones blanches indiquent que les atomes voisins sont à la limite de la somme de leurs rayons de Van der Waals, ce qui rend l'interprétation plus délicate en raison de leur éloignement relatif.

#### Les longueurs de liaisons **C-H**, **N-H** et **O-H** :

Les longueurs des liaisons C-H, N-H et O-H obtenues à partir de structures élucidées par diffraction des rayons X sont plus courtes que celles obtenues par diffraction des neutrons. Le logiciel utilisé pour générer les surfaces de Hirshfeld (SH) normalise ces longueurs en utilisant les valeurs issues de la diffraction des neutrons. Par exemple, ce programme considère une valeur arbitraire de 1,083 Å pour n'importe quelle liaison C-H, tandis qu'en diffraction des rayons X, les longueurs des liaisons C-H varient de 0,950 à 1,000 Å, ce qui représente une différence significative d'environ 14%. Il en est de même pour les liaisons N-H et O-H, dont les longueurs sont respectivement de 1,009 Å et 0,983 Å.

Cette normalisation vise à générer des surfaces représentatives, quelle que soit la méthode employée pour déterminer les structures. Elle met en évidence des contacts impliquant des atomes d'hydrogène dont la distance est supérieure à la somme des rayons de Van der Waals de ces atomes.

En conséquence, les SH révèlent des contacts rapprochés qui ne sont pas observés avec des logiciels de visualisation structurale tels que Mercury, qui illustrent les longueurs des liaisons C-H telles que mesurées par diffraction des rayons X. Lorsque l'analyse des SH révèle des contacts non observés dans d'autres circonstances, ceux-ci sont définis comme des contacts rapprochés limites.

#### **IV.1.2.3.8.4 L'empreinte 2D de la surface Hirshfeld :**

L'empreinte 2D des surfaces de Hirshfeld (SH) <sup>116</sup> est une représentation graphique qui projette les interactions intermoléculaires présentes dans un cristal. Elle fournit une visualisation bidimensionnelle des distances et des angles entre les atomes voisins, facilitant ainsi l'analyse des contacts intermoléculaires.

L'empreinte 2D est générée en traçant deux variables principales :

$d_e$ : la distance entre la surface de Hirshfeld et le noyau atomique le plus proche situé à l'extérieur de cette surface.

$d_i$ : la distance entre la surface de Hirshfeld et le noyau atomique le plus proche situé à l'intérieur de cette surface.

Ces distances sont tracées sur les axes x et y, respectivement. Les différentes zones de l'empreinte 2D sont colorées pour indiquer la fréquence des contacts à chaque combinaison de  $d_e$  et  $d_i$ .

Les couleurs dans l'empreinte 2D indiquent la densité des points de contact :

**Zones rouges** : Indiquent une haute densité de contacts intermoléculaires, souvent correspondant à des interactions fortes comme des liaisons hydrogène.

**Zones vertes** : Indiquent une densité moyenne de contacts.

**Zones bleues** : Indiquent une faible densité de contacts, souvent correspondant à des interactions faibles ou absentes.

L'empreinte 2D permet ainsi de visualiser rapidement et de manière intuitive les interactions intermoléculaires, aidant à identifier les types et la nature des contacts présents dans la structure cristalline.

#### **IV.1.2.3.9 Méthodes de modélisation :**

Les méthodes théoriques en chimie sont essentielles pour comprendre et prédire les propriétés et le comportement des molécules et des matériaux. On donne comme exemple la modélisation empirique, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que les outils théoriques utilisés pour la détection des interactions non covalentes, plus particulièrement les analyses Natural Bond Orbitals (NBO) et Quantum Theory Atoms In Molecules (QTAIM)

##### **IV.1.2.3.9.1 Les méthodes théoriques :**

###### **IV.1.2.3.9.1.1 Méthodes de la chimie quantique**

Ces méthodes reposent sur la mécanique quantique pour décrire les états électroniques des molécules et des matériaux <sup>117</sup> telle la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) qui est utilisée pour étudier les propriétés électroniques de systèmes complexes et prend en compte la distribution de la densité électronique pour calculer les énergies et les structures moléculaires.

#### **IV.1.2.3.9.1.2 Chimie computationnelle**

Ces méthodes utilisent des algorithmes et des simulations pour modéliser des systèmes chimiques<sup>118, 119</sup> comme la Dynamique Moléculaire (MD). Cette dernière simule le mouvement des atomes et des molécules au fil du temps. Elle est utilisée pour étudier les propriétés thermodynamiques et les processus dynamiques.

#### **IV.1.2.3.9.1.3 Modèles Empiriques et Semi-Empiriques**

Ces méthodes simplifient les calculs en utilisant des paramètres empiriques dérivés de données expérimentales

- Méthodes Semi-Empiriques : elles ont comme principe la combinaison d'approches quantiques et de paramètres empiriques
- Modèles de champ de force : ils utilisent des potentiels classiques pour modéliser les interactions entre les atomes<sup>3</sup>

#### **IV.1.2.3.9.1.4 Chimie Mathématique et Modélisation Moléculaire**

Ces méthodes utilisent des techniques mathématiques<sup>120</sup> pour comprendre et prédire les structures et les propriétés des molécules telles que la théorie des graphes qui est utilisée pour modéliser les structures moléculaires comme des graphes. Elle est utile pour la prédiction des propriétés topologiques et des réactivités chimiques. Et le modèle de réactivité qui est utilisés pour prévoir les sites réactifs dans les molécules.

Enfin, on peut dire que les méthodes théoriques en chimie sont diversifiées et offrent une gamme d'outils pour l'étude des systèmes chimiques à différents niveaux de précision et de complexité. Le choix de la méthode dépend du problème spécifique à résoudre, des ressources computationnelles disponibles et du niveau de précision requis.

#### **IV.1.2.3.9.2 Les outils théoriques :**

##### **IV.1.2.3.9.2.1 Les analyses Natural Bond Orbitals (NBO)**

Les analyses Natural Bond Orbitals (NBO) sont des outils puissants utilisés en chimie théorique pour étudier les interactions électroniques et la structure de liaison des molécules. Voici une présentation détaillée des analyses NBO, leur utilité, et les types d'informations qu'elles peuvent fournir.

- **Principe des Analyses NBO**

Les analyses NBO visent à fournir une description claire et intuitive des interactions électroniques au sein d'une molécule. Elles reposent sur le concept d'orbitales de liaison naturelles, qui sont des orbitales localisées décrivant de manière optimale les paires d'électrons en termes de liaisons covalentes et d'interactions non-liantes.

- **Objectifs des Analyses NBO**

Identification des Orbitales de Liaison : Décomposer la densité électronique en contributions d'orbitales de liaison spécifiques (liaisons  $\sigma$ ,  $\pi$ , etc.) et des orbitales non-liantes (lone pairs).

Description des Interactions de Liaison : Analyser les interactions entre les orbitales de liaison et non-liantes pour comprendre la stabilisation et les interactions électroniques.

Analyse de la Structure Electronique : Fournir une description quantitative des interactions de résonance et des effets de conjugaison dans les systèmes moléculaires.

- **Méthodologie des Analyses NBO**

Les analyses NBO impliquent plusieurs étapes :

- Calcul de la Densité Electronique : Utiliser des méthodes de chimie quantique (DFT, HF, etc.) pour obtenir la densité électronique de la molécule.
- Transformation NBO : Convertir les orbitales moléculaires en un ensemble d'orbitales de liaison naturelles en utilisant des transformations orthogonales.
- Décomposition des interactions : Décomposer la densité électronique en contributions de liaison et non-liantes. Ainsi qu'identifier les interactions de stabilisation par les interactions de résonance et les transferts de charge.

- **Types d'Informations Fournies par les Analyses NBO**

- Identification des orbitales de liaison ( $\sigma$ ,  $\pi$ ) et non-liantes ( $n$ ) avec des représentations visuelles.
- Quantification des interactions de type donneur-accepteur entre les orbitales de liaison et non-liantes.
- Calcul des énergies d'interaction (stabilisation) pour les interactions importantes.

- Calcul des charges naturelles (Natural Population Analysis, NPA), fournissant une description des distributions de charge sur les atomes.
  - Analyse des effets de conjugaison et hyperconjugaison dans les systèmes conjugués.
  - Identification des interactions stabilisantes résultant des effets de conjugaison.
  - Détermination des pourcentages d'hybridation des orbitales atomiques (sp, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup>) dans les liaisons.
- **Applications des Analyses NBO**
    - Compréhension des sites réactifs et des mécanismes réactionnels en analysant les interactions électroniques.
    - Caractérisation des types de liaisons et des interactions non-covalentes (liaisons hydrogène, interactions de van der Waals).
    - Étude des propriétés électroniques des matériaux pour optimiser leurs performances.
    - Analyse des interactions moléculaires pour la conception de nouvelles molécules thérapeutiques.

Les analyses NBO offrent une compréhension approfondie et intuitive des interactions électroniques et de la structure de liaison des molécules. Elles sont essentielles pour les chimistes théoriciens et les chercheurs en chimie computationnelle, fournissant des informations détaillées sur les interactions de liaison et les effets électroniques dans les systèmes moléculaires complexes

#### IV.1.2.3.9.2.2 Théorie Quantique des Atomes dans les Molécules (QTAIM)

La Théorie Quantique des Atomes dans les Molécules (QTAIM) est une méthode puissante en chimie théorique et computationnelle <sup>120, 121</sup> pour analyser la structure électronique des molécules. Développée par Richard F. W. Bader, cette théorie permet une compréhension détaillée de la distribution des électrons et des interactions chimiques à l'intérieur des molécules.

- **Principes Fondamentaux de la QTAIM**

La QTAIM repose sur l'analyse de la densité électronique d'une molécule, qui est la distribution spatiale des électrons autour des noyaux atomiques.

- La QTAIM utilise la densité électronique,  $\rho(r)$ , pour décrire la répartition des électrons dans une molécule. La densité électronique est une fonction de la position,  $r$ , dans l'espace.

- Selon la QTAIM, une molécule peut être divisée en régions appelées "atomes dans les molécules" (AIM). Chaque AIM est associé à un atome et est délimité par des surfaces appelées "surfaces de séparation".
- Les surfaces de séparation sont définies par des conditions spécifiques où la densité électronique atteint un minimum dans la direction normale à la surface. Ces surfaces, également appelées "bassin de charge", séparent les AIMs de manière unique et non ambiguë.
- La QTAIM identifie différents types de points critiques dans la densité électronique :

**Points critiques nucléaires (PCN) :** Correspondent aux positions des noyaux atomiques où la densité électronique est maximale.

**Points critiques de liaison ( PCL) :** Correspondent aux points situés entre deux noyaux atomiques où la densité électronique est un minimum local.

**Points critiques de surface (PCS) :** Correspondent aux points où la densité électronique est nulle.

- La QTAIM utilise des graphes de liaison pour représenter les connexions entre les atomes dans une molécule. Ces graphes sont basés sur les points critiques de liaison et les trajectoires de gradient de densité électronique.

- **Applications de la QTAIM**

- Permet d'identifier et de caractériser les liaisons chimiques dans une molécule. En analysant les points critiques de liaison, les chimistes peuvent déterminer la nature et la force des liaisons chimiques.
- Fournit une méthode rigoureuse pour calculer les charges atomiques en intégrant la densité électronique dans les bassins atomiques.
- Permet de calculer les énergies de liaison en analysant la distribution de la densité électronique et les interactions entre les AIMs.
- Utilisée pour étudier les interactions non-covalentes, telles que les liaisons hydrogène et les interactions de van der Waals, en analysant les points critiques et les surfaces de séparation.
- En analysant les changements dans la densité électronique lors des réactions chimiques, la QTAIM aide à comprendre les mécanismes réactionnels et à identifier les sites réactifs dans les molécules.

Enfin, on peut dire que la Théorie Quantique des Atomes dans les Molécules (QTAIM) est une approche puissante et rigoureuse pour analyser la structure électronique des molécules<sup>117</sup>. En fournissant une description détaillée de la densité électronique et des interactions atomiques, la QTAIM est un outil essentiel en chimie théorique et computationnelle pour comprendre la nature des liaisons chimiques et les mécanismes réactionnels.

#### **IV.1.3 Conclusion**

Ces techniques de caractérisation sont souvent utilisées en combinaison pour fournir des informations plus complètes sur les propriétés des matériaux. Les résultats de ces techniques de caractérisation sont essentiels pour comprendre et développer de nouveaux matériaux et pour améliorer les produits existants.

---

**CHAPITRE IV : PARTIE DE  
SYNTHESE**

---



## IV.2 PARTIE DE SYNTHÈSE

Cette partie est consacrée à la synthèse organique de ligands. La méthode utilisée implique une réaction de condensation, soit avec un acide aminé, soit avec une amine primaire aliphatique/aromatique avec un mélange comprenant, à la fois de la formaline ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) avec le premier type des réactifs, et/ ou de la formaline et l'acétylacétone, en présence de l'ion hydroxyde  $\text{OH}^-$ . Cette réaction conduit à deux types de résultats :

- Elle conduit initialement à la formation rapide de l'imine, qui subit ensuite une trimérisation pour produire les triazacyclohexanes, quelques soient les réactifs, des amines ou des acides aminés avec de la formaline.
- Elle conduit à la formation d'une base de schiff avec les réactifs qui sont des acides aminés avec l'acétylacétone.

### IV.2.1 Synthèse des composés à base d'amines :

Cette section expérimentale est consacrée à la synthèse organique de ligands de type 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes. La méthode utilisée implique une réaction de condensation d'une amine primaire aliphatique/aromatique avec un mélange comprenant de la formaline ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), en présence de l'ion hydroxyde  $\text{OH}^-$ . Cette réaction conduit initialement à la formation rapide de l'imine, qui subit ensuite une trimérisation pour produire les triazacyclohexanes.

### IV.2.2 Synthèse des composés à base des acides aminés :

Le deuxième protocole consiste en une réaction d'un acide aminé avec le formaldéhyde pour les deux composés R6 et R7 et une réaction d'un acide aminé et de l'acétylacétone pour les deux bases obtenus P1 et P2 et qui sont utilisées comme des ligands pour obtenir les deux complexes P1 Cu et P2 Zn. On a utilisé pour le premier produit obtenu, un acide aminé chiral en tant qu'amine pour la condensation, tandis qu'un groupe carboxylique peut générer divers modes de coordination avec l'ion cuivre. Cependant, notre acide aminé qui est la l-valine est soluble uniquement dans l'eau et non dans les solvants organiques. D'autre part, la fonction imine produite est très sensible à l'eau. La solution doit contenir une quantité minimale d'eau dans le méthanol en tant que solvant<sup>4-6</sup>. Pour le deuxième produit obtenu, on a utilisé la sérine comme acide aminé

---

# **I . SYNTHÈSE DES COMPOSÉS TRIAZACYCLOHEXANES**

---

## IV.2.3 Synthèse des composés à base d'amines :

## IV.2.3.1 Synthèse des composés 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5- triazacyclohexanes:

## IV.2.3.1.1 Synthèse de 1,3-bis(cyclohexyl)-5-methyl -1,3,5-triazacyclohexane

La réaction de synthèse :

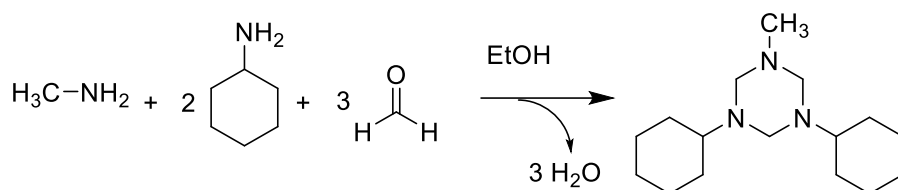


Figure 25: réaction de synthèse de 1,3-bis(cyclohexyl)-5-methyl -1,3,5-triazacyclohexane

Mode opératoire :

3 ml, de formaline (37%) a été ajouté goutte à goutte à un mélange de (0.86 ml, 10 mmol) de méthylamine et ( 0,57 ml , 5 mmol) de cyclohexylamine préalablement dissous dans 10 ml d'éthanol, le mélange réactionnel est agité à une température ambiante pendant 24h. Le précipité obtenu a été filtré et séché pour donner le produit R1.

Caractéristiques physico-chimiques et spectroscopiques :

La masse obtenue : **1.077 g**Formule brute: **C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>**Masse molaire: **265,45 g/mol**Le rendement: **49 ,08 %**

FT-IR (KBr;  $\nu$  cm<sup>-1</sup>) : 2979.5 (CH aliphatique), 2923.6 (CH<sub>2</sub>- CH<sub>3</sub> aliphatique), 2857.0 1604.5 (C=C), 1381.7 (C-N, amine III), 1237.1(CN Ph-NR<sub>2</sub>), 632.6

## IV.2.3.1.2 Synthèse de 1,3-dibenzyl-5-methyl -1,3,5-triazacyclohexane

La réaction de synthèse :

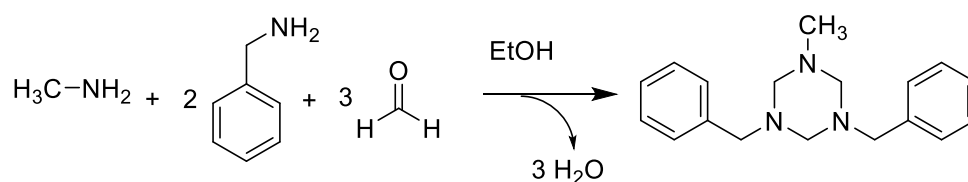


Figure 26: Réaction de synthèse de 1,3-dibenzyl-5-methyl -1,3,5-triazacyclohexane

Mode opératoire :

Un mélange de (1.1 ml, 10 mmol) de benzylamine et (0.43 ml, 5 mmol) méthylamine a été dissout dans (10 ml) d'éthanol avec lequel (5 ml) de formaline aqueuse (37 %) a été ajouté goutte à goutte, le tout est agité pendant 48h à une température ambiante. Cette réaction a conduit à l'obtention d'un précipité jaune qui a été filtré et séché puis recristallisé dans l'hexane pour donner le produit R2.

### Caractéristiques physico-chimiques et spectroscopiques :

*La masse obtenue : 1.413 g*

*Formule brute: C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>*

*Masse molaire: 281,40 g/mol*

*Le rendement: 94.20 %*

**Rf : 0,87** (dichlorométhane/acétate d'éthyle : 1/1)

**FT-IR (KBr;  $\nu$  cm<sup>-1</sup>) :** 3026-2951 (=CH aromatique), 2805 (CH<sub>2</sub>- CH<sub>3</sub> aliphatique), 1601.6 (C=C), 1356.7 (C-N, amine III), 1313.3 (CN Ph-NR<sub>2</sub>).

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*)**  $\delta$  7.33 – 7.16 (m, 15H), 3.70 – 3.62 (s, 6H), 3.44 – 3.39 (s, 6H).

**<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  138.47, 128.89, 128.38, 128.22, 127.00, 77.36, 77.04, 76.72, 73.79, 57.06.

#### IV.2.3.1.3 Synthèse de 1,3,5-tris(4-nitrophenyl) -1,3,5-triazinane :

La réaction de synthèse :

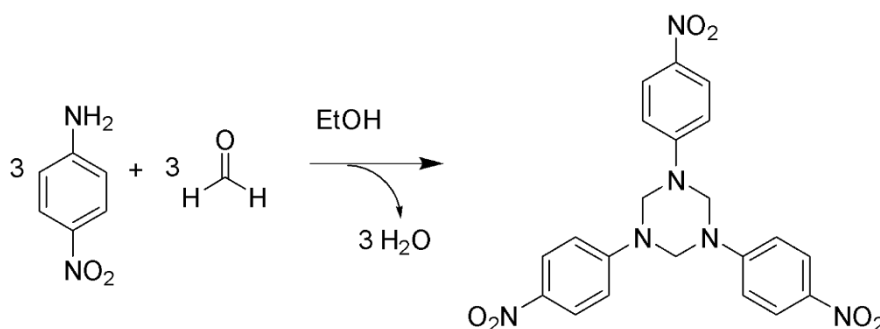


Figure 27: réaction de synthèse de 1,3,5-tris(4-nitrophenyl) -1,3,5-triazinane

Mode opératoire :

Un excès ( 5 ml), de formaldéhyde (37%) a été ajouté goutte à goutte à (0.098 g, 10 mmol) de P-nitroaniline dissous dans 10 ml d'éthanol, le tout est agité à une température ambiante pendant 20 h, le précipité obtenu a été ensuite filtré et séché pour donner le produit désiré R3

### Caractéristiques physico-chimiques et spectroscopiques :

La masse obtenue : **0.584 g**

Formule brute: **C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>**

Masse molaire: **450,41 g/mol**

Le rendement: **51.68 %**

**Rf**: **0.47** ( hexane / dichlorométhane : 3 / 7 )

**UV** (  $\lambda_{\max}$ , nm ): 231 – 252 nm (  $\pi \rightarrow \pi^*$  ), 386 nm (  $n \rightarrow \pi^*$  )

**FT-IR** (KBr;  $\nu$  cm<sup>-1</sup>) : 3020 (CH aromatique ), 2958.3 ( CH aliphatique ), 2890.8 ( CH<sub>2</sub> aliphatique ), 1593.9 ( ring aromatique ), 1333.5 ( CN ph-NR ), 1373.1 ( CN amine III ), 610.4 ( C-NO)

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  8.19 – 8.12 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 7.87 – 7.80 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 7.25 – 7.18 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 6.99 – 6.91 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 5.11 – 5.07 (s, 2H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, DMSO)  $\delta$  150.46, 139.03, 125.63, 124.84, 115.01, 114.62, 99.32.

#### IV.2.3.1.4 Synthèse de 1,3,5-tris(3-nitrophenyl)-1,3,5-triazinane

La réaction de synthèse :

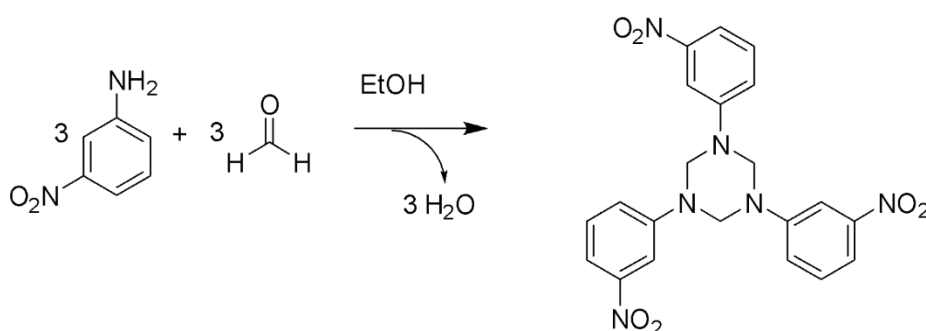


Figure 28: réaction de synthèse de 1,3,5-tris(3-nitrophenyl)-1,3,5-triazinane

Mode opératoire :

Un ajout goutte à goutte de formaldéhyde ( 6 ml , 37 % ) à ( 0,414 g , 30 mmol ) de 3-nitroaniline dissous dans 12 ml d'éthanol, le tout est agité à une température ambiante pendant 20 h, le produit qui résulte a été ensuite filtré et séché pour donner R4

**Caractéristiques physico-chimiques et spectroscopiques :**

La masse obtenue : **0.62 g**

Formule brute: **C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>**

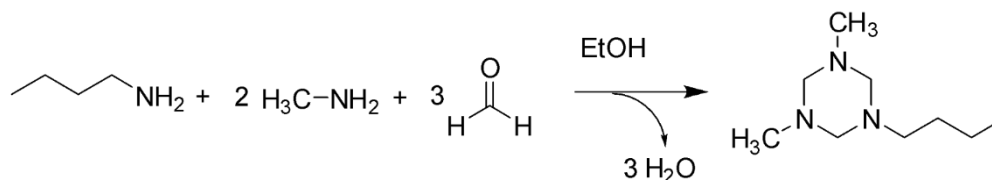
Masse molaire: **450,41 g/mol**

Le rendement: **60.82 %**

**FT-IR (KBr;  $\nu$  cm<sup>-1</sup>) :** 3094.2 (CH aromatique ), 2980.4 ( CH aliphatique ), 2890.8 ( CH<sub>2</sub> aliphatique ), 1519.6 ( ring aromatique ), 1341.2 ( CN ph-NR ), 1258.3 ( CN amine III ), 660.5 ( C-NO)

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  ppm, 400 MHz):** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  7.91 – 6.78 (m, 12H), 5.28 – 5.27 (s, 6H).

**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  ppm, 75 MHz):** <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO)  $\delta$  148.25, 145.57, 129.37, 121.47, 113.27, 109.56, 81.89, 52.31, 40.70, 40.65, 40.49, 40.44, 40.29, 40.23, 40.03, 39.82, 39.61, 39.40.

**IV.2.3.1.5 Synthèse de 1-butyl-3,5-diméthyl-1,3,5-triazinane****La réaction de synthèse :**

**Figure 41: réaction de synthèse de 1,3,5-tris(3-nitrophenyl)-1,3,5-triazinane**

**Mode opératoire :**

Un mélange de (0,86 ml , 10 mmol) de méthylamine dissout dans ( 10 ml ) éthanol et ( 0,501 ml, 5 mmol ) de butylamine qui a été dissout dans (10 ml) d'éthanol avec lequel (5 ml ) de formaline aqueuse (37 %) a été ajouté goutte à goutte au mélange prédit, le tout est agité pendant 38h à une température ambiante. Cette réaction a conduit à l'obtention d'un précipité blanc qui a été filtré et séché pour donner le produit R5.

**Caractéristiques physico-chimiques et spectroscopiques :**

La masse obtenue : **1.76 g**

Formule brute: **C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>**

Masse molaire: **171,29 g/mol**

*Le rendement: 70.00 %*

**Rf:** 0,7 ( dichlorométhane / hexane : 1 / 1 )

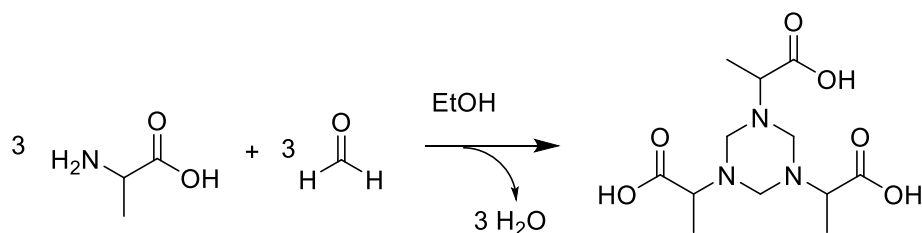
**FT-IR (KBr;  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ):** 2934.2 (CH aliphatique ), 2805.0 (  $\text{CH}_2$  aliphatique ), 1583.3 (ring aromatic ), 1381.7 (CN amine III ), 1344.1 (CN ph-NR ),

#### IV.2.4 Synthèse des composés à base des acides aminés :

Le deuxième protocole consiste en une réaction d'un acide aminé avec le formaldéhyde pour les deux composés R6 et R7 et une réaction d'un acide aminé et de l'acétylacétone pour les deux bases obtenus P1 et P2 et qui sont utilisées comme des ligands pour obtenir les deux complexes P1 Cu et P2 Zn. On a utilisé pour le premier produit obtenu, un acide aminé chiral en tant qu'amine pour la condensation, tandis qu'un groupe carboxylique peut générer divers modes de coordination avec l'ion cuivre. Cependant, notre acide aminé qui est la l-valine est soluble uniquement dans l'eau et non dans les solvants organiques. D'autre part, la fonction imine produite est très sensible à l'eau. La solution doit contenir une quantité minimale d'eau dans le méthanol en tant que solvant<sup>4-6</sup>. Pour le deuxième produit obtenu, on a utilisé la sérine comme acide aminé

##### IV.2.4.1 Synthèse d'acide 2,2',2''-(1,3,5-triazinane-1,3,5-triyl)tripropanoïque:

**La réaction de synthèse :**



**Figure 29:** réaction de synthèse d'acide 2,2',2''-(1,3,5-triazinane-1,3,5-triyl)tripropanoïque

**Mode opératoire :**

Pour synthétiser cette base de schiff, on a ajouté une solution aqueuse de KOH (10 mL, 2.24g, 40 mmol) à une solution de l'Alanine (10mL, 1.78g, 20mmol), le tout est agité à une température ambiante, pendant 15 mn. Puis, on a ajouté goutte à goutte une solution de formaldéhyde (3 ml, 36 mmol, 37%). Ce mélange a subi une agitation magnétique pendant 24 h à température ambiante, ce qui a conduit à la formation d'un précipité blanc, ce dernier a été ensuite filtré et séché pour obtenir le produit **R6** sous forme de cristaux.

**Caractéristiques physico-chimiques et spectroscopiques :**

*La masse obtenue : 2.82g g*

*Formule brute:*  $C_{12}H_{21}N_3O_6$

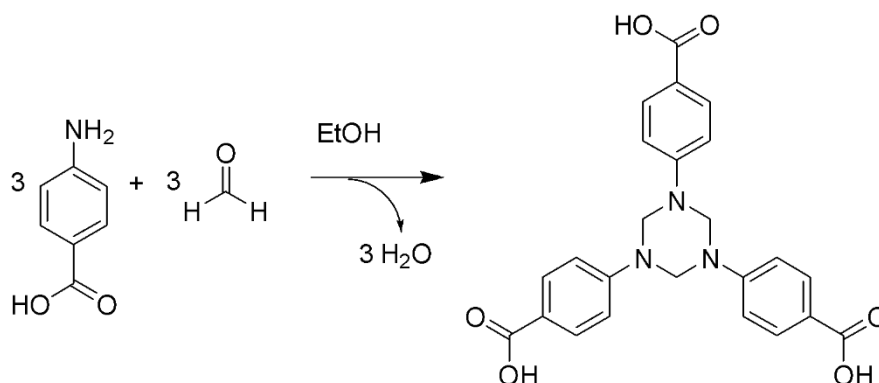
*Masse molaire:* 303,32 g/mol

*Le rendement:* 76.51 %

**FT-IR (KBr;  $\nu$   $cm^{-1}$ ):** 3068.2 (CH aromatique), 2984.3-2809.8 (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> aliphatique), 1585.2 (CO<sub>2</sub>H), 1360.5 (C-N, amine III), 1304.6 (CN Ph-NR<sub>2</sub>)

#### IV.2.4.1.1 Synthèse de 4,4',4''-(1,3,5-triazinane-1,3,5-triyl)tribenzoic acid :

**La réaction de synthèse :**



**Figure 30:** réaction de synthèse de 4,4',4''-(1,3,5-triazinane-1,3,5-triyl) tribenzoic acid

**Mode opératoire :**

Une solution aqueuse de KOH (10mL, 2.24g, 40mmol) a été ajoutée à une solution de P-aminobenzoïque acide (10mL, 3.74g, 27mmol), le mélange est agité à une température ambiante pendant 15 mn puis une solution de formaldéhyde (3 ml, 36 mmol, 37%) a été ajoutée goutte à goutte. Après une agitation magnétique pendant 48h, des cristaux ont été formés, ceux-ci ont été lavés par l'éther de pétrole puis recristallisés dans l'eau pour obtenir R7 d'une masse de 3.21 g et un rendement de 85.83 %.

**Caractéristiques physico-chimiques et spectroscopiques :**

*La masse obtenue :* 3.21 g

*Formule brute:*  $C_{24}H_{21}N_3O_6$

*Masse molaire:* 447,45 g/mol

*Le rendement:* 85.83 %

**Rf :** 0.80 (dichlorométhane : 100%).

**FT-IR (KBr;  $\nu$   $cm^{-1}$ ):** 2912-2843 (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> aliphatique), 1549 (CO<sub>2</sub>H), 1285 (C-N, amine III), 1168 (CN Ph-NR<sub>2</sub>)

---

## **II . SYNTHÈSE DES LIGANDS ET LEURS COMPLEXES**

---

#### IV.2.4.2 Synthèse des ligands :

##### IV.2.4.2.1 Synthèse du ligand P1

La base de schiff synthétisée sous forme d'un sel avec une pureté élevée et un bon rendement a été obtenue à partir de la réaction de condensation de l'acide aminé la **L-Valine** et de  $\beta$ -dicétone classique (acétylacétone) en utilisant le KOH comme base pour générer le produit anionique de la L-Valine capable de réagir avec la fonction cétone de l'acétylacétone.

##### La réaction de synthèse :

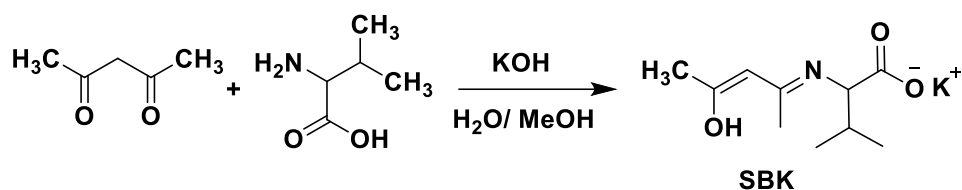


Figure 42 : Procédure de la synthèse de la base de schiff tridentate O,N,O'.

##### Mode opératoire :

Pour la synthèse, on a ajouté une solution aqueuse froide de KOH (10 mL, 1.12 g, 20 mmol) à une solution froide de la **L-Valine** (10 mL, 2.34 g, 20 mmol), le tout est agité, à une température ambiante, pendant trente minutes. Puis, on a ajouté goutte à goutte une solution de l'acétylacétone (10mL, 2.05g, 20mmol) dissoute dans le méthanol. Après une refluxion pendant une nuit à 60°C, les solvants ont été soigneusement évaporés sous vide, et le résidu solide a été lavé avec plusieurs fractions d'éther de pétrole, puis dissous dans le méthanol et filtré. Le méthanol a ensuite été évaporé sous vide pour obtenir le produit brut qui a été recristallisé à partir de méthanol.

##### Caractéristiques physico-chimiques et spectroscopiques :

*La masse obtenue :* **3.20 g**

*Formule brute:* **C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>3</sub>K**

*Masse molaire:* **237,34 g/mol**

*Le rendement:* **67.51 %**

*Point de fusion:* **170–171 °C**

**FT-IR (KBr;  $\nu$  cm<sup>-1</sup>):** 3413  $\nu$  (N-H); 2964  $\nu$ (C-H) ; 2876  $\nu$  (C-H) ; 1600  $\delta$ (C-N); 1555  $\nu_s$ (C=O); 1470  $\delta_{as}$ (CH<sub>3</sub>); 1404  $\nu_s$ (C=O); 1378  $\delta_s$ (CH<sub>3</sub>); 987  $\delta_{as}$ (C=C).

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Chloroform-d):** 0.79(*d*,3H); 0.82(*d*,3H); 1.18(*s*,3H); 1.39–1.63 (*m*,1H); 1.84(*s*,3H); 3.52–3.91(*m*,1H) ; 4.78(*s*,1H); 10.96 (*d*,1H) .

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm, 75 MHz):  $\delta$  196.26 ( $\text{CH}_3\text{-C=O}$ ), 180.29 ( $\text{-O-C=O}$ ), 168.68 ( $\text{CH}_3\text{-C-N}$ ), 95.32 ( $\text{C=CH-C=O}$ ), 57.81 ( $\text{CH-COO-}$ ), 29.01 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.30 ( $\text{CH}_3\text{-CO}$ ), 23.33 ( $\text{CH}_3\text{-C-N}$ ), 19.34 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm, 400 MHz):  $\delta$  10.96 (s, 1H), 4.88 (s, 0H), 3.81 – 3.78 (q,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 1.93 (d, 3H), 1.87 (s, 3H), 0.91 – 0.89 (d,  $J = 7.47$  Hz, 3H).

#### IV.2.4.2.1 Synthèse du ligand P2

##### La réaction de synthèse :

La synthèse a été faite selon la réaction suivante :

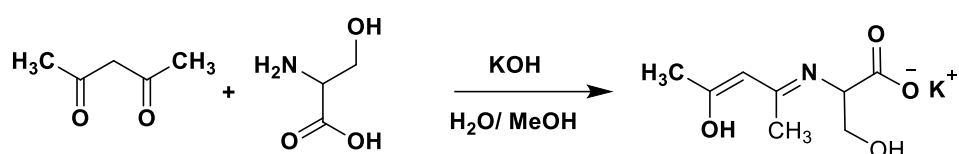


Figure 43 : procédure de la synthèse de la base de schiff bidentate

##### Mode opératoire :

On a ajouté une solution de ( 20 ml, 2.24 g, 40 mmol ) de KOH à une solution froide de ( 20 ml, 4.20 g, 40 mmol ) de la **L-Sérine**, le mélange est agité pendant 15 minutes à température ambiante puis on a ajouté goutte à goutte (20 ml, 4.10 g, 40 mmol ) de 2.4-pentanone dissous dans le méthanol, le tout est évaporé sous reflux et le résidu obtenu est lavé avec de l'éther de pétrole puis recristallisé dans du méthanol ce qui a donné un solide jaune pâle d'une masse de 1.76 g et un rendement de 47.48 %.

##### Caractéristiques physico-chimiques et spectroscopiques :

La masse obtenue : **1.76 g**

Formule brute: **C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>4</sub>K**

Masse molaire: **236.27 g/mol**

Le rendement: **47.48 %**

FTIR(KBr;  $\delta$  cm<sup>-1</sup>) : 3550 v (O-H); 1610  $\delta$ (C=N); 1661 v<sub>s</sub>(C=O); 1350 v<sub>s</sub>(C=O);

$^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm, 400 MHz): 0.9(d,3H) ; 1.87(s,3H) ; 1.94(s,3H) ; 3.34 (m,1H); 1.84(s,3H); 3.52 – 3.91 (m,1H) ;4.78(S,1H) ; 10.96 (d,1H)

## IV.2.5 Synthèse des complexes

## IV.2.5.1 Synthèse du complexe P1Cu

La réaction de synthèse :

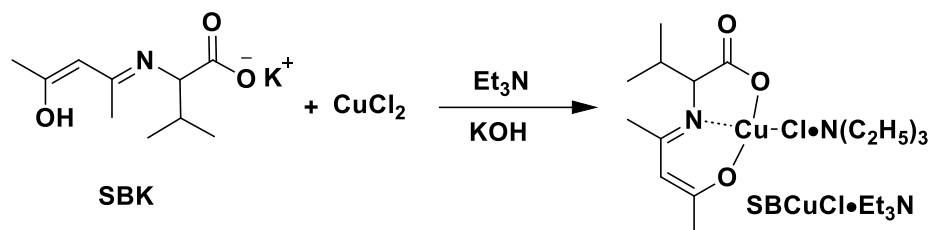


Figure 31: Procédure de la synthèse du complexe P1Cu.

**Mode opératoire :**

On a dissous (237 mg ; 1mmol) de P1 dans 10 ml de méthanol auquel on a ajouté successivement le chlorure de cuivre CuCl<sub>2</sub> (1mmol) dissous dans 10 ml de méthanol et 0.6 mmol de triéthylamine dissous dans 10ml de méthanol. Après filtration, la solution d'un bleu-vert foncé a été laissée pendant deux semaines pour s'évaporer lentement et des cristaux uniques ont été formés. Comme indique la réaction (Figure 31)

**Caractéristiques physico-chimiques et spectroscopiques :**

*La masse obtenue : 0,26 g*

*Formule brute: C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>ClCuN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

*Masse molaire: 397,42 g/mol*

*Le rendement: 57 %%*

**FT-IR (KBr;  $\nu$  cm<sup>-1</sup>):** 456  $\nu$  (Cu-O); 627  $\nu$ (Cu-N) ; 736  $\nu$  (N-H) ; 1016  $\delta$ (C-N); 1276  $\nu$ (C=N); 1308  $\nu$ (N-H); 1401  $\nu_s$ (COO<sup>-</sup>); 1527  $\nu_s$ (COO<sup>-</sup>) ; 1580  $\nu_s$ (C-N).

**Etude cristallographique**

**La description de la structure cristalline**

Les cristaux prismatiques obtenus du complexe ont été soumis à une analyse de diffraction des rayons X sur monocristal.

La collection des données a été réalisée à température ambiante sur un diffractomètre à géométrie kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation K $\alpha$  de

Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) dans un domaine angulaire en  $\theta$  allant de  $3.7\text{-}29.5^\circ$  sur un monocristal de dimensions  $0.25 \times 0.1 \times 0.05 \text{ mm}$ .

La détermination initiale de la maille a été faite sur les dix premières images, sur les 5664 réflexions enregistrées dans le domaine ( $h : -9 \rightarrow 5$   $k : -15 \rightarrow 9$   $l : -19 \rightarrow 30$ ), 2792 avec  $I > 2\sigma(I)$  sont utilisées pour la résolution structurale.

Les données cristallographiques sont présentées dans le **tableau (1.1)**.

**Tableau (1.1) : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du [P1Cu].**

### Données Cristallographiques

CuC <sub>16</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl	Z = 4
Mr = 397.4	Dx = 1.33 mg m <sup>-3</sup>
Orthorhombique	radiation K $\alpha$ du Mo $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	Maille à partir de 5664

### Réflexions

a = 7.5532(10) $\text{\AA}$	$\mu = 1.33 \text{ mm}^{-1}$
b = 11.8755 (14) $\text{\AA}$	T = 293 K
c = 22.0594 (24) $\text{\AA}$	prismatique, vert
	0.25 x 0.1 x 0.05 mm
V = 1978.68 (4) $\text{\AA}^3$	

### Condition d'enregistrement :

Diffractomètre KappaCCD	Rint = 0.0285
F(000) = 839.8	$\theta = 3.7\text{-}29.4^\circ$
5664 réflexions mesurées	h = -9 $\rightarrow$ 5
<b>4098</b> réflexions indépendantes	k = -15 $\rightarrow$ 9
2792 réflexions $I > 2\sigma(I)$	l = -19 $\rightarrow$ 30

**Affinement:**Affinement en  $F^2$  $R = 0.0562$  $\omega R = 0.166$  $S = 1.09$ 

204 paramètres

$$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,22 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\max} = 0.731 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$$

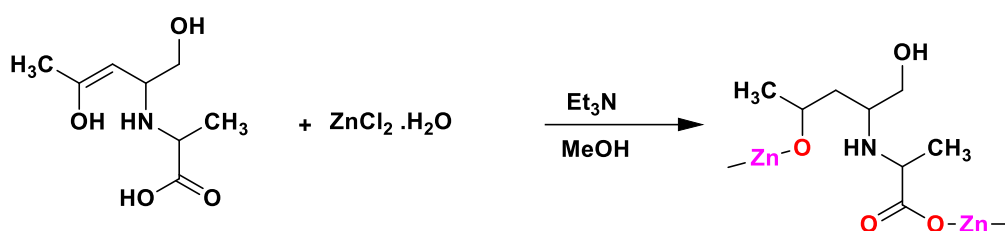
$$\Delta\rho_{\min} = -0.931 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$$

**Analyse de la surface hirshfield**

La surface Hirshfeld indique la région spaciale où les molécules sont en contact les unes avec les autres, ce qui permet d'analyser la nature chimique des interactions intermoléculaires dans le cristal. La structure cristalline de P1Cu a été analysée à l'aide de la surface Hirshfeld et de ses empreintes digitales 2D correspondantes générées par le logiciel crystal Explorer<sup>109</sup>.

**Le comportement électrochimique :**

Les propriétés redox des solutions contenant 3.3 mM du ligand et du complexe correspondant P1Cu ont été étudiées à l'aide de méthodes voltammétriques cycliques dans une solution de 0.1M de TBAP/DMF à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

**IV.2.5.2 Synthèse du complexe P2Zn****La réaction de synthèse :****Figure 32: Procédure de la synthèse du complexe P2Zn.****Mode opératoire :**

Le ligand P2 est dissous dans 10 ml de méthanol (0.25 mmol, 56 mg) auquel on a ajouté (0,25 mmol, 34.06 mg, 5 ml) de chlorure de zinc  $ZnCl_2 \cdot H_2O$  également dissous dans le méthanol. Ensuite, 0,3 ml de triéthylamine dissoute dans le méthanol est ajoutée. Après une agitation et une filtration, la solution est laissée à s'évaporer lentement. Après cinq jours, on a obtenu des cristaux d'une couleur blanche.

On a, initialement, tenté de synthétiser un cubane de zinc (II). Mais on n'a pas pu déprotoner complètement la fonction amine, ce qui a conduit à la formation de chaînes de zinc par chélation du zinc avec la fonction cétone de la base de Schiff et l'hydroxyle de la fonction acide de la L-Serine.

### Caractéristiques physico-chimiques et spectroscopiques :

*La masse obtenue : 31.5 mg*

*Formule brute: C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>Zn*

*Masse molaire: 253,07 g/mol*

*Le rendement: 49.7 %*

**FT-IR (KBr;  $\nu$  cm<sup>-1</sup>):** 456  $\nu$  (Cu-O); 627  $\nu$ (Cu-N) ; 736  $\nu$  (N-H) ; 1016  $\delta$ (C-N); 1276  $\nu$ (C=N); 1308  $\nu$ (N-H); 1401  $\nu_s$ (COO<sup>-</sup>); 1527  $\nu_s$ (COO<sup>-</sup>) ; 1580  $\nu_s$ (C-N).

### Etude cristallographique

#### La description de la structure cristalline

À l'aide d'un diffractomètre automatique Kappa CCD utilisant la radiation monochromatique K $\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) à température ambiante on a pu mesurer les intensités diffractées. Ces mesures ont été effectuées dans un domaine où  $\theta$  allant de 3,1 à 29,6°. Les données cristallographiques sont présentées dans le Tableau 1.1.

**Tableau (1.1) : Données Cristallographiques et conditions d'enregistrement pour le complexe P2 Zn**

#### Données Cristallographiques

ZnC<sub>14</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>C<sub>12</sub>

Mr = 423.7

Monoclinique

P2<sub>1</sub>

a = 8.4678 (9) Å

b = 14.2980 (13) Å

c = 8.4929 (9) Å

$\beta$  = 102.356 (11) Å

V = 1044.44 (25) Å<sup>3</sup>

#### Condition d'enregistrement

Diffractomètre KappaCCD

Z = 2

Dx = 1.40 mg m<sup>-3</sup>

radiation K $\alpha$  du Mo  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

Maille à partir de 13563 réflexions

$\mu = 1.506 \text{ mm}^{-1}$

T = 293 K

prismatique, blanc

0.08 x 0.03 x 0.05 mm

Rint = 0.0510

$$F(000) = 441.9$$

11740 réflexions mesurées

4665 réflexions indépendantes

3540 réflexions  $I > 2\sigma(I)$

### **Affinement**

Affinement en  $F^2$

$$R = 0.044$$

$$\omega R = 0.132$$

$$S = 1.04$$

219 paramètres

$$\theta = 2.9-30^\circ$$

$$h = -10 \rightarrow 10$$

$$k = -19 \rightarrow 19$$

$$l = -11 \rightarrow 11$$

$$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.20 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\max} = 0.575 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\min} = -0.580 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$$

---

# **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

---

---

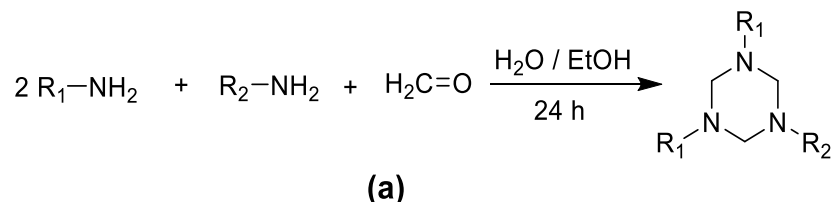
# **I. SYNTHÈSE DES COMPOSÉS TRIAZACYCLOHEXANES**

---

### IV.3 SYNTHÈSES DES LIGANDS 1,3,5-TRIAZACYCLOHEXANES

#### IV.3.1 SYNTHÈSE DES TAC

Les ligands 1,3,5-triazacyclohexanes substitués d'une manière symétrique et asymétrique ont été obtenus à partir d'une réaction de condensation de 2 (R-NH<sub>2</sub>) avec du formaldéhyde (**Schéma 61 a**) et avec un rendement élevé 48,20-78,92%.



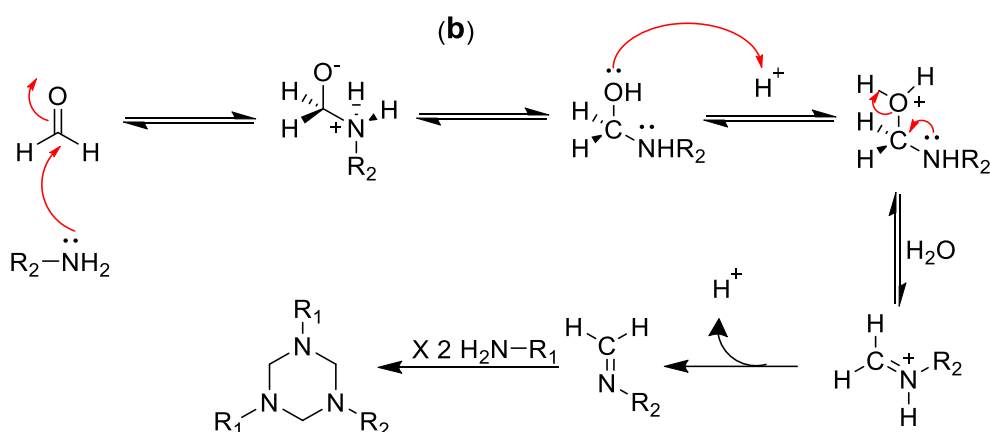
**R3** : R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = 4-Nitro

**R1** : R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = cHex

**R4** : R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = 3-Nitro

**R5** : R<sub>1</sub> = But, R<sub>2</sub> = Me

**R2** : R<sub>1</sub> = Bez, R<sub>2</sub> = Me



**Schéma 61. (a) Réaction de synthèse de ligands R-TAC. (b) Mécanisme réactionnel de l'obtention des triazacyclohexanes**

Ce mécanisme réactionnel explique la production de la base Schiff, cette dernière se polymérise pour donner des triazacyclohexanes substitués (**Schéma 61 b**).

#### IV.3.2 Analyse spectroscopique et vibratoire

##### Analyse par IR:

Les analyses ont été procédées au niveau du laboratoire de l'Université d'Oum El Bouaghi pour les autres composés évoqués dans ce travail. Les spectres infrarouges ont été enregistrés dans un interval de fréquences allant de 400 à 4000 cm<sup>-1</sup>, en utilisant le spectromètre

à transformée de Fourier de type Jasco 4700 et avec un spectromètre FT-IR série VERTEX. Les fréquences d'absorption ( $\nu$ ) sont exprimées en  $\text{cm}^{-1}$ .

Les vibrations observées dans la zone  $3020\text{-}3173.3 \text{ cm}^{-1}$  sont des vibrations d'étirement attribuées aux CH aromatiques des composés  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_6$ . Les bandes d'étirement  $\text{CH}_2$  aliphatique du composé  $R_1$ ,  $R_7$  et  $R_5$  sont observées dans la zone  $2912.9\text{-}2979.5 \text{ cm}^{-1}$ . Par ailleurs les bandes d'absorption observées dans la zone  $1512.9\text{-}1593.9 \text{ cm}^{-1}$  sont de  $\nu(\text{C}=\text{C})$  du système aromatique à six membres. Mais concernant les deux composés  $R_1$  et  $R_2$  sont observées à  $1604.5$  et  $1601.6 \text{ cm}^{-1}$  respectivement. Cependant les vibrations d'étirement CN (amine III) des composés sont observés dans la zone  $1341.2\text{-}1381.7 \text{ cm}^{-1}$ . La bande CN ph- $\text{NR}_2$  de  $R_7$  est observée à  $1287.3 \text{ cm}^{-1}$ .

### Analyse par RMN :

Les analyses ont été procédées au niveau du laboratoire CRAPC à Alger. Les spectres de RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés par "Spectromètre BRUKER AVANCE 500 MHz", "Spectromètre BRUKER AVANCE 400 MHz Nanobay" et "Spectromètre BRUKER DRX 300 MHz" dans  $\text{CDCl}_3$ . Les déplacements chimiques  $\delta$  sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme référence interne. Les spectres sont enregistrés dans le chloroforme deutéré  $\text{CDCl}_3$ . Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hertz (Hz) ; pour décrire la multiplicité des signaux, on a utilisé les abréviations suivantes : **s**: singulet; **d**: doublet; **t**: triplet; **q**: quadruplet ; **m**: multiplet. **Quin**: quintuplet, **sext**: Sextuplet; **sep** : Septuplet. Pour l'interprétation des spectres RMN proton des composés  $R_{19}$ ,  $R_{23}$ ,  $R_7$  et  $R_{26}$  et selon la comparaison des déplacements chimiques avec la table de déplacements chimiques, on trouve que :

Le spectre RMN proton de 1,3,5-triazacyclohexane symétrique **R3** montre 2 groupes de signaux spécifiques à 3 déplacements chimiques différents :

Un singulet à  $\delta$  **5,09** ppm avec une intégration de 6H , deux doublet à **6,95** et **7,2** avec une constante de couplage  $J=9.4 \text{ Hz}$  et deux autres doublet à **7,83** et **8,15** avec une constante de couplage  $J=9.4 \text{ Hz}$  .

La comparaison de ces déplacements avec les tables de déplacements chimiques permet d'attribuer le signal du singulet  $\delta$  **5,09** ppm avec l'intégration de 6 protons aux groupes  $\text{CH}_2$  du

cycle 1,3,5-triazacyclohexane, et les 4 doublets avec une constante de couplage  $J=9.4$  Hz, sont attribués aux protons aromatiques, les 2 doublets à  $\delta$  **6,95** et **7,2** ppm attribués aux protons aromatiques voisins à N, les 2 autres doublets  $\delta$  **7,83** et **8,15** ppm attribués aux protons aromatiques voisins à NO<sub>2</sub>.

Le spectre RMN <sup>13</sup>C de 1,3,5-triazacyclohexane symétrique **R3** montre une absorption du singulet des carbones de cycle triazacyclohexane à  $\delta$  **82,06** ppm et quatre absorptions des carbones aromatiques à  $\delta$  **114,62** ppm attribuées au carbone voisin à C-N et  $\delta$  **124,84** ppm attribué au carbone voisin à C-NO<sub>2</sub>,  $\delta$  **139,03** ppm attribuée au Carbone de C-NO<sub>2</sub> et  $\delta$  **150,46** ppm attribuée au Carbone de C-N.

Pour le spectre RMN H de 1,3,5-triazacyclohexane symétrique **R4** les substituants aromatiques sont méta substitués par le groupement nitro leurs protons aromatiques resonnent dans l'intervalle [**6,78-7,91**] ppm, et les protons de groupes CH<sub>2</sub> de cycle 1,3,5-triazacyclohexane *donnent lieu aux signaux singuliers* à **5,28** ppm qui sont confirmés par des corrélations détectées sur le spectre HSQC

Le spectre RMN <sup>13</sup>C de 1,3,5-triazacyclohexane symétrique **R23** montre une absorption singulet des carbones de cycle triazacyclohexane à  $\delta$  **81,89** ppm et six absorptions des carbones aromatiques, une à  $\delta$  **109,56** ppm attribuée au carbone *ortho* voisin à C-NO<sub>2</sub> du cycle aromatique, la deuxième absorption à  $\delta$  **113,27** ppm attribuée au carbone *para* du cycle aromatique, la troisième à  $\delta$  **121,47** ppm attribuée au second carbone *ortho* du cycle aromatique, la quatrième à  $\delta$  **129,37** ppm attribuée au second carbone *meta* du cycle aromatique, la cinquième à  $\delta$  **145,57** ppm attribuée au carbone aromatique C-NO<sub>2</sub> et la dernière à  $\delta$  **148,25** ppm attribuée au carbone aromatique C-N.

Le spectre RMN proton de 1,3,5-triazacyclohexane symétrique **R2** montre 2 groupes de signaux spécifiques à 3 déplacements chimiques différents : deux singulets à  $\delta$  **3,42** ppm avec intégration de 6 protons attribués aux groupes CH<sub>2</sub> de cycle 1,3,5-triazacyclohexane,  $\delta$  **3,49** ppm de 6 protons attribué aux groupes CH<sub>2</sub> de deux benzyle, et un multiplet dans l'intervalle [**7,16-7,31**] ppm pour les protons aromatiques.

Le spectre RMN <sup>13</sup>C du composé **R7** montre six signaux, deux signaux des carbones aliphatiques. Le pic  $\delta$  **57,06** ppm est attribué au carbone du cycle triazacyclohexane, le pic  $\delta$  **73,79** ppm est attribué aux carbones benzyliques, les déplacements chimiques de carbones aromatiques : à  $\delta$  **127,00** ppm est attribué au carbone *para* du cycle aromatique, à  $\delta$  **128,22** ppm est attribué au

carbone *ortho* du cycle aromatique, à  $\delta$  128,38 ppm est attribué au carbone *meta* du cycle aromatique et enfin à  $\delta$  138,47 ppm est attribué au carbones aromatique lié à CH<sub>2</sub>.

#### Analyse par UV-visible :

Les spectres ultraviolet ont été enregistrés dans un domaine de longueur d'ondes allant de 200 nm -1100 nm, en utilisant le spectrophotomètre UV-visible Shimadzu. Les échantillons examinés sont dilués dans le DMSO. Les longueurs d'ondes ( $\lambda$  sont exprimées en nm).

L'absorption de photons s'est traduite par des transitions d'électrons engagés dans les orbitales moléculaires (qui sont les électrons des liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  ainsi que les non liants n) de l'état fondamental et les niveaux non occupés des états excités ( qui sont  $\sigma^*$  et  $\pi^*$ ). Chaque transition a été caractérisée par sa longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  et par son coefficient d'absorption molaire:  $\epsilon_{\max}$  à cette longueur d'onde.

Dans le spectre d'absorption électronique de R3 dans le DMSO, il existe une seule bande principale qui est localisé à 299,50 nm et qui est attribuée à la transition électronique  $n \rightarrow \pi^*$  des paires isolées des trois atomes d'azote du système 1,3,5-triaza.

Concernant le spectre d'absorption électronique de R3 dans le DMSO, il existe trois bandes principales. Les deux bandes d'absorption sont localisé à 231 nm et 252 nm attribuées à la transition électronique  $\pi \rightarrow \pi^*$  des cycles aromatiques par ailleurs la troisième bande à 386 nm est affectée aux transition  $n \rightarrow \pi^*$  des paires isolées des trois atomes d'azote du système 1,3,5-triaza.

---

## **II . SYNTHÈSE DES BASES DE SCHIFF ET LEURS COMPLEXES**

---

#### IV.4 SYNTHESSES DES LIGANDS base de Schiff et leurs complexes métalliques

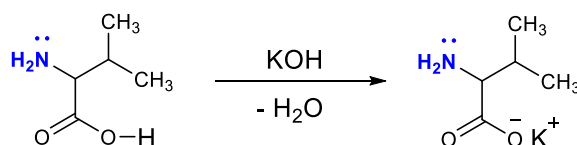
La présence du groupe donneur d'électrons dans ces base schiff, qui est le groupe azoté, donne une grande importance à ces ligands La capacité de coordination des donneurs du groupe de base de schiff peut dépendre des substituants sur le carbone adjacent et de l'ensemble des autres sites de liaisons disponibles ce qui explique que notre premier complexe dont il a comme base de schiff P1 représente un site de coordination avec un métal qui est le cuivre d'où on a obtenu le complexe P1 Cu et avec le même principe pour la deuxième base de schiff P2 employé et son complexe représenté par le métal qui est le zinc P2Zn

Les bases de schiff tridentées sont un groupe vital de ligands qui possèdent de nombreux atomes donneurs, ce qui les amène généralement à former des complexes métalliques en forme de chélate carré-plan avec des liaisons N,O,O'. Ils peuvent également agir en tant que ligands de pontage par coordination de l'azote imino et de l'oxygène déprotoné. La formation de complexes polymères résulte de ces deux centres donneurs alternatifs (N et O), qui ont une forte affinité pour les ions métalliques et ne peuvent pas se coordonner simultanément au même ion métallique.

##### IV.4.1 SYNTHESSES DES LIGANDS BASE DE SHIFF

###### IV.4.1.1 Mécanisme réactionnel:

###### Protection de la fonction acide



###### Condensation

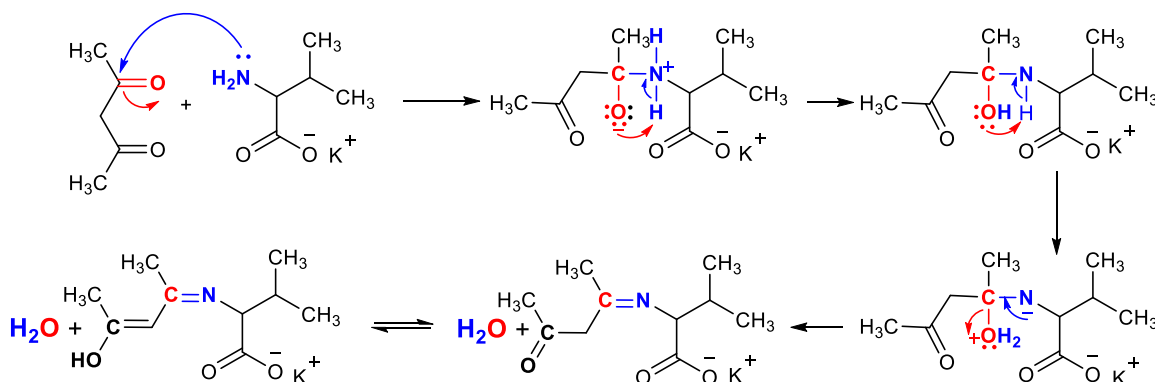


Figure 33 : Mécanisme d'obtention d'une base de Schiff tridentate O,N,O

## IV.4.2 SYNTHESSES DES COMPLEXES METALLIQUES

### Caractérisation: analyses spectroscopiques

Nous avons pu caractériser les produits obtenus par IR et RMN. On ce qui suit les spectres IR et RMN, avec leurs interprétations, de chaqu'un des ligands P1 et P2 ainsi que leurs complexes P1 Cu et P2 Zn

#### IV.4.2.1 La caractérisation par IR

Les spectres infrarouges (FT-IR) ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre Nexus-Nicolet dans la plage de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Pour cette mesure, 120 balayages ont été effectués avec environ 120  $\mu\text{g}$  du composé, qui a été préalablement raclé. L'échantillon a ensuite été comprimé avec du potassium bromure (KBr) à une pression de 150 MPa pour obtenir un échantillon épais de 225 à 250  $\mu\text{m}$ .

##### IV.4.2.1.1 Spectre IR du ligand P1

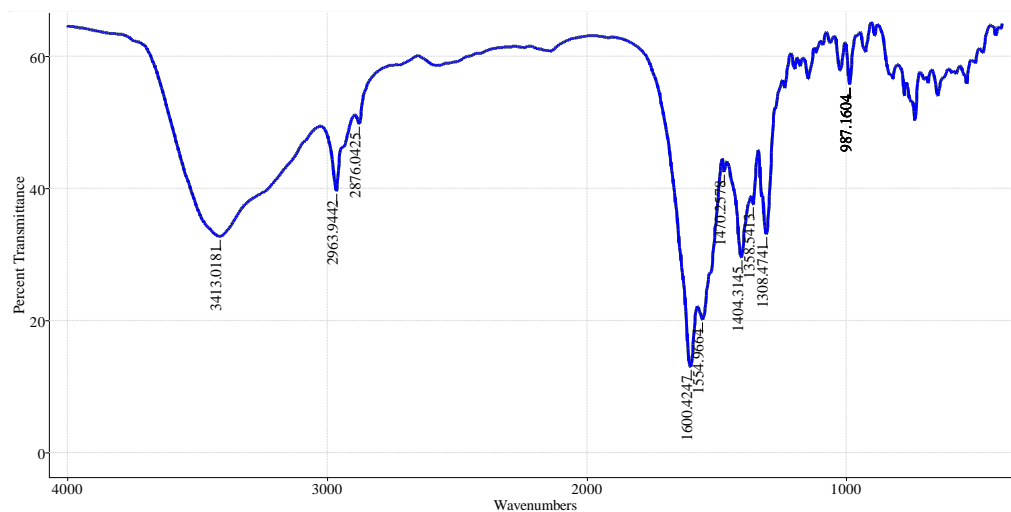


Figure 34: Spectre IR du ligand P1

##### IV.4.2.1.2 Interprétation du spectre IR

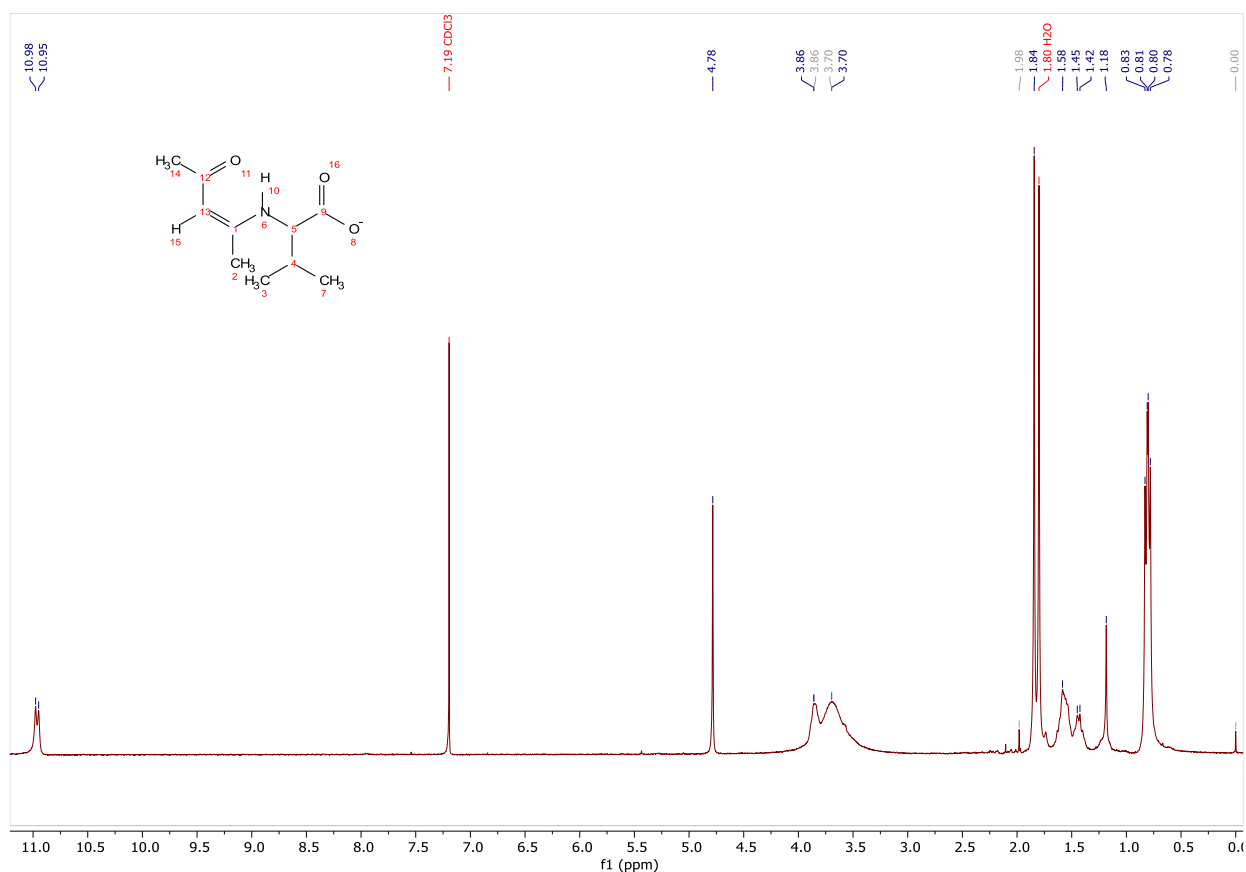
Le spectre (fig 34) présente deux bandes de vibration d'allongement principales caractéristiques du groupe carboxyle  $\text{OCO}^-$ , une bande  $\nu_s(\text{C=O})$  très intense autour de  $1555 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'étirement asymétrique, et une bande  $\nu_s(\text{C=O})$  d'intensité élevée autour de  $1404 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'étirement symétrique

Les pics des vibrations d'étirement  $\nu(\text{C-H})$  caractéristiques du substituant méthyle étaient respectivement centrés à  $2964$  et  $2876 \text{ cm}^{-1}$ , tandis que les pics liés à la vibration d'étirement asymétrique  $\delta_s(\text{CH}_3)$  étaient à  $1470 \text{ cm}^{-1}$  et la vibration d'étirement symétrique  $\delta_s(\text{CH}_3)$  à environ  $1378 \text{ cm}^{-1}$ , qui est entièrement recouverte par la bande  $\nu_s(\text{C=O})$ .

Deux bandes de vibration caractéristiques de la liaison N-H, une large bande  $\nu(\text{N-H})$  autour de  $3413\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'allongement, et une bande  $\delta(\text{C-N})$  d'intensité élevée autour de  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de déformation. La vibration de déformation  $\delta_{\text{as}}(\text{C=C})$  trans de la double liaison C=C hors du plan (balancement, rocking) (trans) se trouvait à  $987\text{ cm}^{-1}$ . La caractérisation par RMN

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre Bruker de 300 MHz dans du chloroforme  $\text{CDCl}_3$ . Les déplacements chimiques ont été rapportés au tétraméthylsilane en utilisant les signaux résiduels du solvant. De plus, les analyses élémentaires du composé (hydrogène, carbone, azote, oxygène et potassium) ont été déterminées à l'aide d'un analyseur Carlo-ERBA, modèle EA 1108.

#### IV.4.2.1.3 Le spectre RMN $^1\text{H}$ du ligand P1



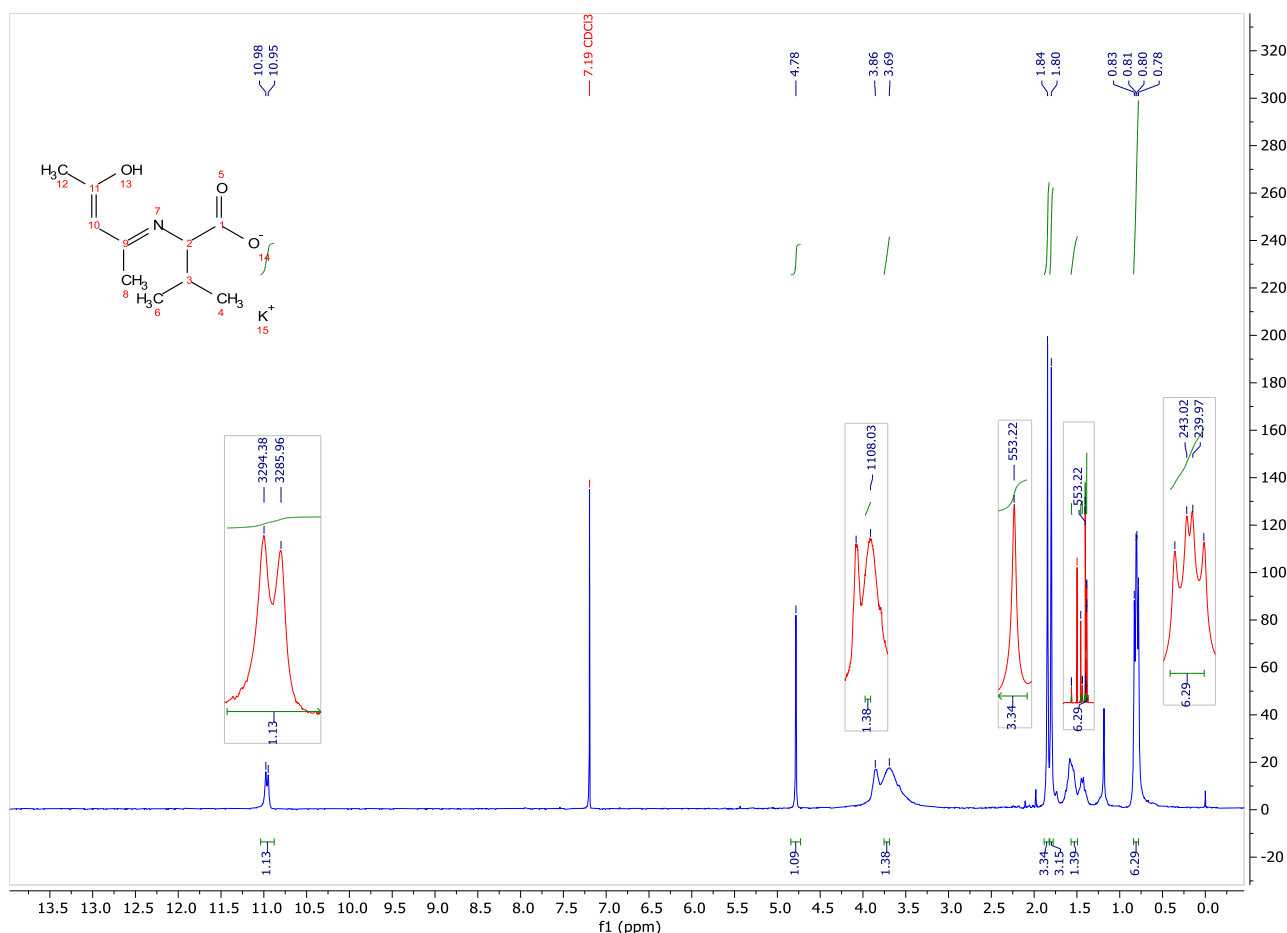


Figure 35: Spectre RMN H<sup>1</sup> du ligand P1 en CDCl<sub>3</sub>.

#### IV.4.2.1.3.1 Interprétation du spectre RMN H<sup>1</sup>

Le spectre RMN H<sub>1</sub> de p1 (Figure 35) montre deux doublets à 0,79 ppm et 0,82 ppm avec un couplage  $J = 6,0$  Hz qui correspond aux six protons des deux groupes méthyle de l'isopropyle, un singulet à 1,18 ppm qui correspond aux trois protons méthyle de l'éthylène, un multiplet à 1,39 - 1,63 ppm approprié pour le proton C-H de l'isopropyle de la valine, un deuxième singulet à 1,84 ppm qui correspond aux trois protons du groupe méthyle carbonyle, un doublet à 3,52 - 3,91 ppm attribué au proton sur le carbone en position  $\alpha$  de la fonction carboxyle, un autre singulet bien positionné à 4,78 ppm qui correspond au proton de l'alcène, et un doublet à 10,96 ppm attribué au proton N-H de la fonction amine secondaire.

#### IV.4.2.1.4 Spectre RMN C<sup>13</sup> du ligand P1

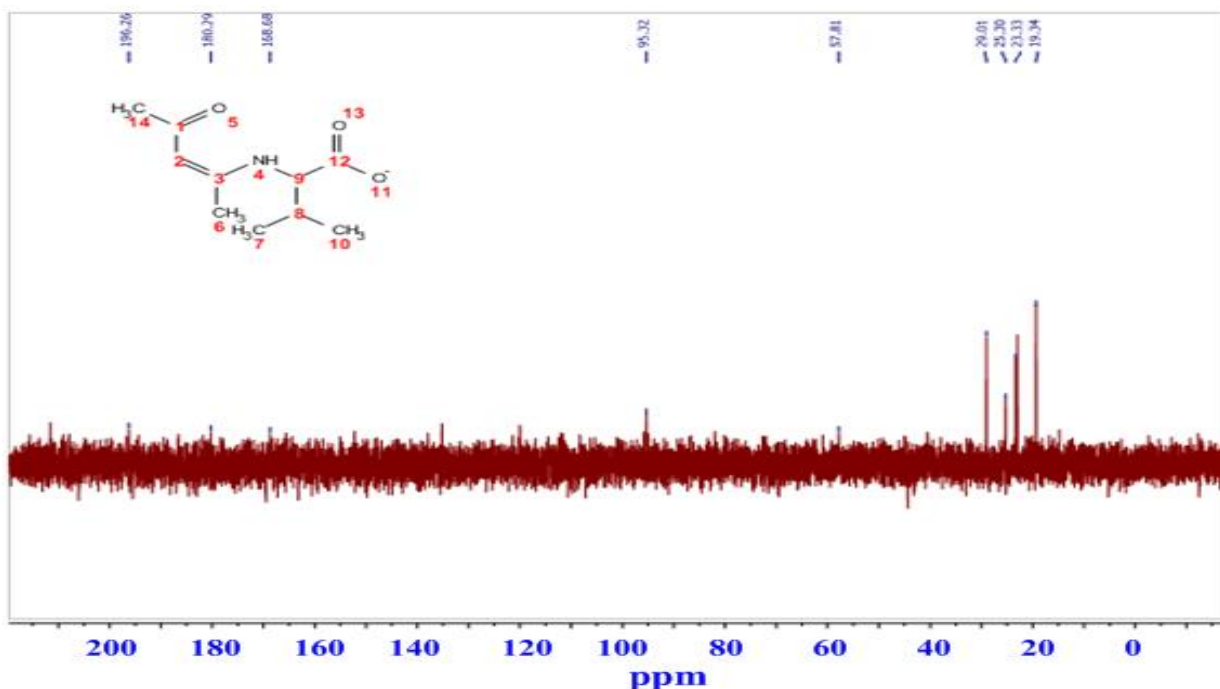


Figure 36: Spectre RMN C<sup>13</sup> du ligand P1 en CDCl<sub>3</sub>.

##### IV.4.2.1.4.1 Interprétation du spectre RMN C<sup>13</sup>

Le spectre RMN C<sup>13</sup> du ligand P1 (fig 36) montre deux signaux de singulet provenant des carbones carbonyle, deux signaux de singulet provenant des carbones de l'éthylène ; le pic à  $\delta$  19.34 ppm attribué aux deux carbones méthyle de l'isopropyle, le pic à  $\delta$  23.33 ppm attribué au carbone méthyle substituant un carbone éthylène, le pic à  $\delta$  25.30 ppm attribué au carbone méthyle substituant un carbone carbonyle, le pic à  $\delta$  29.01 ppm attribué au carbone tertiaire de l'isopropyle, le pic à  $\delta$  57.81 ppm attribué au carbone substitué par un groupe carboxyle, le pic à  $\delta$  95.32 ppm attribué au carbone éthylène mono-substitué, le pic à  $\delta$  168.68 ppm attribué au second carbone éthylène di-substitué, le pic à  $\delta$  180.29 ppm attribué au carbone du groupe carboxylique, le pic à  $\delta$  196.26 ppm attribué au carbone carbonyle.

#### IV.5 Synthèse du complexe P1Cu

La réaction de synthèse :

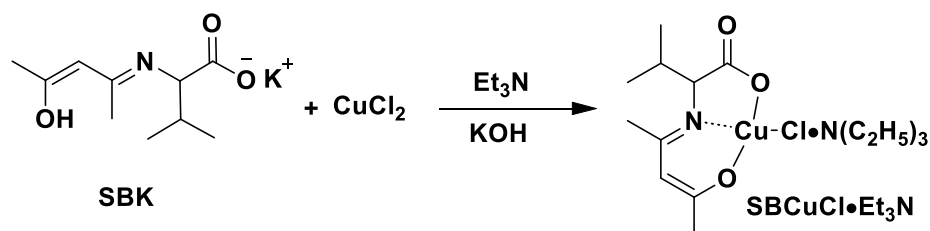


Figure 37: Procédure de la synthèse du complexe P1Cu.

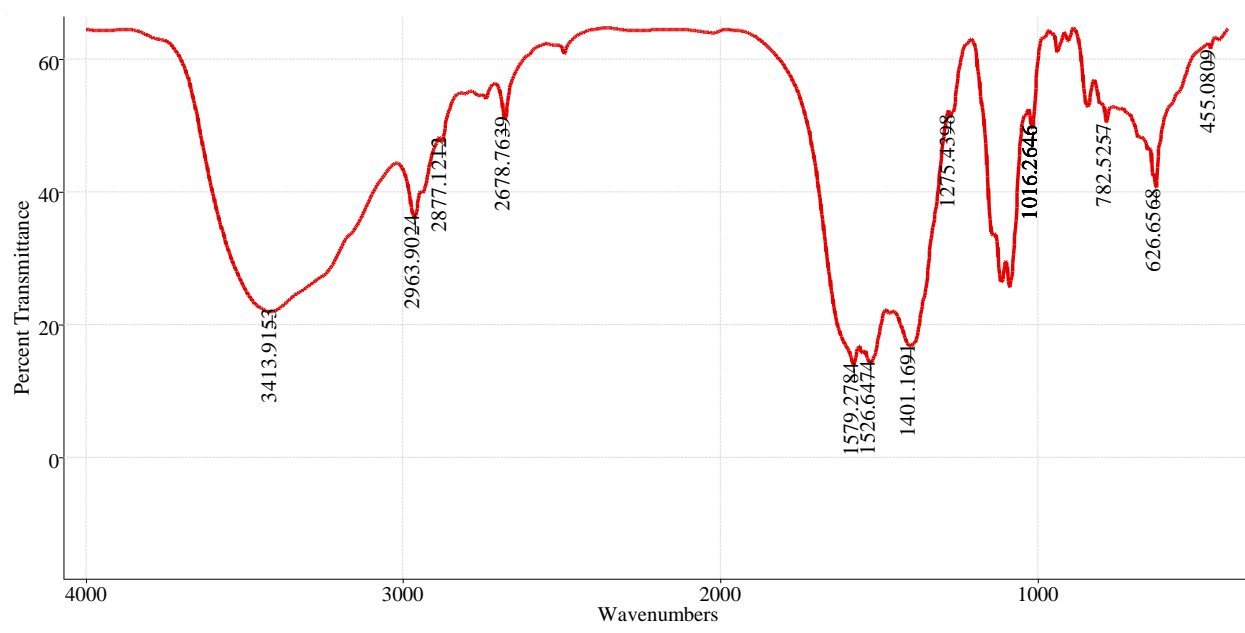
**Caractéristiques physico-chimiques et spectroscopiques :**

**FT-IR (KBr;  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ):** 456  $\nu$  (Cu-O); 627  $\nu$ (Cu-N) ; 736  $\nu$  (N-H) ; 1016  $\delta$ (C-N); 1276  $\nu$ (C=N); 1308  $\nu$ (N-H); 1401  $\nu_s$ (COO<sup>-</sup>); 1527  $\nu_s$ (COO<sup>-</sup>) ; 1580  $\nu_s$ (C-N).

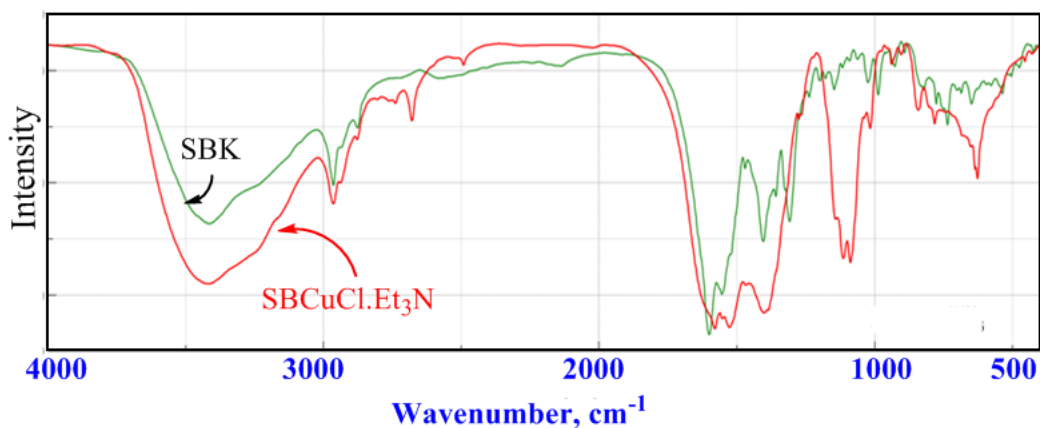
**Analyses spectroscopiques**

**IV.5.1.1 La caractérisation par FTIR**

Dans le spectre FTIR de P1Cu (fig 38), nous avons observé le déplacement ou la disparition de certaines bandes du ligand P1. La coordination de l'ion métallique avec le ligand conduit à l'apparition de nouvelles bandes.



**Figure 38: Spectre IR du complexe P1Cu.**



**Figure 39: Spectre IR du ligand P1et du complexe P1Cu**

Dans le spectre IR ( Figure 39), la disparition de bandes de vibration de liaison N-H (1308 et 736  $\text{cm}^{-1}$ ) indique la déprotonation après complexation. Le spectre du complexe a également présenté les fréquences  $\nu_s$  ( $\text{COO}^-$ ) et  $\nu_{as}$  ( $\text{COO}^-$ ) à 1527  $\text{cm}^{-1}$  et 1401  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement, décalées légèrement ( de 28 et 3  $\text{cm}^{-1}$  respectivement). Les pics correspondant aux vibrations (C-N), (C-O) et (C=N) ont été observés à 1580, 1276 et 1016  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement, et enfin deux bandes d'absorption ont été observées autour de 456  $\text{cm}^{-1}$  et 627  $\text{cm}^{-1}$  qui caractérisent la liaison métal-oxygène et métal-azote, respectivement. Cela indique clairement la coordinance du ligand avec le cuivre(II)

### Etude cristallographique

La collecte de données a été réalisée à une température ambiante sur un diffractomètre à géométrie kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, en utilisant le rayonnement  $K\alpha$  du Mo ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) dans une plage angulaire avec  $\theta$  variant de 3,7° à 29,5° sur un monocristal de dimensions 0,25 x 0,1 x 0,05 mm. La détermination initiale de la maille cristalline a été réalisée sur les dix premières images, sur les 5664 réflexions enregistrées dans le domaine (h: -9  $\rightarrow$  5, k: -15  $\rightarrow$  9, l: -19  $\rightarrow$  30), dont 2792 avec  $I > 2\sigma(I)$  ont été utilisées pour la résolution structurale.

Les mesures aux rayons X ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un Nonius-Kappa-CCD utilisant le rayonnement MoKa ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) avec des balayages  $2\theta$ . Les méthodes directes ont été utilisées pour résoudre les structures et les raffinées avec la matrice complète en utilisant la méthode des moindres carrés en utilisant 2792 réflexions avec  $I > 2\sigma$ , où I a été mesuré pour  $\theta$  dans la plage de 3,7 à 29,4°. Aucune correction supplémentaire pour l'absorption n'a été appliquée aux résultats mesurés.

La structure a été déterminée après le traitement de toutes les données de diffraction à l'aide du logiciel de cristallographie WinGX, puis en utilisant le programme Sir 2004 pour déterminer le modèle structural. Les positions des atomes Cu, C, N, O et Cl ont été trouvées en premier lieu. Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir de cartes de différences de Fourier ou placés théoriquement lors du raffinement de la structure, en prenant en compte l'agitation thermique anisotrope de tous les atomes non hydrogène par la méthode des moindres carrés en utilisant SHELXL.97. Après plusieurs cycles de raffinement jusqu'à convergence, nous avons obtenu des facteurs de fiabilité  $R = 5,62\%$  et  $R_w = 8,46\%$  avec une estimation de la variance de 1,089 (proche de 1), ce qui indique une bonne qualité du cristal.

#### IV.5.1.2 La description de la structure cristalline

Les paramètres de collecte de données, de raffinement de la structure et les données cristallographiques pour les complexes sont indiqués dans le tableau 1.

Le complexe hybride P1Cu a été cristallisé dans le système orthorhombique selon le groupe non centrosymétrique  $P2_12_12_1$ . L'unité asymétrique était composée d'un atome de cuivre, d'un ligand L-Valine-acétylacétone, d'un ion chlore coordonné au cuivre, et une molécule de triéthylamine non coordonnée au centre métallique.

**Tableau 1 :Données Cristallographiques et conditions d'enregistrement pour le complexe P1 Cu**

<p><b>Données Cristallographiques</b></p> <p>Cu C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl</p> <p>Mr = 397.4</p> <p>orthorhombique</p> <p>P2<sub>1</sub></p> <p>a = 7.5532 (10) Å</p> <p>b = 11.8755 (14) Å</p> <p>c = 22.0594 (2) Å</p> <p>β = 90°</p> <p>V = 1978.68 (4) Å<sup>3</sup></p>	<p>Z = 4</p> <p>Dx = 1.33 g m<sup>-3</sup></p> <p>radiation Kα du Mo λ = 0.71073 Å</p> <p>Maille à partir de 13563 réflexions</p> <p>μ = 1.253 mm<sup>-1</sup></p> <p>T = 293 K</p> <p>prismatique, bleu-vert</p> <p>0,25 x 0,1 x 0.05 mm</p>
<p><b>Condition d'enregistrement</b></p> <p>Diffractomètre KappaCCD</p> <p>F(000) = 839.8</p> <p>4098 réflexions mesurées</p> <p>2792 réflexions indépendantes</p> <p>2792 réflexions I &gt; 2σ(I)</p>	<p>R<sub>int</sub> = 0.0285</p> <p>θ = 3,7° à 29,5°</p> <p>h = -9 → 5</p> <p>k = -15 → 9</p> <p>l = -19 → 30</p>
<p><b>Affinement</b></p> <p>Affinement en F<sup>2</sup></p> <p>R = 0.0562</p> <p>ωR = 0.0846</p> <p>S = 1.08</p> <p>204 paramètres</p>	<p>(Δ/σ)<sub>max</sub> = 0.20 eÅ<sup>-3</sup></p> <p>Δρ<sub>max</sub> = 0.731 eÅ<sup>-3</sup></p> <p>Δρ<sub>min</sub> = -0.932 eÅ<sup>-3</sup></p>

Le cuivre se trouvait dans un environnement légèrement déformé de type plan carré de coordination CuO<sub>2</sub>NCl, formé par les deux atomes d'oxygène et l'atome d'azote du fragment P1 ainsi que l'ion chlorure. Les longueurs de liaison et les angles des liaisons métal-ligand (tableau 2) montrent que le cuivre était décalé du centre du plan carré de (0.022Å°).

**Tableau 2 : Environnement du centre métallique longueurs (Å°) et angle (°) dans le complexe P1Cu.**

Longueurs des liaisons		Angles des liaisons	
Cu1-Cl	2.2314(17)	Cl-Cu1-O1	92.44(15)
Cu1 -O1	1.879(5)	Cl-Cu1-O2	90.76(14)
Cu1-O2	1.915(5)	Cl-Cu1-N1	167.38(15)
Cu1-N1	1.931(5)	O1-Cu1-O2	165.9(2)
		O1-Cu1-N1	95.8(2)
		O2-Cu1-N1	83.56(19)

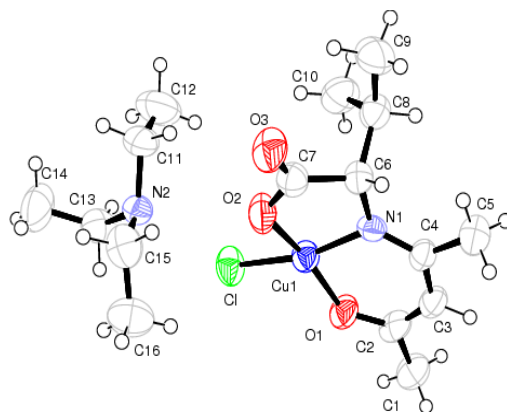
Le cuivre complexé avec la base de schiff et la molécule de triéthylamine sont reliés l'un à l'autre par deux liaisons hydrogène de type C-H...O (tableau 3)

**Tableau 3 : La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °).**

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
C9 -- H9B... O3	0.9600	2.5400	3.098(11)	117.00
C13 -- H13A... O3(i)	0.9700	2.3500	150.00	150.00

Code de symétrie (i) 2-x,-1/2+y,1/2-z

Le schéma de ce complexe tridimensionnel représenté dans la figure 40 révèle la densité du système étudié.



**Figure 40: Vu orthep de l'unité asymétrique du complexe P1Cu**

Le cuivre complexé avec la base de schiff et la molécule de triéthylamine, est relié par deux liaisons hydrogène de type C-H...O. L'empilement de ce complexe, suivant l'axe c, met en évidence la densité de ce système. [figure 41].

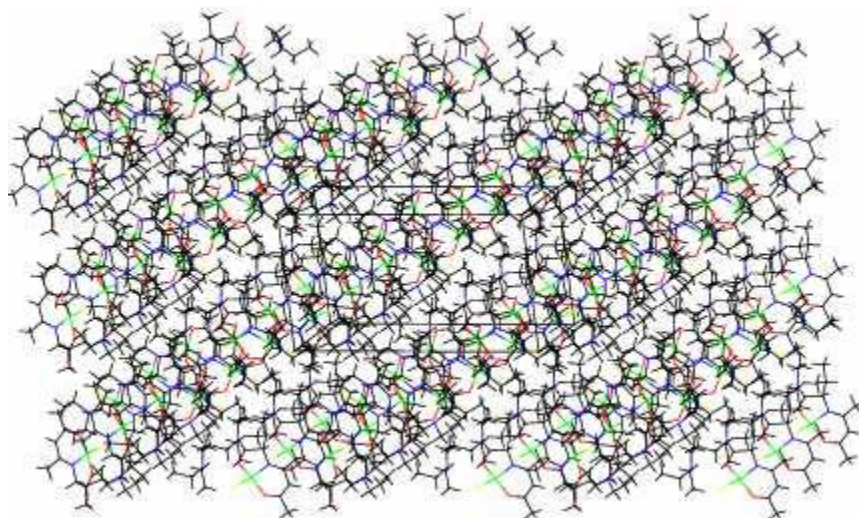


Figure 41 : Vue de l'empilement du complexe [P1Cu] suivant l'axe c.

#### Analyse de la surface hirshfield

La surface Hirshfeld cartographiée avec  $d_{norm}$  décrit les interactions entre P1Cu et les autres molécules adjacentes, comme illustré dans la figure 42a. Les deux grandes tâches rouges indiquent la présence de contacts O...H/H...O qui pourraient être associés à O3...HC13/C13H...O3, les interactions réciproques de liaisons hydrogène. La troisième tâche rouge dans la zone représente l'interaction de liaison hydrogène C6H...HC11-C1.

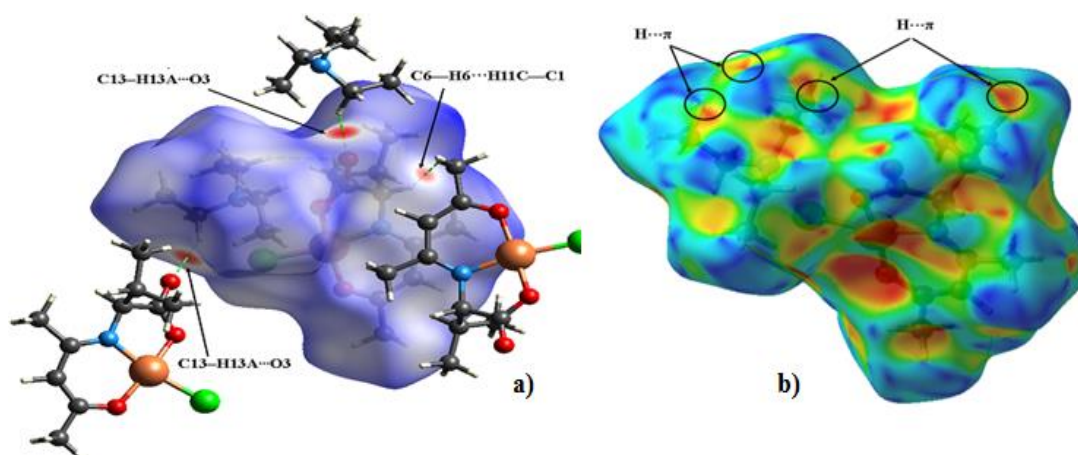


Figure 42: Vue de a) la  $d_{norm}$  cartographiée sur la surface Hirshfeld et b) HS mettant en évidence la présence d'un empilement H... $\pi$  cartographié avec l'indice de forme du complexe P1Cu.

De plus, sur la surface Hirshfeld cartographiée avec l'indice de forme, les régions en forme de triangles rouges et bleus (Figure 42b) indiquent la présence d'interactions  $\text{CH} \cdots \pi$  faibles dans l'ensemble cristallin.

Les pics observés dans les graphiques d'empreintes digitales<sup>122</sup> représentés dans la Figure (43) révèlent la prédominance des interactions  $\text{H} \cdots \text{H}$  (69,9 %),  $\text{H} \cdots \text{O}/\text{O} \cdots \text{H}$  (12,8 %) et  $\text{Cl} \cdots \text{H}/\text{H} \cdots \text{Cl}$  (9,1 %) dans la structure cristalline du complexe (Figure 44 ).

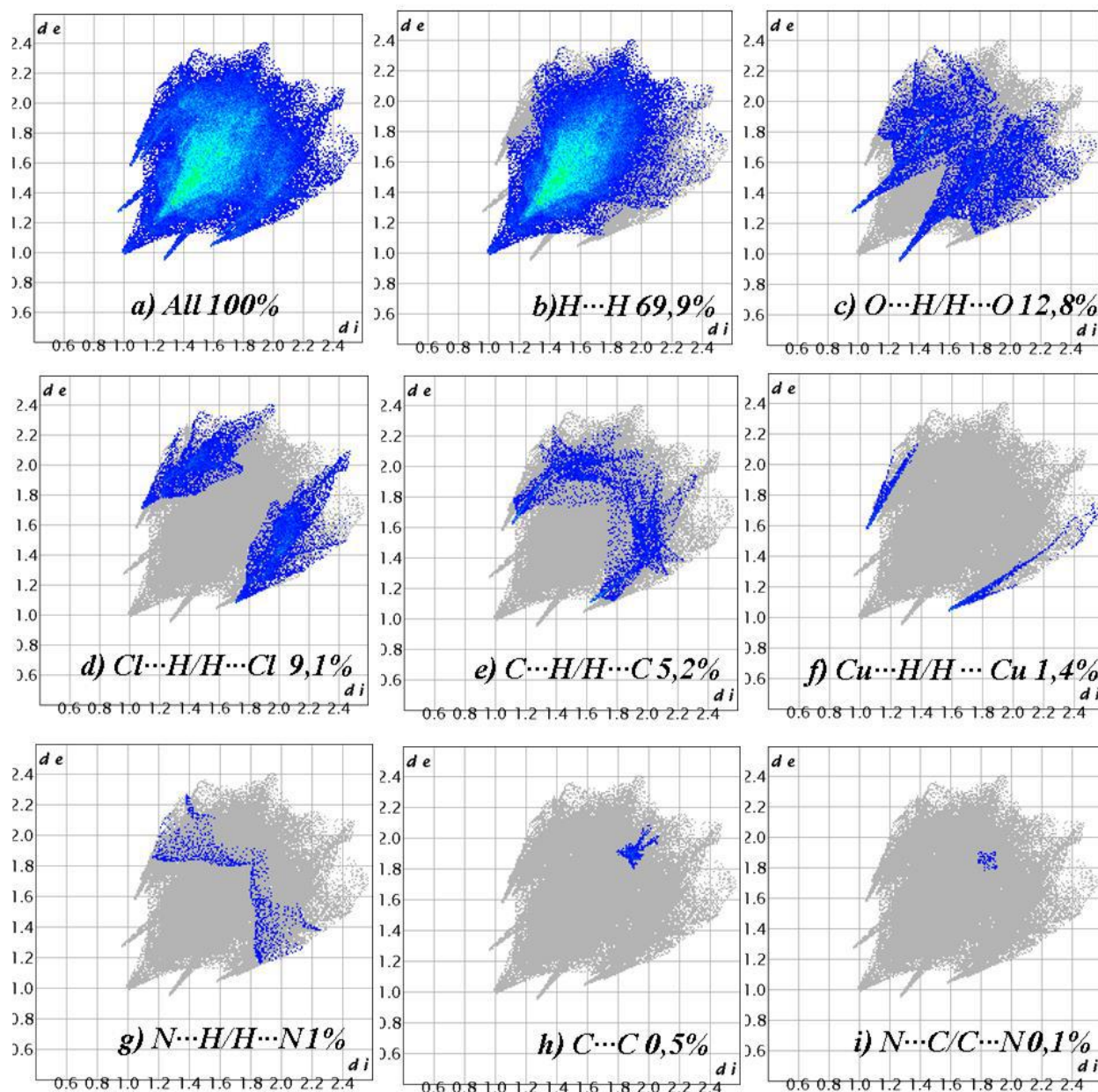


Figure 43. empreinte digitale-2D globale et décomposée illustrant les ratios de contribution relatifs des contacts dans le complexe P1Cu

De plus, il y a de petites contributions telles que C...H/H...C (5,2 %), Cu...H/H...Cu (1,4 %), N...H/H...N (1 %), C...C (0,5 %) et N...C/C...N(0.1%).

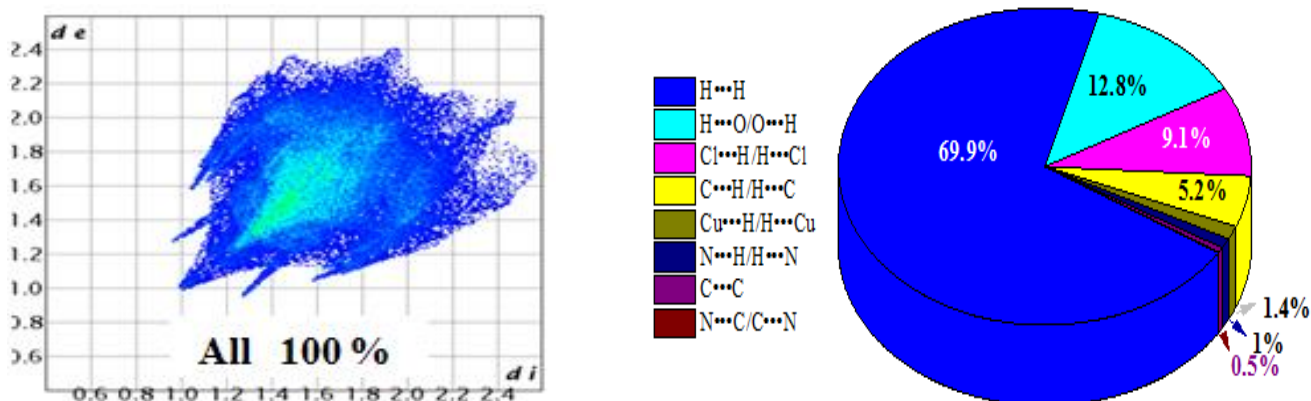


Figure 44: les contributions en pourcentage des différents contacts moléculaires dans la structure du complexe P1Cu

### Le comportement électrochimique:

Les caractéristiques électrochimiques du complexe de cuivre et du ligand correspondant ont été étudiées à une concentration de solution de 3,3 mM à 20°C dans un solvant de N,N-diméthylformamide (DMF) contenant 0,1 M de perchlorate de tétra-n-butylammonium (TBAP) en tant qu'électrolyte de support.

Le contrôle du potentiel a été assuré par un potentiostat-galvanostat Tacussel PJT piloté par Pilovit-Num. L'électrode de travail était une électrode en carbone vitreux en forme de disque (GC) de 3 mm de diamètre. Le potentiel a été mesuré par rapport à une électrode à calomel saturée (SCE) et l'électrode auxiliaire était un fil de platine. Les solutions ont été désaérées avec du dioxyde de carbone pendant 10 minutes avant chaque mesure. Le standard interne ferrocène/ferrocénium (Fc/Fc+) avec des potentiels de demi-vague  $E_{1/2} = 472$  et  $476$  mV/SCE sur GC a été utilisé comme référence.

Les voltammogrammes cycliques du ligand dans la Figure 45a ont montré un pic d'oxydation quasi réversible à  $E_{pa1} = 1179$  mV/SCE et un pic de réduction à  $E_{pc} = -1730$  mV/SCE, tous deux attribués à la réduction du groupe énolique<sup>123</sup>. Il est difficile d'interpréter le pic d'oxydation irréversible à  $E_{pa2} = 812$  mV/SCE sans ambiguïté, probablement en raison de l'oxydation du groupe éthylamine.

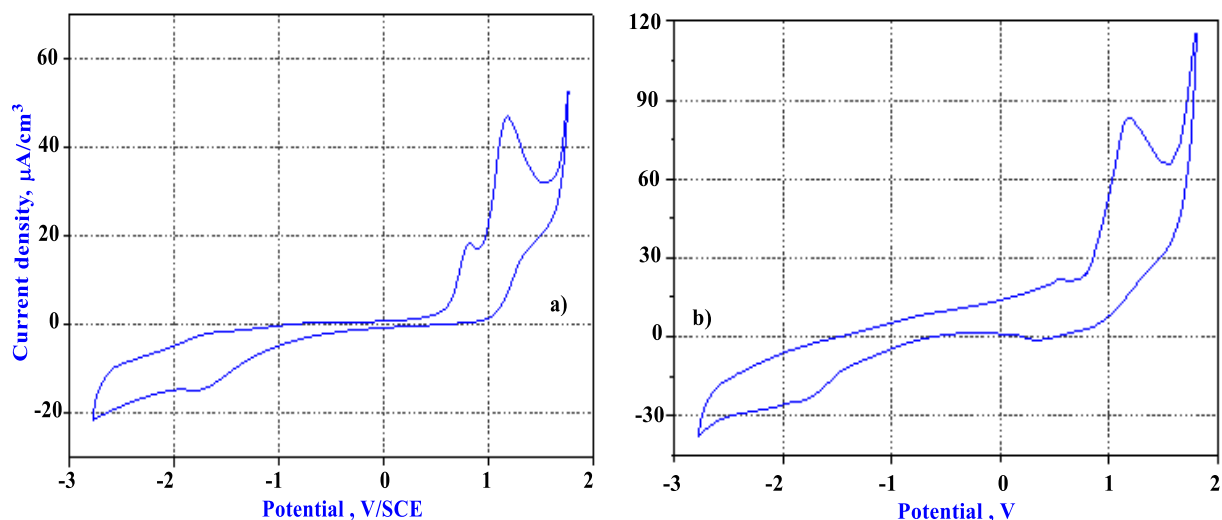
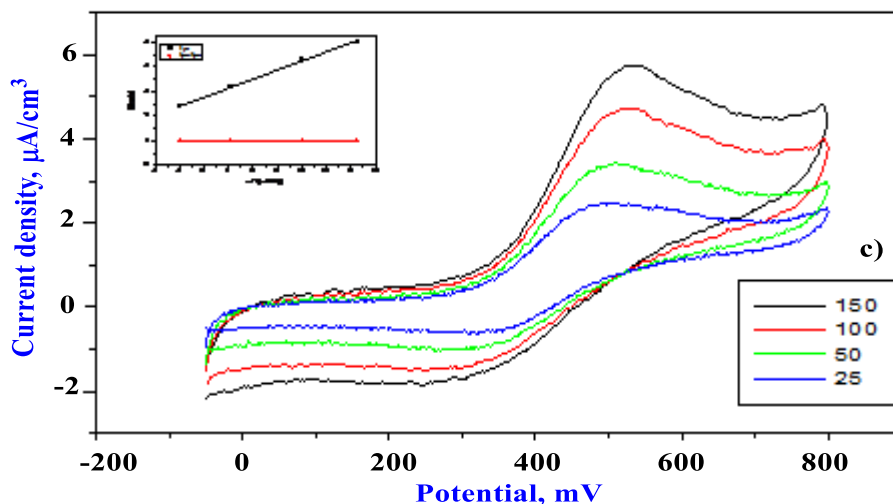


Figure 45: Voltammogrammes cycliques de a) le ligand et b) le complexe P1Cu à 3,3 mM dans une solution de 0,1 M de TBAP/DMF sur une électrode en carbone vitreux à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Le complexe P1Cu dans le DMF a affiché (Figure 45b) un pic d'oxydation quasi réversible centré sur le ligand à  $E_{pa} = 1180$  mV/SCE et un pic de réduction à  $E_{pc} = -1750$  mV/SCE dans son voltammogramme cyclique (Figure 45). En raison de la coordination de l'azote au métal, la complexation est devenue plus stable, entraînant la disparition du pic d'oxydation irréversible du ligand libre à  $E_{pc} = 812$  mV/SCE<sup>124</sup>. La paire Cu(II)-Cu(I) est responsable du pic de réduction irréversible d'un électron à  $E_{pc} = 330$  mV/SCE. Étant donné que le processus de réduction est irréversible, la forme réduite Cu(I) est plus stable que Cu(II).

La réponse en voltammétrie cyclique du complexe P1Cu dans 0,1M TBAP/DMF à différentes vitesses de balayage (25, 50, 100 et mV/s) est présentée dans la Figure 46. Le courant de pic cathodique, ( $i_{pc}$ ), variait linéairement avec la racine carrée des vitesses de balayage examinées, indiquant un processus redox contrôlé par la diffusion.



**Figure 46:** Réponse en voltammétrie cyclique du complexe P1Cu à 3.3 mM dans une solution de 0.1 M de TBAP/DMF sur une électrode en carbone vitreux à des vitesses de balayage variées (25, 50, 100 et 150 mV/s).

### Modélisation

Les calculs de modélisation moléculaire ont été réalisés à l'aide du logiciel GAUSSIAN 09 (30) au niveau DFT avec l'ensemble de base 6-311++g(d,p). Les fonctionnelles d'échange utilisées ont été M06-2X, B3LYP-CAM et CAM-B3LYP-D3BJ (33). Les structures optimisées ont été vérifiées en tant que minima sur les surfaces d'énergie potentielle par des calculs de fréquence. Les orbitales moléculaires les plus élevées occupées (HOMO), les orbitales moléculaires les plus basses non occupées (LUMO) et les structures moléculaires optimisées ont été visualisées avec GaussView(34).

#### IV.5.1.3 Performance des fonctionnels d'échange sélectionnés dans la prédiction des longueurs de liaison

Les structures initiales des molécules du ligand et du complexe de cuivre(II) ont été optimisées au niveau DFT/6-311++g(d,p) à l'aide de trois fonctionnels d'échange sélectionnés: M06-2X, B3LYP-CAM et CAM-B3LYPD3BJ en raison de leurs succès remarquables dans la prédiction de diverses propriétés chimiques <sup>125-133</sup>. En particulier, le troisième fonctionnel se caractérise par la présence du terme de correction de dispersion de Grimme, D3BJ(D3 avec l'amortissement de Becke-johnson), qui a offert une description précise des interactions non covalentes, en particulier les interactions faibles telles que les liaisons hydrogène et les interactions de Van der Waals <sup>134-137</sup>.

Les structures optimisées du ligand et du complexe sont présentées dans les figure 47 et 48, respectivement.

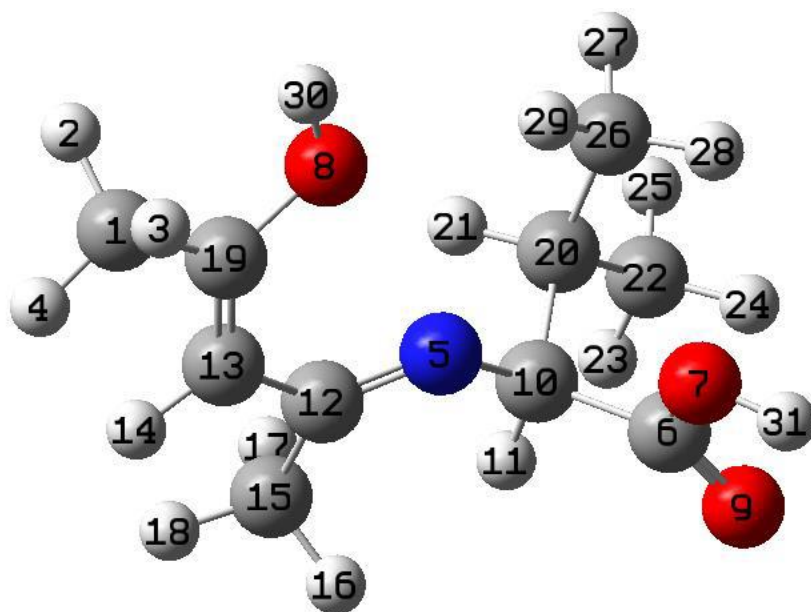


Figure 47. la structure optimisée du ligand au niveau CAM-B3LYPD3BJ 6-31+(d,p) avec étiquettes et numérotation atomique

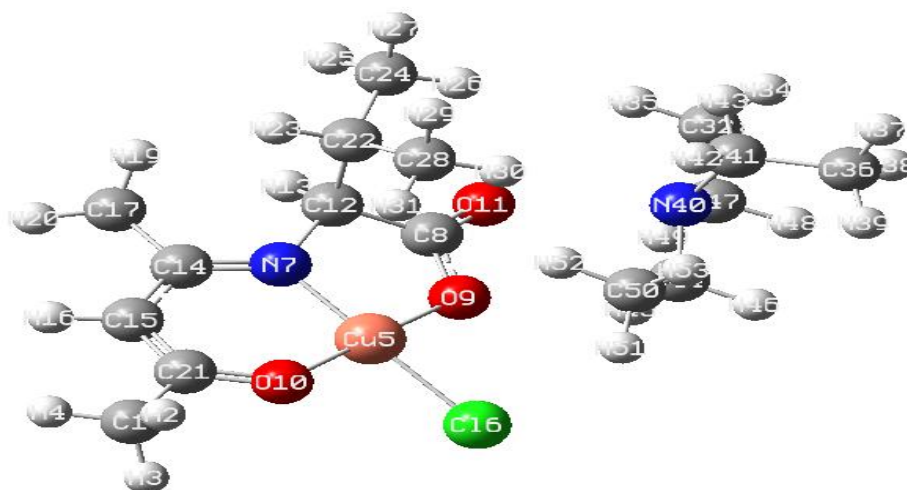


Figure 48: La structure optimisée du complexe de cuivre au niveau CAM-B3LYPD3BJ/6-311+(d,p) avec des étiquettes et une numérotation atomique.

Les valeurs prédites des longueurs de liaison ont été comparées aux données expérimentales de diffraction des rayons X (tableau 4).

Tableau 4 : Longueurs de liaisons expérimentales et évaluées (Å) de SBCuCl.Et<sub>3</sub>N aux niveaux M06-2X, CAM-B3LYP et CAM-B3LYPD3BJ /6-311++g

	XRD	M06	CAM-B3LYP	CAM-B3LYPD3BJ
C1H2	1.09490	1.09475	1.09467	1.09467
C1H3	1.09454	1.09458	1.09495	1.09495
C1H4	1.08803	1.08805	1.08799	1.08799
C1C19	1.49701	1.49951	1.49823	1.49823
O8H30	0.96094	0.96066	0.9615	0.9615
C19O8	1.35378	1.35357	1.35021	1.35021
C13C19	1.33911	1.34133	1.34202	1.34202
C13H14	1.08288	1.0837	1.08244	1.08244
C12C13	1.47037	1.47463	1.46701	1.46701
C15H18	1.09161	1.09300	1.09415	1.09415
C15H17	1.09342	1.09329	1.09057	1.09057
C15H16	1.08718	1.08746	1.08896	1.08896
C12C15	1.51463	1.51767	1.51462	1.51462
N5C12	1.27144	1.27294	1.27362	1.27362
C10N5	1.43882	1.44336	1.44874	1.44874
C20H21	1.09586	1.09658	1.09434	1.09434
C26H29	1.08994	1.09146	1.09044	1.09044
C26H27	1.09274	1.09262	1.09254	1.09254
C26H28	1.09226	1.09347	1.09437	1.09437
C20C26	1.52665	1.5287	1.52591	1.52591
C10C20	1.5540	1.5557	1.55035	1.55035
C10H11	1.09401	1.09527	1.09609	1.09609
C6C10	1.51839	1.51968	1.5207	1.5207
C6O7	1.34074	1.33934	1.34454	1.34454
C6O9	1.21068	1.2043	1.30589	1.43509
O9Cu5	1.91507	1.80936	1.9505	1.9505
N7Cu5	1.93061	1.83791	1.85495	1.85495
O10Cu5	1.87932	1.8016	1.81313	1.81313
Cu2Cl6	2.23144	2.15886	2.16304	2.16304
O11H49	2.63678	2.71495	2.68922	2.68922
O9N40	2.93322	2.83852	2.9989	2.9989
O9H45	2.86574	2.91543	2.65793	2.79793
O9H43	4.34559	4.43496	4.4446	4.4446
Cl6H52	3.38992	3.20464	3.48142	3.48142
Cl6H42	3.25723	3.15173	3.31899	3.28899
Cl6H43	3.19116	3.14817	3.36219	3.36219

L'accord entre les résultats théoriques et expérimentaux illustré dans la Figure 49 a été indiqué par les valeurs d'erreur quadratique moyenne (RMSE) qui ont été calculées à l'aide de l'équation suivante eq (1):

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_i^n (P_i^{\text{cal}} - P_i^{\text{exp}})^2} \quad (1)$$

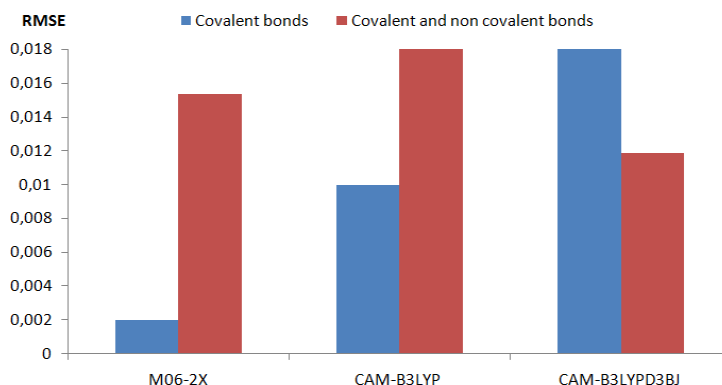


Figure 49: Performance des fonctionnels d'échange

M06-2X, CAM-B3LYP et CAM-B3LYPD3BJ en termes de RMSE dans les prédictions des longueurs de liaisons.

Le fonctionnel d'échange M06-2X est relativement plus performant dans la prédiction des longueurs de liaison covalentes tant dans le ligand que dans les molécules du complexe :

$$\text{M06-2X} > \text{CAM-B3LYP} > \text{CAM-B3LYPD3BJ}$$

Cependant, si l'on prend également en compte les liaisons où le caractère non covalent est prédominant, les prédictions précises changent dans l'ordre décroissant suivant :

$$\text{CAM-B3LYPD3BJ} > \text{M06-2X} > \text{B3LYP-CAM}.$$

Le type de ces interactions était principalement situé entre l'ion métallique et le ligand : Cu5-O10, N7 → Cu5, Cu5-O9, Cu5-Cl6 ainsi que les liaisons entre le complexe et la molécule de triéthylamine.

Ainsi, DFT/ CAM-B3LYPD3BJ est le fonctionnel d'échange sélectionné pour la prédiction des paramètres structuraux et pour les calculs ultérieurs dans le système étudié.

#### IV.5.1.4 Les prédictions des spectres vibratoires UV-Visible et RMN <sup>1</sup>H

La prédiction des principales fréquences de vibration du SBCuCl.Et3N a été réalisée au niveau CAM-B3LYPD3BJ. Selon la Figure 50, les spectres prédits et expérimentaux étaient en bon accord.

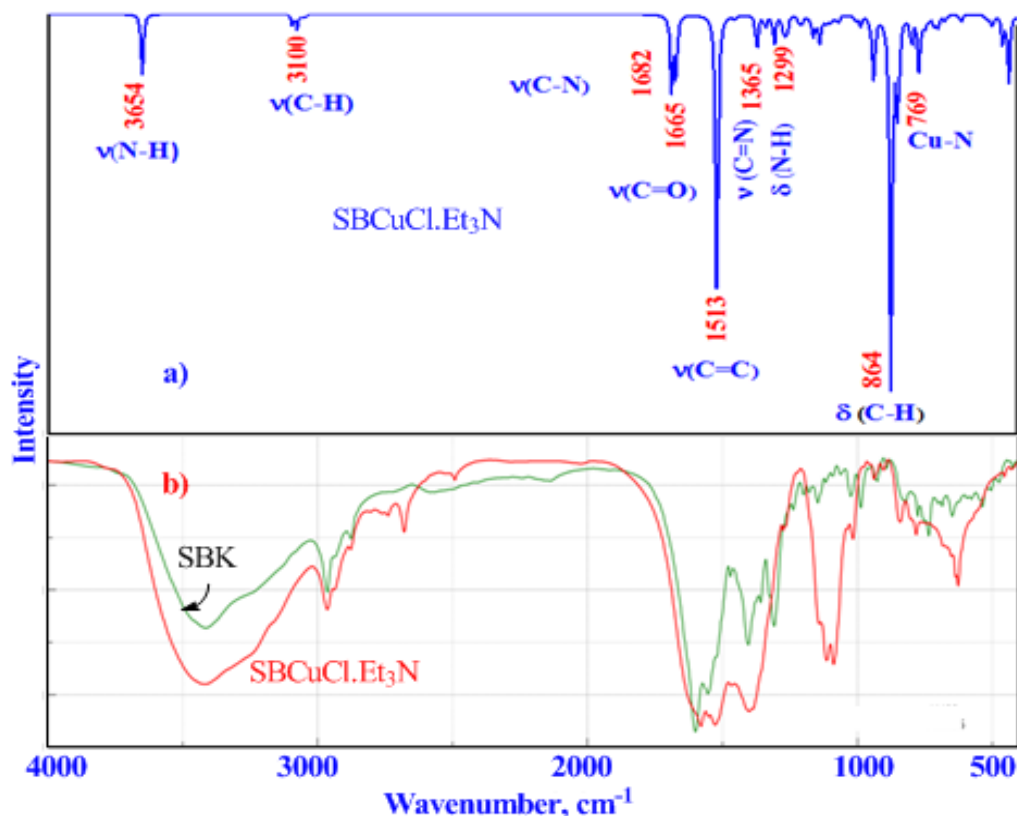


Figure 50. Spectres FT-IR calculés a) et expérimentaux b) des composés étudiés

Les bandes vibratoires expérimentales de  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C-N})$  et  $\nu(\text{C=O})$  ont été observées à 3413, 1580 et 1527  $\text{cm}^{-1}$ . Les valeurs calculées correspondantes sans facteur de mise à l'échelle étaient de 3654, 1682 et 1665  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement.

Il convient de mentionner que, dans nos calculs, certains écarts persistent entre les nombres d'onde observés et calculés en raison de la négligence des effets anharmoniques au début du calcul des fréquences et de la tendance générale des méthodes de chimie quantique à surestimer les constantes de force à la géométrie d'équilibre exacte. D'autre part, les expériences ont été réalisées sur un échantillon solide tandis que les calculs théoriques ont été effectués sous vide.

La prédiction des spectres UV-visible de P1(SBK) et P1Cu (SBCuCl.Et3N) a été réalisée avec la théorie fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) au niveau CAM-B3LYPD3BJ /6-311++g(d,p) dans un milieu méthanolique en utilisant le modèle du continuum polarisable de l'équation intégrale formalisme. La nature des transitions, les énergies d'excitation électronique et les valeurs de force d'oscillation élevées sont présentées dans le tableau 5.

Tableau 5. Les transitions électroniques de P1 et P1Cu dans le méthanol

	$\lambda_{cal}$ (nm)	E (eV)	Force de l'oscillateur(f)	Affictation	Contributions
P1 (SBK)	240	5.1505	0.4819	HOMO $\rightarrow$ LUMO HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	37% 8%
P1Cu SBCuCl.Et <sub>3</sub> N	269	4.6048	0.2786	HOMO-13 $\rightarrow$ LUMO HOMO-12 $\rightarrow$ LUMO HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1	37% 10% 27%
	460	2.6940	0.1388	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO HOMO-22 $\rightarrow$ LUMO	34% 18% 15% 11%

Le spectre simulé de SBCuCl.Et<sub>3</sub>N, montré dans la Figure 51, présentait deux bandes d'absorption principales situées à  $\lambda_{max}$ =269 nm ( $f$ =0.2786) et à  $\lambda_{max}$ = 460 nm ( $f$ = 0.1388) avec les transitions électroniques : HOMO-13  $\rightarrow$  LUMO (37%) et HOMO-5  $\rightarrow$  LUMO (34%), respectivement.

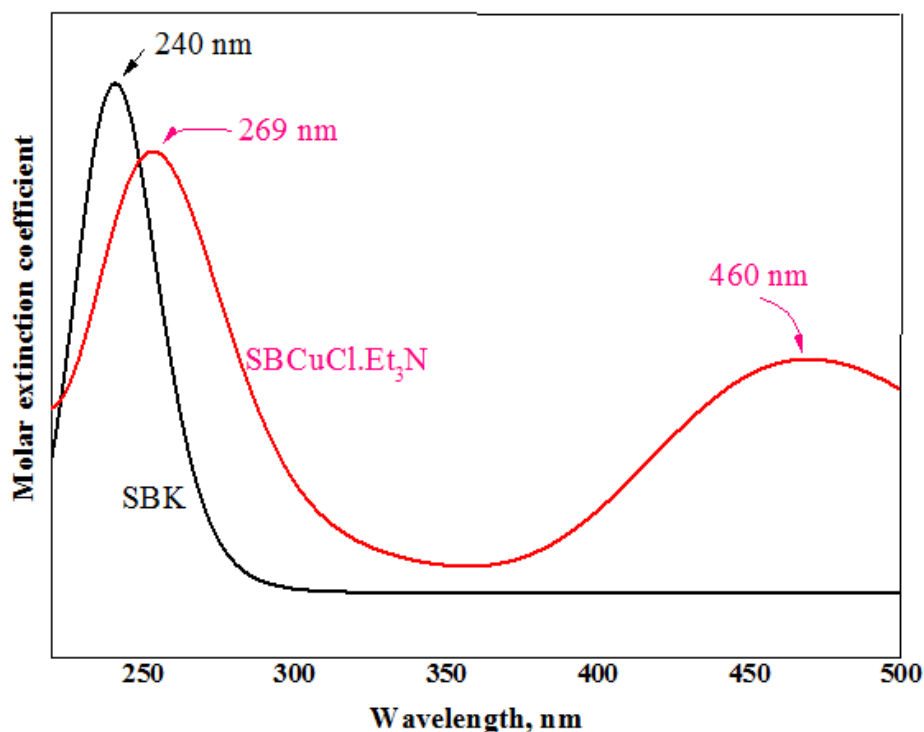


Figure 51. Spectre UV-Vis simulé de P1(SBK) et P1Cu (SBCuCl.Et<sub>3</sub>N) dans le méthanol calculé avec la méthode TD-DFT/CAM-B3LYPD3BJ /6-31++G(d,p).

Les résultats expérimentaux avaient une bonne corrélation avec les données prédites. Les valeurs de longueur d'onde correspondantes étaient  $\lambda_{\text{max}} = 276 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{max}} = 445 \text{ nm}$ , comme montré dans la Figure.52.

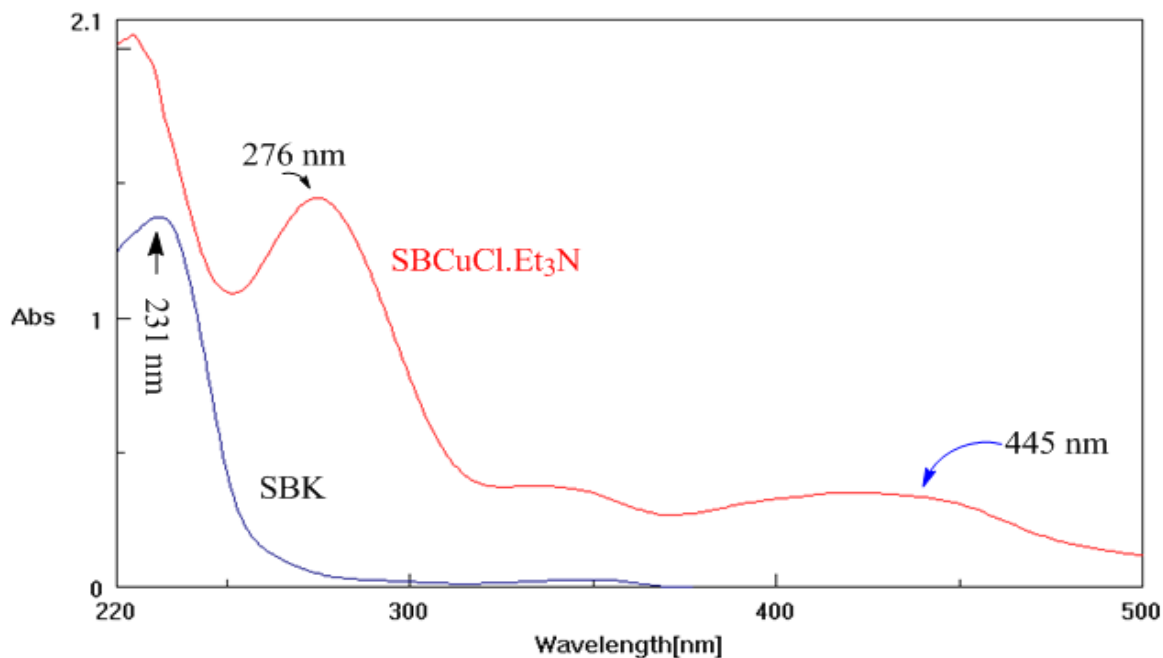
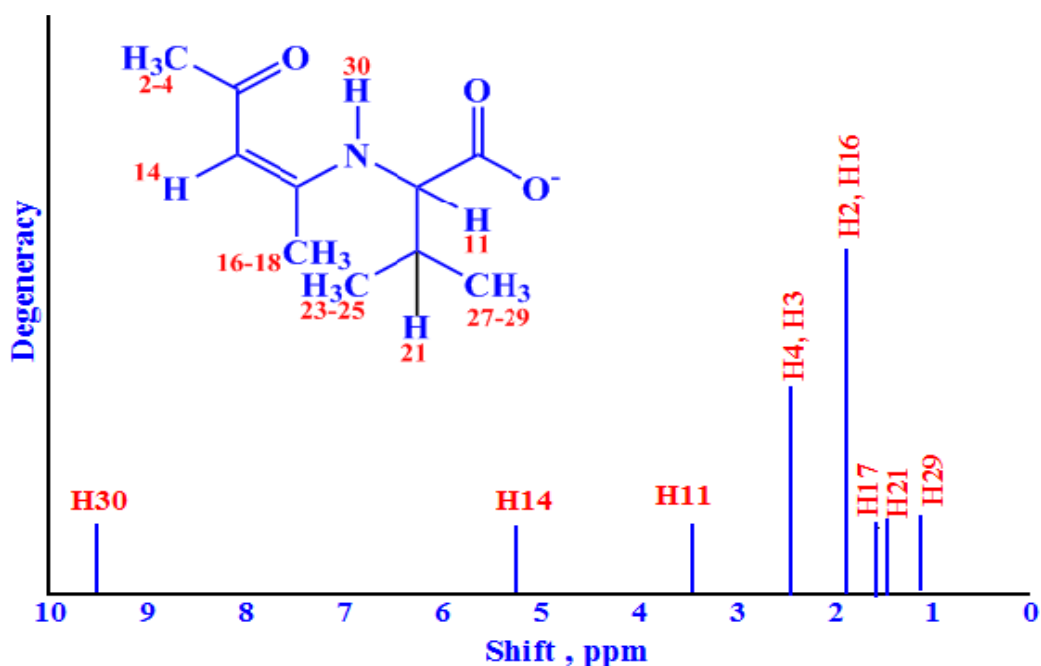


Figure 52. spectre expérimental UV-Visible de SBK et SBCuCl.Et<sub>3</sub>N dans le méthanol

Pour prédire le spectre RMN du proton, le blindage chimique isotropique absolu du P1 (SBK) a été calculé dans un solvant de chloroforme par CAMB3LYP/B3LYP en utilisant le modèle d'orbitales atomiques indépendantes du champ (GIAO). Les déplacements chimiques relatifs ont ensuite été estimés en utilisant le blindage TMS correspondant calculé à l'avance au niveau théorique. Le spectre calculé des déplacements chimiques RMN du proton du ligand SBK est illustré dans la Figure.53.


 Figure 53. spectre RMN  $^1\text{H}$  calculé théoriquement

Le spectre du SBK dans le chloroforme a montré des pics dans la plage de (0,79-10,96) ppm tandis que les valeurs calculées correspondantes étaient dans la plage de (1,11-9,51) ppm. La relation entre les déplacements chimiques expérimentaux ( $\delta_{\text{exp}}$ ) et calculés ( $\delta_{\text{calc}}$ ) du  $^1\text{H}$  RMN est linéaire et décrite par l'équation suivante :  $\delta_{\text{calc}} = 0,692 + 0,819 \delta_{\text{exp}}$ .

La corrélation linéaire entre les spectres expérimentaux et théoriques du  $^1\text{H}$  RMN est représentée dans la Figure.54.

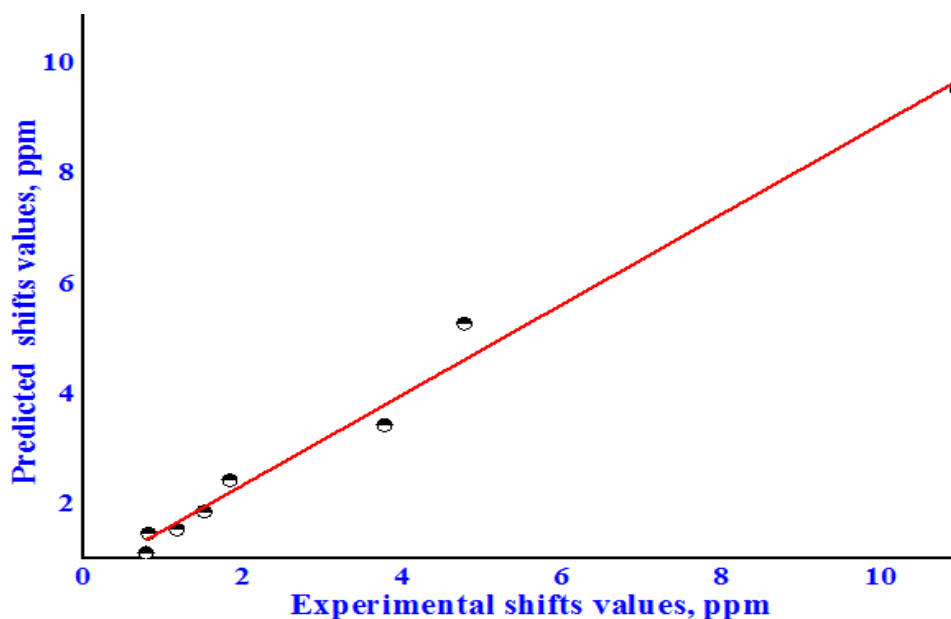


Figure 54. La régression linéaire entre les déplacements chimiques expérimentaux et théoriques du  $^1\text{H}$ NMR de SBK

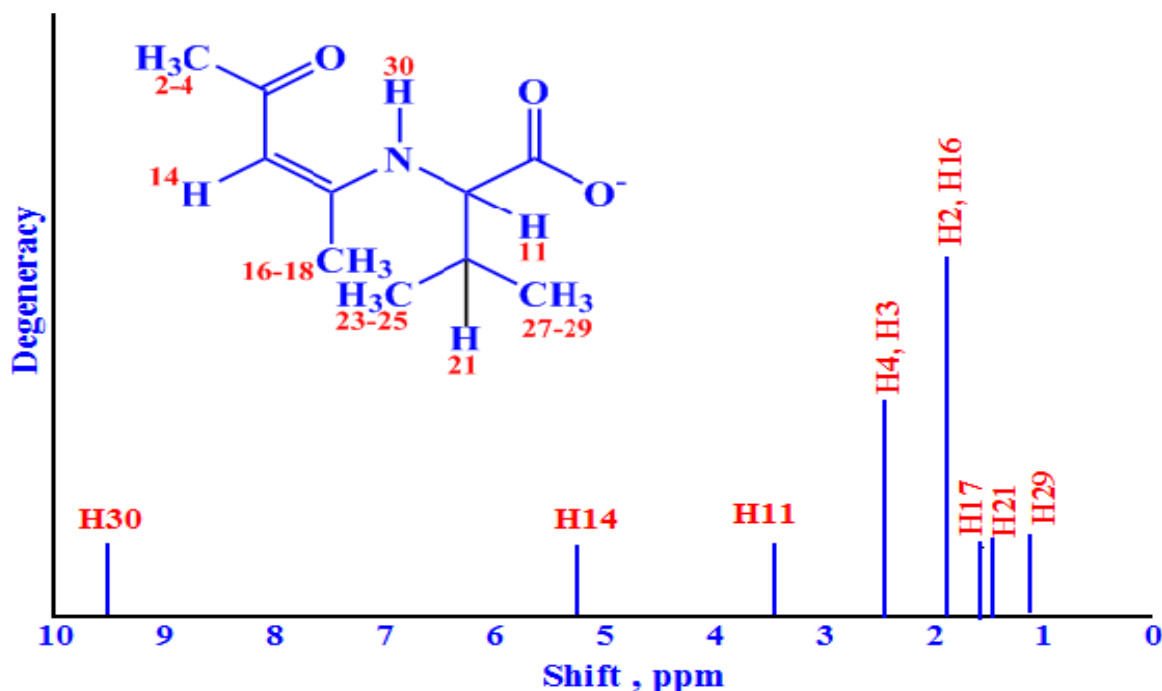


Figure 54 : spectre RMN  $^1\text{H}$  de SBK calculé théoriquement

En se basant sur la valeur du coefficient de corrélation ( $R = 0,98502$ ), les valeurs de déplacement chimique calculées sont en assez bon accord avec les résultats expérimentaux.

#### IV.5.1.5 Potentiel électronique moléculaire (PEM) et descripteurs de réactivité chimique globale

Le potentiel électronique moléculaire <sup>138</sup> est une représentation cartographique du potentiel électrostatique (PE) sur la surface de densité isoélectronique <sup>139</sup>. Les variations du PE sont représentées par différentes couleurs : le rouge indique les régions avec potentiel électrostatique le plus négatif, le bleu et le vert implique les zones avec un potentiel électrostatique le plus positif et le vert implique les zones avec un potentiel nul <sup>140-142</sup>.

La représentation graphique avec un schéma de couleurs arc-en-ciel du potentiel électrostatique pour les composés étudiés a été calculée avec la base CAM-B3LYPD3BJ/6-311++g(dp).

A partir des graphiques du PEM affichés dans la figure 55, il est clair qu'avec la formation du complexe, la distribution de charge dans la molécule du complexe différerait de celle du ligand.

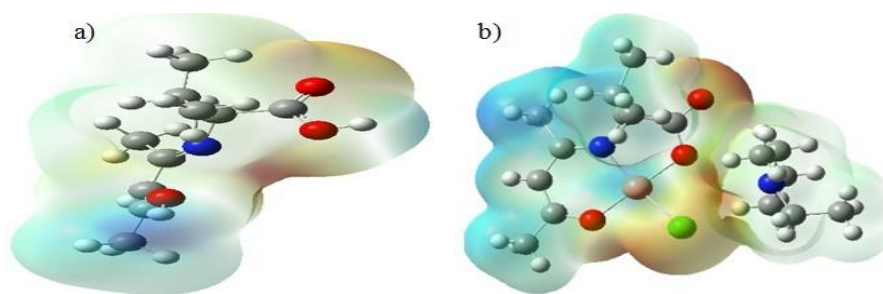


Figure 55 : Surfaces de PEM calculées au niveau CAM-B3LYPD3BJ/6-311++g(d,p) pour a) le ligand et b) le complexe.

De plus, les valeurs du PE ont changé de  $-0,125$  u.a. (rouge le plus profond) à  $0,125$  u.a. (bleu le plus profond) dans le ligand et de  $-8,104 \times 10^{-2}$  u.a. à  $8,785 \times 10^{-2}$  u.a. dans le complexe de cuivre. Ces représentations 3D ont également permis de prédire la réactivité locale et de localiser, en fonction des couleurs, les sites électrophiles et les sites nucléophiles. La réactivité chimique globale ( tableau 6 ) a été prédite à l'aide du théorème de Koopman.

À partir des valeurs des niveaux HOMO et LUMO, certains descripteurs de réactivité chimique <sup>130-133</sup> peuvent être calculés en utilisant les relations suivantes (Éq. 2-7) :

$$\text{Écart d'énergie:} \quad \Delta E_{\text{gap}} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} \quad (2)$$

$$\text{Electronégativité:} \quad \chi = -1/2(E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}}) \quad (3)$$

$$\text{Potentiel:} \quad \mu = (-\chi) = 1/2(E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}}) \quad (4)$$

$$\text{Dureté :} \quad \eta = 1/2(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}) \quad (5)$$

$$\text{Souplesse:} \quad S = 1/2\eta \quad (6)$$

$$\text{Electrophilicité:} \quad \omega = \mu^2 / 2\eta \quad (7)$$

**Tableau 6: les valeurs globales des paramètres de réactivité (en eV) du ligand et du complexe du cuivre.**

	Ligand	Cu(II, spina)	Cu(II, spinb)	Complexe
$E_{\text{LUMO}}$	0.089	-2.400	-2.411	-3.862
$E_{\text{HOMO}}$	-7.619	-5.815	-5.821	-6.456
<b>A</b>	-0.089	2.400	2.411	3.862
<b>I</b>	7.619	5.815	5.821	6.456
$\Delta E$	7.708	3.415	3.410	2.594
H	3.854	1.708	1.705	1.297
$\chi$	3.765	4.108	4.116	5.159
M	-3.765	-4.108	-4.116	-5.159

La valeur de l'écart d'énergie du complexe (2.594 eV) était bien inférieure à celle du ligand (7.708 eV), ce qui indique que le complexe formé était relativement plus réactif. Selon le principe de Sanderson<sup>143,144</sup>, le potentiel chimique électronique  $\mu$  est une propriété d'un état d'équilibre. Par conséquent, lorsque les deux réactifs se rapprochaient, il y avait un flux de densité électronique du ligand vers l'ion métallique pour équilibrer le potentiel chimique électronique dans le nouveau système d'interaction. De plus, les indices d'électrophile  $\omega$  et les valeurs de souplesse  $S$  ont montré que  $\text{Cu}^{2+}$  agissait en tant qu'électrophile, tandis que le ligand agissait en tant que nucléophile.

#### IV.5.1.6 Analyse NBO et indices de liaison Wiberg

L'analyse des orbitales de liaisons naturelles<sup>145,146</sup> fournit des informations intéressantes sur les interactions dans les espaces orbitaux remplis et virtuels, ce qui peut améliorer l'analyse des interactions intra- et intermoléculaires<sup>147</sup>.

Les calculs NBO ont été réalisés au niveau CAM-B3LYPD3BJ/6-311++g(d,p) pour examiner la nature et la force des migrations à travers la molécule du complexe. Le degré de délocalisation de la densité électronique entre les niveaux donneur et accepteur de la molécule est exprimé en termes d'énergie de stabilisation  $E(2)$ <sup>148</sup>.

La molécule entière du composé étudié peut être représentée par la formule  $\text{P1Cu.Et}_3\text{N}$ , car la première partie est composée d'une base de Schiff liée à  $\text{CuCl}^+$  et la deuxième partie d'une molécule de triéthylamine.

La stabilisation de la partie P1Cu était principalement due aux interactions (Tableau 7) entre la paire libre donneuse de la base de Schiff (N7, O10, O9) et les orbitales vides de l'ion métallique (Cu5). Les valeurs correspondantes des énergies de stabilisation étaient élevées. Ainsi, les énergies de perturbation de  $\text{LP}(1)\text{N7} \rightarrow \text{LP}^*(6)\text{Cu5}$ ,  $\text{LP}(3)\text{O10} \rightarrow \text{LP}^*(5)\text{Cu5}$  et  $\text{LP}(1)\text{O9} \rightarrow \text{LP}^*(7)\text{Cu5}$  avec des migrations de 40,19, 19,22 et 12,86 kcal/mol, respectivement. Le chevauchement entre les orbitales antibond ( $\text{BD}^* \rightarrow \text{LP}^*$ ,  $\text{BD}^* \rightarrow \text{BD}^*$ ) était également impliqué dans le renforcement de l'interaction métal-ligand. L'ion cuivre était toujours impliqué dans les migrations :  $\text{BD}(1)\text{N7-O9} \rightarrow \text{LP}^*(5)\text{Cu5}$  (28,26 kcal/mol),  $\text{BD}^*(1)\text{O9-O11} \rightarrow \text{LP}^*(5)\text{Cu5}$  (34,11 kcal/mol) et  $\text{BD}^*(1)\text{N7-O9} \rightarrow \text{BD}^*(1)\text{Cu5-Cl6}$  (14,84 kcal/mol).

Entre la molécule de triéthylène amine et  $\text{P1CuCl}$ , de nombreuses migrations ont été observées. Elles impliquent principalement les atomes O9 et O11 dans la formation de liaisons hydrogène, et l'atome N40 dans l'apparition d'une liaison halogène. En tant que donneur, le dernier atome a joué un rôle important dans l'interaction entre les deux parties du complexe entier.

Tableau 7: Forces des énergies de délocalisation dans P1Cu selon l'interprétation NBO réalisée au niveau DFT/ CAM-B3LYPD3BJ

Énergie d'interaction de second ordre ( $E^{(2)}$ , en kcal/mol) entre les orbitales donneur et accepteur dans le complexe de cuivre (II) calculée au niveau DFT/CAM-B3LYPD3BJ de la théorie.

Donneur → Accepteur	$E^{(2)}$ , kcal/mol.
LP(1)N7 → LP*(6)Cu5	40.19
LP(3)O10 → LP*(5)Cu5	19.22
LP(1)O10 → LP*(5)Cu5	5.55
LP(1)O9 → LP*(7)Cu5	12.86
LP(3)Cl6 → LP*(5)Cu5	12.00
BD(1)N7-O9 → LP*(5)Cu5	28.26
BD(1)N7-C12 → LP*(1)Cu5	5.22
BD(1)N7-C12 → LP*(6)Cu5	4.75
BD(1)N7-C14 → LP*(6)Cu5	5.20
BD(1)N7-C14 → LP*(6)Cu5	4.64
BD(1)C8-O9 → LP*(7)Cu5	3.90
BD*(1)O9-O11 → LP*(5)Cu5	34.11
BD*(1)O9-O11 → LP*(7)Cu5	18.61
BD(1)O10-C21 → LP*(7)Cu5	3.51
BD(1)C14-C17 → LP*(6)Cu5	1.09
BD*(1)N7-O9 → BD*(1)Cu5-Cl6	14.84
LP(1)N7 → BD*(1)Cu5-Cl6	8.52
LP(3)O10 → BD*(6)Cu5-Cl6	4.11
LP(1)N40 → LP*(5)Cu5	0.35
LP(1)N40 → LP*(6)Cu5	0.21
LP(1)O11 → BD*(1)C47-H49	0.12
LP(1)O9 → BD*(1)C44-H45	0.08
LP(1)Cl6 → BD*(1)C44-H45	0.15
BD(1)C50-H52 → LP*(7)Cu5	0.16
LP(1)N40 → BD*(1)C28-H30	1.53
LP(1)N40 → BD*(1)Cu5-Cl6	0.49

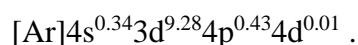
Suite à la formation du complexe, les caractéristiques électroniques des atomes donneurs (N7, O9 et O10) situés à proximité de Cu(II) ont subi des changements.

Tableau 8. le TNP et le NEC d'atomes sélectionnés dans les molécules du ligand et de son complexe apparenté à partir de calculs au niveau DFT/CAM-B3LYPD3BJ de la théorie

Atome	Ligand		Complexe	
	TNP	NEC	TNP	NEC
<b>Cu5</b>	-	-	28.0574	[core]4s <sup>0.34</sup> 3d <sup>9.28</sup> 4p <sup>0.43</sup> 4d <sup>0.01</sup>
<b>Cl6</b>	-	-	17.3573	[core]3s <sup>1.91</sup> 3p <sup>5.44</sup>
<b>N7(N5)</b>	7.47314	[core]2s <sup>1.35</sup> 2p <sup>4.10</sup> 3d <sup>0.01</sup> 4p <sup>0.01</sup>	7.55416	[core]2s <sup>1.28</sup> 2p <sup>4.24</sup> 3p <sup>0.02</sup>
<b>O9(O7)</b>	8.67191	[core]2s <sup>1.67</sup> 2p <sup>4.99</sup> 3p <sup>0.01</sup> 3d <sup>0.01</sup>	8.62142	[core]2s <sup>1.7</sup> 2p <sup>4.90</sup> 3p <sup>0.01</sup>
<b>O10(O8)</b>	8.65516	[core]2s <sup>1.65</sup> 2p <sup>5.00</sup> 3p <sup>0.01</sup> 3d <sup>0.01</sup>	8.62485	[core]2s <sup>1.66</sup> 2p <sup>4.94</sup> 3p <sup>0.01</sup>

Le Tableau 8 présente les populations électroniques totales (PET) et les configurations électroniques naturelles (CEN) correspondantes des atomes dans le ligand libre et dans le complexe. La PET a augmenté pour N7 ( $\delta=0,081$ ) et diminué pour O9 ( $\delta=-0,050$ ) et O10 ( $\delta=-0,030$ ), l'orbital le plus affecté étant 2p. Tableau 8 Populations électroniques totales (PET) et configurations électroniques naturelles (CEN) des atomes sélectionnés dans le ligand libre et dans le complexe de Cu(II), calculées au niveau CAM-B3LYPD3BJ/6-311++g(d,p) de la théorie.

L'arrangement électronique de l'ion Cu(II) dans le complexe étudié était :



Les occupations des orbitales *d* étaient :  $d_{xy}^{1.43383} d_{xz}^{1.90184} d_{yz}^{1.98511} d_{x^2-y^2}^{1.97650} d_{z^2}^{1.98323}$ .

Les différences entre les occupations des orbitales *d* de l'ion Cu(II) ( $3d^{9.28}$ ) lors de la formation du complexe et celles de l'ion libre ( $3d^9$ ) étaient négligeables.

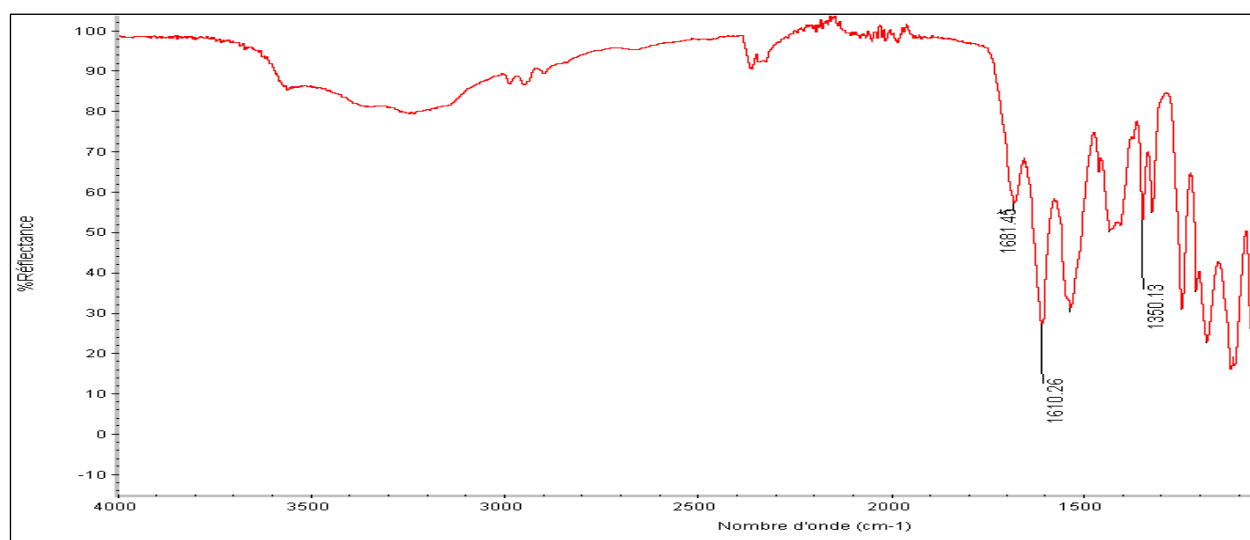
Pour approfondir l'étude de la nature et de la force des liaisons entre les ions métalliques (II) et les atomes voisins, les indices de liaison Wiberg (WBI)<sup>149, 150</sup>, des paramètres électroniques liés à la densité électronique entre les atomes, ont été calculés. Ils peuvent être obtenus à partir d'une analyse des populations naturelles et fournissent une indication de la force de liaison. Les résultats du Tableau 9 montrent que l'interaction 3d(Cu5) - 3p(Cl6) favorise un caractère relativement covalent élevé (0,6774). Cependant, avec 3d(Cu5) / 2p(N7, O9 et O10), les valeurs de WBI étaient faibles (respectivement 0,4318, 0,4599 et 0,4277).

**Tableau 9: Orbitales atomiques naturelles (NAO) de Cu(II) et des atomes d'oxygène voisins.**

Contribution	Centre 1	NAO	Centre 2	NAO	Total WBI
0.06259	Cu5	4s	Cl6	3p	0.6774
0.05146		4p		3s	
0.08639		4p		3p	
0.11117		3d		3p	
0.06883	Cu5	3d	N7	2p	0.4318
0.09257	Cu5	3d	O9	2p	0.4599
0.06791	Cu5	3d	O10	2p	0.4277

#### IV.5.1.6.1 Synthèse du ligand P2

#### IV.5.1.6.2 Spectre IR du ligand P2

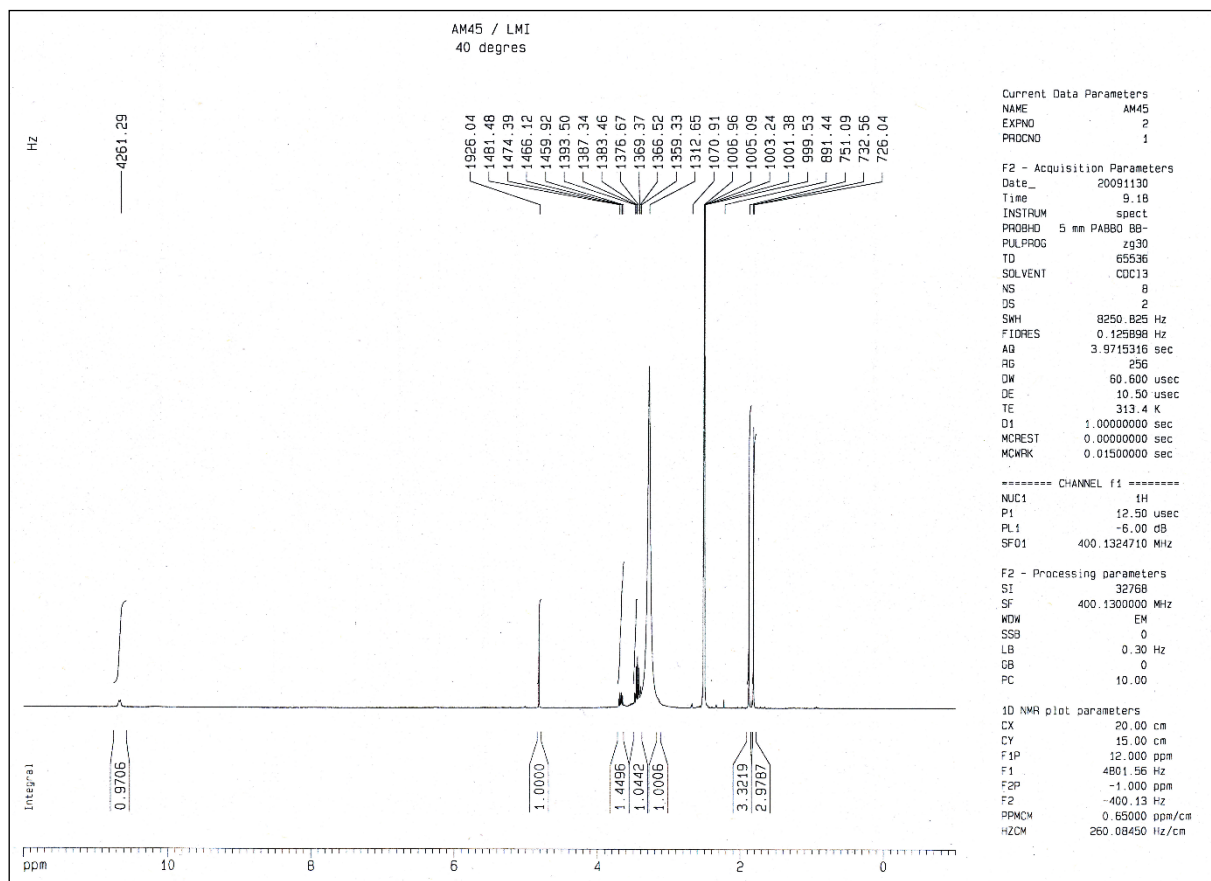


**figure 56: Spectre IR du ligand P2**

#### IV.5.1.6.3 Interprétation du spectre IR

L'analyse du spectre infrarouge révèle la présence d'une forte bande à  $1610\text{ cm}^{-1}$  peut être confondue avec les vibrations de liaison C=N tandis que d'autres bandes observées à environ  $1661$  et  $1350\text{ cm}^{-1}$  qui indiquent la présence de la fonction CO et une autre bande large à  $3550\text{ cm}^{-1}$  correspondant à une vibration de valence  $\nu(\text{OH})$ .

#### IV.5.1.6.4 Le spectre RMN $^1\text{H}$ du ligand P2

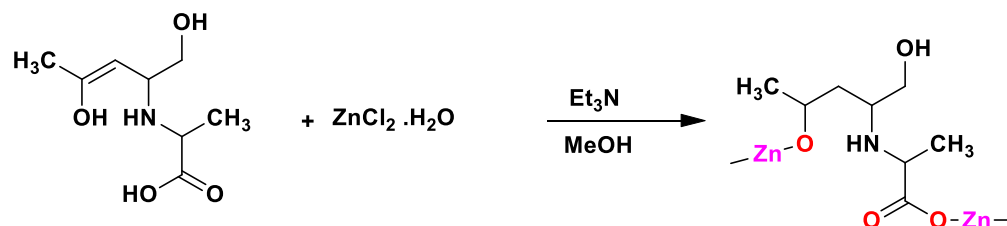

 Figure 57 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du ligand P2

#### IV.5.1.6.4.1 Interprétation du spectre RMN $^1\text{H}$

Le spectre RMN H1 présente deux pics à 1.4 et 1.5 ppm qui correspondent aux deux groupements méthyle de l'acétylacétone et un singulet à 4.8 ppm qui est caractéristique du proton de l'acétylacétone, tandis que le singulet à 3.3 ppm peut être attribué au proton du groupement amine de l'acide aminé, un multiplet à 3.5 ppm correspond au proton -CH de la sérine, et un doublet à 3.7 ppm attribué aux deux protons -CH<sub>2</sub>- de la sérine. Concernant le proton d'hydroxyle attribué à la sérine est identifié par un singulet à 10.7 ppm.

#### IV.6 Synthèse du complexe P2 Zn

La réaction de synthèse :



**Figure 58: procédure de la synthèse de la base de schiff bidentate**
**Etude cristallographique**
**Enregistrement des intensités :**

à l'aide d'un diffractomètre automatique Kappa CCD utilisant la radiation monochromatique  $K\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) à température ambiante on a pu mesurer les intensités diffractées. Ces mesures ont été effectuées dans un domaine où  $\theta$  allant de  $3,1$  à  $29,6^\circ$ . Les données cristallographiques sont présentées dans le Tableau 7.

**Tableau 1:Données Cristallographiques et conditions d'enregistrement pour le complexe P2 Zn**

<b>Données Cristallographiques</b> $ZnC_{14}H_{27}N_2O_4Cl_2$ $Mr = 423.7$ Monoclinique $P2_1$ $a = 8.4678 (9) \text{ \AA}$ $b = 14.2980 (13) \text{ \AA}$ $c = 8.4929 (9) \text{ \AA}$ $\beta = 102.356 (11) \text{ \AA}$ $V = 1044.44 (25) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$ $Dx = 1.40 \text{ mg m}^{-3}$ radiation $K\alpha$ du Mo $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ Maille à partir de 13563 réflexions $\mu = 1.506 \text{ mm}^{-1}$ $T = 293 \text{ K}$ prismatique, blanc $0.08 \times 0.03 \times 0.05 \text{ mm}$
<b>Condition d'enregistrement</b> Diffractomètre KappaCCD $F(000) = 441.9$ 11740 réflexions mesurées 4665 réflexions indépendantes 3540 réflexions $I > 2\sigma(I)$	$R_{int} = 0.0510$ $\theta = 2.9-30^\circ$ $h = -10 \rightarrow 10$ $k = -19 \rightarrow 19$ $l = -11 \rightarrow 11$
<b>Affinement</b> Affinement en $F^2$ $R = 0.044$ $\omega R = 0.132$ $S = 1.04$ 219 paramètres	$(\Delta/\sigma)_{max} = 0.20 \text{ e\AA}^{-3}$ $\Delta\rho_{max} = 0.575 \text{ e\AA}^{-3}$ $\Delta\rho_{min} = -0.580 \text{ e\AA}^{-3}$

**Résolution et affinement de la structure :**

Toutes les données de diffraction de ce composé ont été traitées à l'aide du programme WinGX dans le groupe d'espace  $P2_1$  du système monoclinique, avec les paramètres de maille indiqués dans le Tableau 7. Le programme SIR nous a proposé le modèle structural de ce composé. Tous les atomes non hydrogène ont été affinés en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotrope. L'affinement final du modèle structural effectué au moyen du programme SHELXL97 a conduit aux facteurs de fiabilité non pondérés  $R = 4,4 \%$  et pondérés  $R_w = 12,2 \%$ , avec une estimation de la variance de 1,082.

### Description de la structure :

La détermination de la structure du composé P2 Zn a révélé un modèle structural où l'unité asymétrique est constituée d'un ion de zinc II chélaté avec une base de Schiff P2, deux atomes de chlore [ $L\text{-ZnC}_8\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{Cl}_2$ ], et une molécule de triéthylamine.

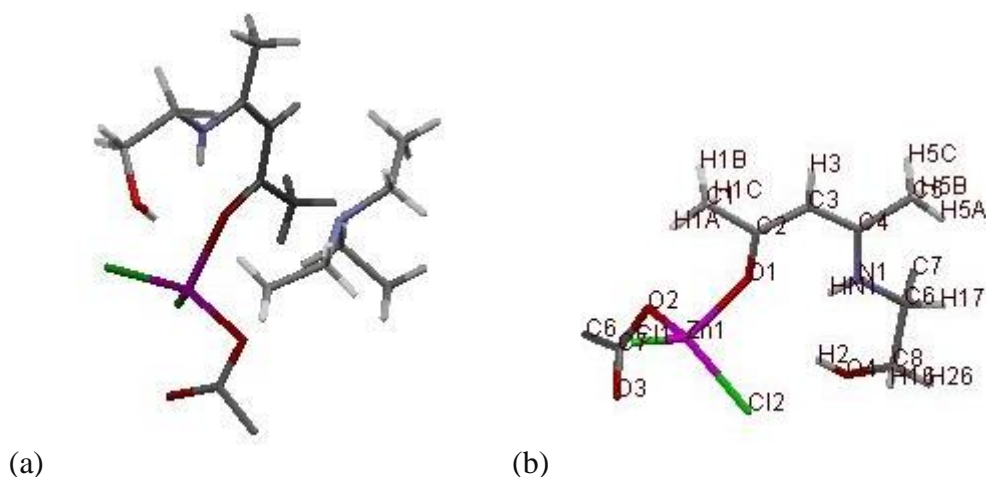


Figure 59: (a) et (b) : L'unité asymétrique du complexe P2 Zn

Dans ce modèle, le ligand P2 se coordonne de manière bidentate avec deux atomes d'oxygène sur le centre métallique, chaque atome d'oxygène appartenant à un ligand distinct. Les deux atomes de chlore occupent deux sites de coordination. L'ion zinc (Zn) est dans un environnement tétra-coordonné, avec des longueurs de liaison et des angles de liaison indiquant une légère déformation de ce tétraèdre (voir Tableau 8).

Tableau 2: Environnement de l'ion métallique.

Longueur de liaisons (Å°)		Angles de liaison (°)	
Zn1-O2	2.010(1)	O1-Zn1-O2	88.60(10)
Zn1-O1	2.034(1)	Cl1-Zn1-O2	111.94(9)
Zn1 Cl1	2.2200(12)	Cl1-Zn1- O1	110.92(8)

Zn1 Cl2	2.2352(11)	Cl2-Zn1- O2	117.62(9)
		Cl2-Zn1- O1	93.85(8)
		Cl2-Zn1- Cl1	113.69(8)

Les chaînes de Zinc se développent selon l'axe (OX), (OY), (OZ) [Figure (60), (61), et (62)].

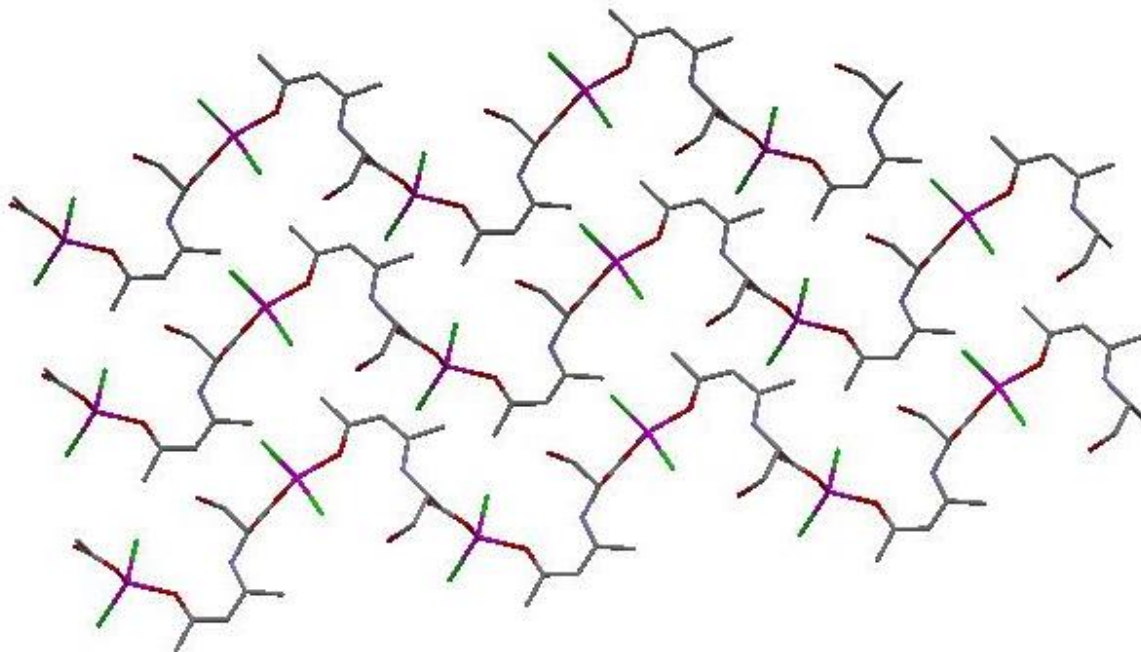


Figure 60: Vue des chaînes de zinc selon (OX).

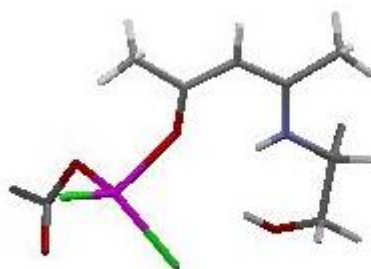
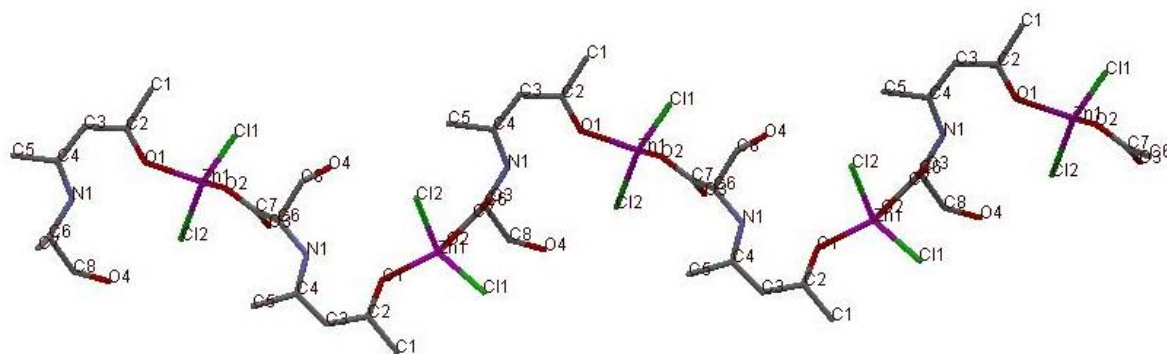


Figure 61: Vue des chaînes de zinc selon (OY).



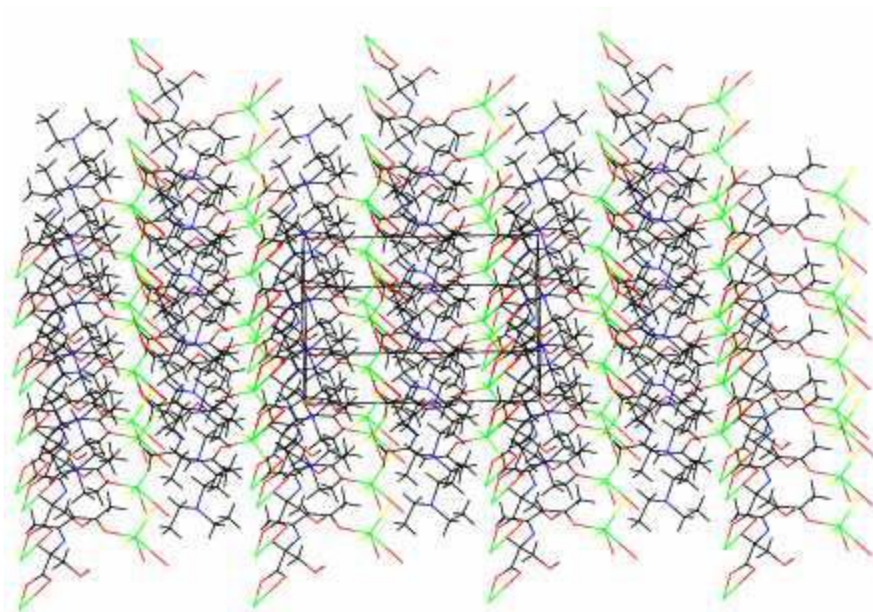
**Figure 62 : Vue des chaînes de zinc selon (OZ).**

Ce complexe de zinc présente une non-centrosymétrie, une caractéristique d'intérêt pour les chercheurs travaillant dans le domaine de l'optique non linéaire. Il convient de noter que la présence de la chiralité de la sérine confère une dimension de chiralité à l'ensemble.

La structure cristalline se forme en développant des chaînes parallèles le long de l'axe b. Ces entités sont maintenues dans un réseau tridimensionnel par des liaisons hydrogène.

La proximité notable entre deux chaînes de zinc, d'environ 8,468 Å, s'explique par la présence d'une molécule de triéthylamine, qui renforce l'attraction en établissant des liaisons hydrogène supplémentaires.

Le packing de ce complexe P2 Zn (voir Figure 52) nous a permis de remarquer que le système cristallin se regroupe en lignes parallèles.

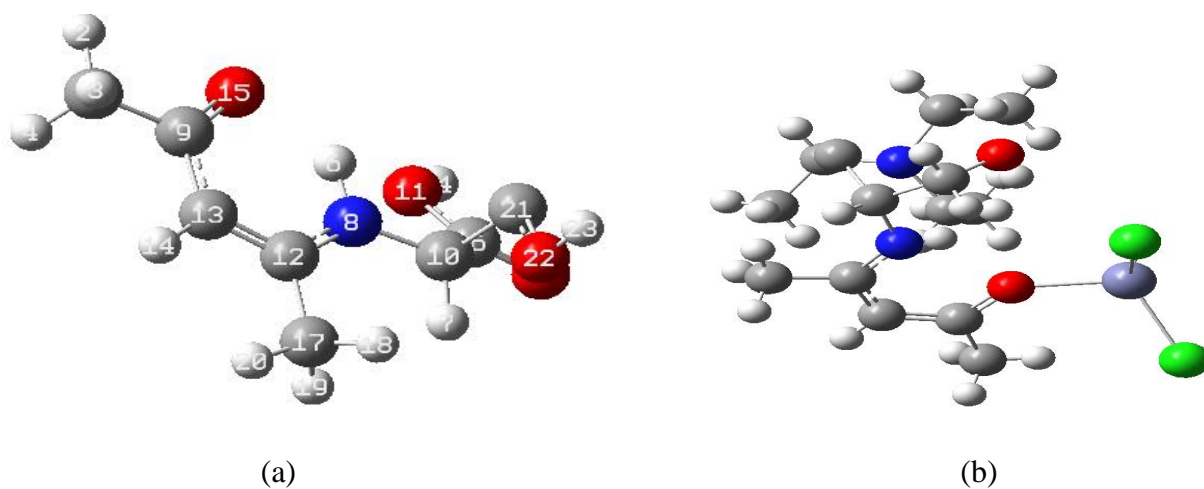


**Figure 63: Packing du complexe P2 Zn suivant l'axe c**

## Modélisation

### Optimisation du ligand et du complexe

Les molécules du ligand et du complexe ont été optimisées par la méthode DFT au niveau CAM-B3LYPD3BJ/ 6-311++g(d,p) dans le vide . Les configurations stables sont montrées sur la figure 53.



**Figure 64 :** Molécules du ligand a) et du complexe b) optimisées au niveau CAM-B3LYPD3BJ/ 6-311++g(d,p).

Les distances de certaines longueurs de liaisons ( $\text{Å}^\circ$ ) sont rapportées dans le Tableau 9.

**Tableau 3: Longueurs de quelques liaisons dans les molécules du ligand et du complexe**

	Ligand	Complexe	Ecart
O5=C16	1.200	1.230	0,03
O11=C16	1.334	2.000	0,666
C16-C10	1.515	1.532	0,017
C10-C21	1.534	1.530	-0,004
C21-O22	1.306	1.393	0,087
O22-H23	0.967	0.821	-0,146
C10-N8	1.442	1.455	0,013
N8-H6	1.024	0.748	-0,276

N8-C12	1.354	1.327	-0,027
C1-C17	1.502	1.477	-0,025
C17-H18	1.092	0.960	-0,132
C17-H19	1.093	0.961	-0,132
C17-H20	1.088	0.960	-0,128
C12-C13	1.369	1.409	0,04
C13-C14	1.081	1.380	0,299
C13-C9	1.443	1.503	0,06
C9-O15	1.233	1.273	0,04
C9-C1	1.511	1.503	-0,008
C1-H2	1.088	0.960	-0,128
C1-H3	1.093	0.961	-0,132

L'un des premiers indices montrant l'interaction entre l'ion métallique le ligand et la molécule de triéthylamine est l'existence des déviations entre les longueurs de liaisons suite à la complexation. Ainsi suite aux données du Tableau 9, la majorité des liaisons sont plus ou moins affectées.

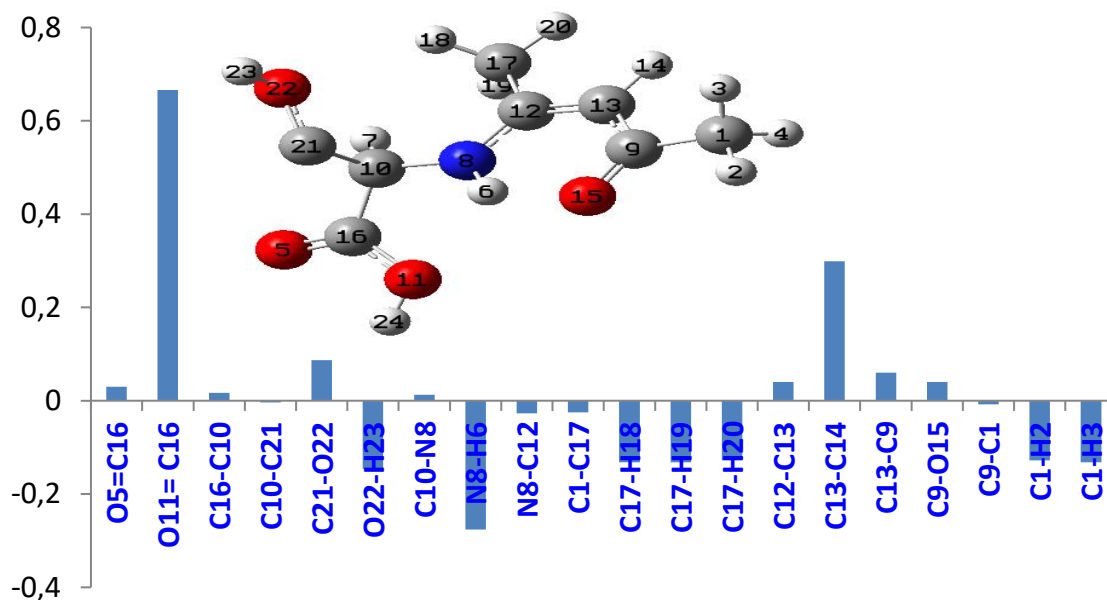


Figure 65: Ecart entre les liaisons dans le complexe et dans le ligand libre.

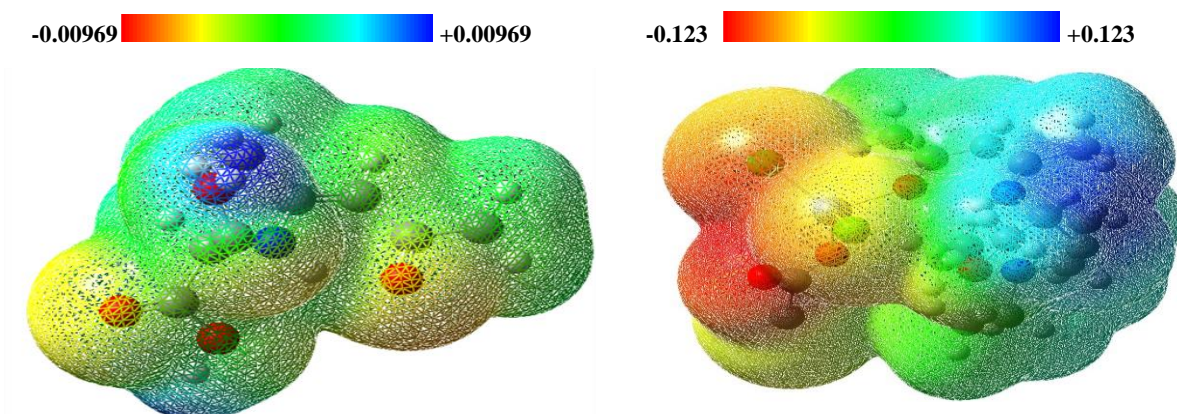


Figure 66: Cartes des couleurs du potentiel électrostatique dans les molécules du ligand et du complexe.

Selon les cartes du potentiel électrostatiques, les valeurs du potentiel changent de  $-0.00969$  u.a. à  $+0.00969$  u.a, alors que celles relative au complexe changent  $-0.123$  u.a à  $+0.123$  u.a.

La distribution des couleurs dans la molécule du complexe est nettement différente de celle dans la molécule du ligand.

### Prédiction des spectres vibrationnels

Les spectres FTIR du ligand et du complexe prédits au niveau DFT sont reportés dans la figure 56.

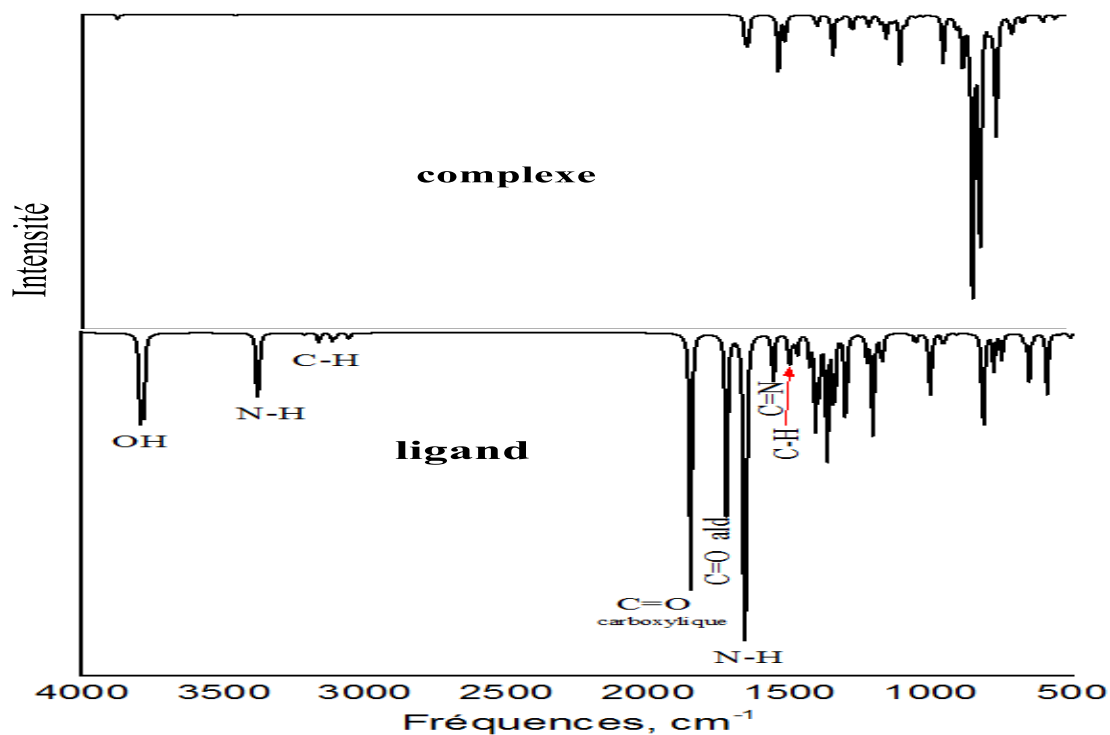


Figure 67: Spectres FTIR du ligand et du complexe prédits par DFT.

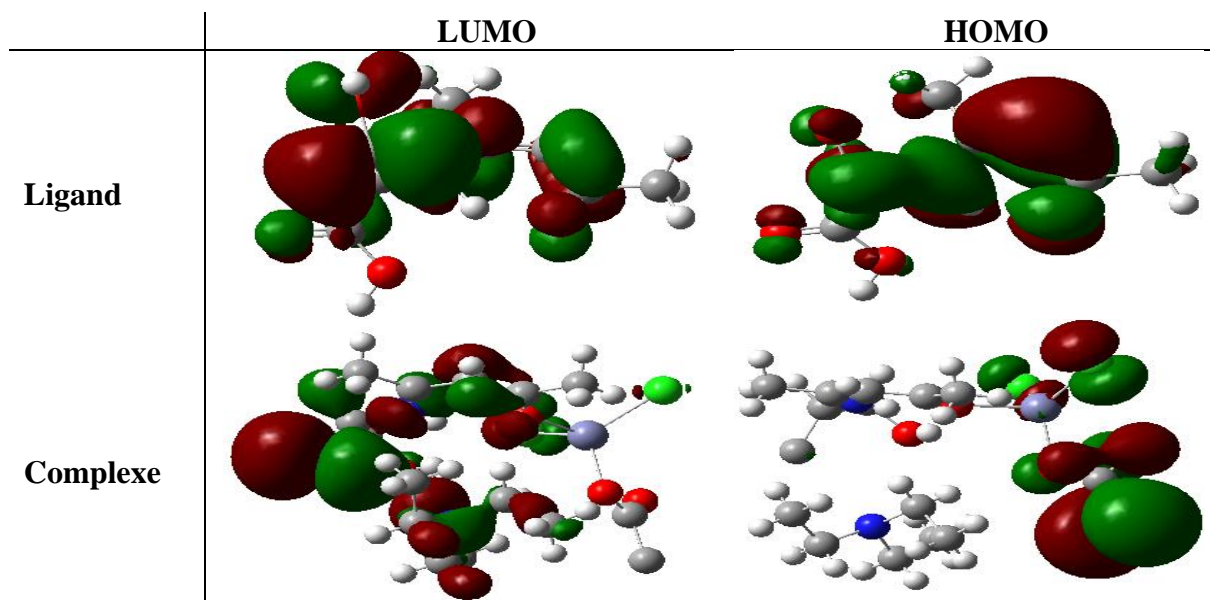
Suite à la réaction de complexe du ligand avec l'ion métallique et la molécule de la triéthylamine, certaines bandes se retrouvent diminuées en intensité ou déplacées. les bandes correspondantes à OH et NH ont disparues ce qui justifient leur participation dans l'interaction ( Tableau 10).

**Tableau 4: Fréquences de vibration des groupements dans les molécules du ligand et du complexe**

	Ligand	Complexe
<b>O-H</b>	3586	
<b>N-H</b>	3380	
<b>C-H</b>	3216-3056	3880
<b>C=O</b>	1850	1630
<b>C=O</b>	1723	1521
<b>N-H</b>	1658	1590
<b>C=N</b>	1559	1360
<b>C-H</b>	1495	1390

**Prédiction des indices de réactivité globale**

Les orbitales frontières représentées par les orbitales moléculaires les plus hautes remplies ( HOMO) et les orbitales moléculaires les plus basses vacantes(LUMO) sont représentées dans la figure 57.



**Figure 68 :** Orbitales HOMO et LUMO du ligand et du complexe formé

Les valeurs de  $\Delta E_{\text{gap}}$  et  $\eta$  indiquent que la réactivité du ligand (Tableau 11) est inférieure à celle du complexe de zinc. Selon les valeurs de l'électronégativité  $h$ , la tendance de la molécule du complexe à attirer les électrons est plus élevée que celle de la molécule du ligand.

**Tableau 11: Valeurs des grandeurs liées à la réactivité globale des molécules du ligand et du complexe**

	Lumo,eV	Homo,eV	A,eV	I, eV	D,eV	h	m	w	S
Ligand	-6,2011	-7.5398	6,201	7,541	1,639	0,669	-6,87	35,3	1,494
Complexe	-5.7519	-7.3879	5,752	7,385	1,333	0,816	-6,57	26,4	1,225

### Analyse des orbitales naturelles (NBO)

La NBO est une méthode efficace pour étudier les données énergétiques et structurales des molécules. Les calculs NBOs ont été effectués au niveau CAM-B3LYPD3BJ/ 6-311++g(d,p) pour étudier la délocalisation de la densité électronique dans la molécule titre.

Le Tableau 12 répertorie les valeurs sélectionnées de l'énergie d'interaction de second ordre calculée ( $E^2$ ) des liaisons M-L dans les complexes étudiés. Plus les valeurs  $E^2$  sont élevées, plus l'interaction entre les donneurs d'électrons et les accepteurs d'électrons est intense.

**Tableau 5: Les valeurs d'énergie d'interaction de second ordre calculées ( $E^{(2)}$ ) des liaisons L-M dans le complexe étudié.**

Donneur – Accepteur	$E^{(2)}$ kcal/mol.
LP(2)O22 → LP*(6)Zn10	28,6
LP(1)O22 → LP*(6)Zn10	6,01
BD(1)C35-O22 → LP*(6)Zn10	3,51
BD(1)C15-C20 → LP*(6)Zn10	1,58
LP(1)O22 → BD*(6)Zn10-Cl11	2,01
LP(2)O22 → BD*(6)Zn10-O14	2,37
LP(1)O22 → BD*(6)Zn10-Cl11	1,40
LP(2)O22 → BD*(1)Zn10-O14	0,12
BD(1)H7-N13 → LP*(6)Zn10	1,12
LP(1)O22 → BD*(6)Zn10-Cl11	0,12
BD(1)C15-C20 → LP*(1)Zn10- Cl11	0,46

De plus, les transitions les plus importantes avec des énergies de stabilisation élevées ont été observées entre les paires isolées des atomes d'oxygène et les orbitales d des ions métalliques. L'énergie d'interaction entre chaque ion métallique et les atomes d'oxygène est supérieure à celle entre l'ion métallique et l'atome d'azote. Les transitions stabilisantes sont de types  $BD \rightarrow LP^*$ ,  $LP \rightarrow BD^*$  et surtout  $LP \rightarrow LP^*$ .

## CONCLUSION GENERALE

Le présent travail a été réalisé au niveau du laboratoire (**ISMA**), Faculté des Sciences et Technologie de l'Université Abbes Laghrour-Khenchela, et rentre dans le cadre d'une étude sur les bases de schiff à base d'amines et d'acides aminés et leur complexation.

Notre étude est basée sur l'étude de la réactivité des amines primaires et des acides aminés

Cette réactivité a été réalisée d'une part, pour l'obtention de nouveaux triazacyclohexanes symétriques et asymétriques et d'autres part pour l'obtention de nouvelles bases de schiff obtenues à partir d'une simple réaction de condensation d'un acide aminé, en premier lieu, avec de la formaline et en second lieu avec de l'acétylacétone.

Donc notre départ était avec des réactifs aminés et acides aminés avec lesquels ils subissent une simple réaction de condensation avec du formaldéhyde pour les produits R1, R2, R3, R4, R5 R6 et R7 et de l'acétyacetone pour les ligands à base d'acides aminés P1 et P2 qui sont utilisés pour nos deux complexes.

On a pu aussi déterminer la structure cristalline des ligands P1 et P2 ainsi que leurs complexes P1Cu et P1Zn en utilisant la diffraction des rayons X (XRD) où on a trouvé que ce composé se cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace non-centrosymétrique P212121.

Une analyse Hirshfeld a révélé la présence de liaisons hydrogène  $O\cdots H$  et  $CH\cdots HC$ , ainsi que des interactions faibles  $CH\cdots\pi$  dans l'arrangement cristallin. Les graphiques des empreintes digitales ont montré la prédominance d'interactions  $H\cdots H$  (69,9%) et  $H\cdots O/O\cdots H$  (12,8%) dans la structure cristalline du complexe.

Nous avons fait leur optimisation géométrique qui donne une bonne corrélation avec les résultats de diffraction des rayons X d'où les calculs de DFT/6-311++g(d, p) ont été réalisés en évaluant les performances de trois fonctionnelles d'échange-corrélation : M06-2X, B3LYP-CAM et CAM-B3LYPD3BJ. Ces calculs visaient à prédire les longueurs des liaisons à la fois covalentes et non covalentes au sein des complexes métalliques étudiés. Des informations supplémentaires ont été obtenues grâce à plusieurs calculs, y compris les orbitales atomiques naturelles (NAO), les orbitales de liaison naturelles (NBO) et l'analyse de la théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM).

Cette étude complémentaire de modélisation moléculaire au niveau DFT/6-311++g(d,p)

a fait l'objectif d'une publication dans le journal ' Inorganic chemistry communication'

### **Perspectives**

D'autres travaux de recherches et études complémentaires sont en cours, l'obtention des composés hétérocycliques nous a donné la chance de faire pleines d'études spectroscopiques, structurales et cristallographiques, théoriques, amarrages moléculaires ainsi que leurs activités biologiques.

## ABSTRACT

In this work, we synthesized seven Schiff bases, two of which were used as ligands for complexation with two metal salts (copper and zinc). We started with amine and amino acid reagents, which underwent a simple condensation reaction with formalin and acetylacetone to create the amino acid-based ligands used for our two complexes.

These new compounds were synthesized and characterized using FTIR, RMN proton and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. The crystal structure of the copper(II) complex was studied by X-ray diffraction (XRD), FTIR, Hirshfeld surface analysis, and electrochemical analysis. The compound crystallizes in the orthorhombic system with the non-centrosymmetric space group P212121. Hirshfeld analysis revealed the presence of O···H and CH···HC hydrogen bonds, as well as weak CH···π interactions in the crystal arrangement. Fingerprint plots showed the predominance of H···H (69.9%) and H···O/O···H (12.8%) interactions in the crystal structure of the complex.

To obtain more information, DFT/6-311++g(d,p) calculations were performed, evaluating the performance of three exchange-correlation functionals: M06-2X, B3LYP-CAM, and CAM-B3LYP-D3BJ. These calculations aimed to predict the lengths of both covalent and non-covalent bonds within the studied metal complex. Additional information was obtained through various calculations, including Natural Atomic Orbitals (NAO), Natural Bond Orbitals (NBO), and Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) analysis.

**RESUME :**

Dans ce travail on a pu synthétiser sept bases de schiff d'où deux parmi ces bases de schiff sont utilisées comme des ligands pour une complexation avec deux sels métalliques ( le cuivre et le zinc ).

Notre départ était avec des réactifs aminés et acides aminés avec lesquels ils subissent une simple réaction de condensation avec de la formaline et avec de l'acétylacetone pour les ligands à base des acides aminés utilisés pour nos deux complexes

Ces nouveaux composés ont été synthétisés et caractérisés par spectroscopies FTIR, RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C. La structure cristalline du complexe de cuivre(II) a été étudiée par diffraction des rayons X (XRD), FTIR, analyse de la surface Hirshfeld et analyse électrochimique. Le composé se cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace non-centrosymétrique P212121. L'analyse Hirshfeld a révélé la présence de liaisons hydrogène O...H et CH...HC, ainsi que des interactions faibles CH...π dans l'arrangement cristallin. Les graphiques des empreintes digitales ont montré la prédominance d'interactions H...H (69,9%) et H...O/O...H (12,8%) dans la structure cristalline du complexe.

Pour obtenir plus d'informations, des calculs de DFT/6-311++g(d, p) ont été réalisés en évaluant les performances de trois fonctionnelles d'échange-corrélation : M06-2X, B3LYP-CAM et CAM-B3LYPD3BJ. Ces calculs visaient à prédire les longueurs des liaisons à la fois covalentes et non covalentes au sein du complexe métallique étudié. Des informations supplémentaires ont été obtenues grâce à plusieurs calculs, y compris les orbitales atomiques naturelles (NAO), les orbitales de liaison naturelles (NBO) et l'analyse de la théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM).

في هذا العمل، قمنا بتصنيع سبع قواعد شيف، حيث تم استخدام اثنتين منها كليغاندات للتعقيد مع ملحين معدنيين (النحاس والزنك). بدأنا مع كواشف أمينية وأحماض أمينية، والتي خضعت لتفاعل تكثيف بسيط مع الفورمالين والأسيتيل أسيتون لتكوين الليغاندات القائمة على الأحماض الأمينية المستخدمة في مجمعاتنا.

تم تخليق هذه المركبات الجديدة وتوصيفها باستخدام مطيافية FTIR و NMR 1 و 13C. تم دراسة التركيب البلوري لمجمع النحاس (II) بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD)، وتحليل FTIR، وتحليل سطح هيرشفيلد والتحليل الكهروكيميائي. يتبلور المركب في النظام المعيني القائم مع مجموعة الفضاء غير المتماثلة P212121. كشف تحليل هيرشفيلد عن وجود روابط هيدروجينية O...H و CH...HC، بالإضافة إلى تفاعلات ضعيفة CH...π في الترتيب البلوري. أظهرت مخططات بصمات الأصابع غلبة التفاعلات (69.9%) H...H و (12.8%) H...O/O...H في التركيب البلوري للمجمع.

للحصول على مزيد من المعلومات، تم إجراء حسابات DFT/6-311+ و تقييم أداء ثلاث دوال تبادل-ارتباط: M06-2X و B3LYP-CAM و CAM-B3LYP-D3BJ. هدفت هذه الحسابات إلى التنبؤ بأطوال الروابط التساهمية وغير التساهمية داخل المركب المعدني المدروس. تم الحصول على معلومات إضافية من خلال حسابات مختلفة، بما في ذلك المدارات الذرية الطبيعية (NAO) والمدارات الرابطة الطبيعية (NBO) وتحليل نظرية الكم للذرات في الجزيئات (QAIM).

---

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---

## Références bibliographiques

1. S. Nigam and S. Rutan, *Applied Spectroscopy*, 2001, **55**, 362A-370A.
2. J. L. Ferreira da Silva, K. Shimizu and M. Teresa Duarte, *CrystEngComm*, 2017, **19**, 2802-2812.
3. K. Fukui, T. Yonezawa and H. Shingu, *The Journal of Chemical Physics*, 1952, **20**, 722-725.
4. F. Aouaidjia, A. Messai, R. Siab and A. I. Ayesh, *Polyhedron*, 2017, **133**, 257-263.
5. A. Messai, D. Bilge, M. Bilge and C. Parlak, *Journal of Molecular Structure*, 2017, **1137**, 349-353.
6. N. Benali-cherif and A. Messai, 2017.
7. S. Densil, C.-H. Chang, C.-L. Chen, A. Mathavan, A. Ramdass, V. Sathish, P. Thanasekaran, W.-S. Li and S. Rajagopal, *Luminescence*, 2018, **33**, 780-789.
8. G. Barone, A. Terenzi, A. Lauria, A. M. Almerico, J. M. Leal, N. Busto and B. García, *Coordination Chemistry Reviews*, 2013, **257**, 2848-2862.
9. S. H. S. Saleem, M. Sankarganesh, P. R. A. Jose, K. Sakthikumar, L. Mitu and J. D. Raja, *Journal of Chemistry*, 2017, **2017**, 3831507.
10. G. L. Eichhorn and N. D. Marchand, *Journal of the American Chemical Society*, 1956, **78**, 2688-2691.
11. A. K. Sah, M. Kato and T. Tanase, *Chemical Communications*, 2005, DOI: 10.1039/B413923B, 675-677.
12. P. Alreja and N. Kaur, *Inorganica Chimica Acta*, 2018, **480**, 127-131.
13. B. L. Vallee and R. J. Williams, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1968, **59**, 498-505.
14. T. O. Aiyelabola, D. A. Isabirye, E. O. Akinkunmi, O. A. Ogunkunle and I. A. O. Ojo, *Journal of Chemistry*, 2016, **2016**, 7317015.
15. J. L. Boer, S. B. Mulrooney and R. P. Hausinger, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 2014, **544**, 142-152.
16. J. P. Grundhoefer, E. E. Hardy, M. M. West, A. B. Curtiss and A. E. V. Gorden, *Inorganica Chimica Acta*, 2019, **484**, 125-132.
17. M. I. Bruce, *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, **248**, 1603-1625.
18. T. Arliguie, M. Doux, N. Mézailles, P. Thuéry, P. Le Floch and M. Ephritikhine, *Inorganic Chemistry*, 2006, **45**, 9907-9913.
19. M. h. Chahma, N. Hassan, A. Alberola, H. Stoeckli-Evans and M. Pilkington, *Inorganic Chemistry*, 2007, **46**, 3807-3809.
20. B. E. Moulton, A. K. Duhme-Klair, I. J. S. Fairlamb, J. M. Lynam and A. C. Whitwood, *Organometallics*, 2007, **26**, 6354-6365.
21. R. Rajavel, M. S. Vadivu and C. Anitha, *E-Journal of Chemistry*, 2008, **5**, 583487.
22. S. Daravath, A. Rambabu, N. Ganji, G. Ramesh, P. V. Anantha Lakshmi and Shivaraj, *Journal of Molecular Structure*, 2022, **1249**, 131601.
23. T. Rosu, E. Pahontu, C. Maxim, R. Georgescu, N. Stanica, G. L. Almajan and A. Gulea, *Polyhedron*, 2010, **29**, 757-766.
24. F. Rahmatpour, M. Kosari and N. Monadi, *Journal of Molecular Structure*, 2022, **1253**, 132102.
25. A. Ali, M. Pervaiz, Z. Saeed, U. Younas, R. Bashir, S. Ullah, S. M. Bukhari, F. Ali, S. Jelani, A. Rashid and A. Adnan, *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, **145**, 109903.
26. A. Hamdaoui, A. Messai, N. Benyza, T. Lanez and K. Sayin, *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 2017, **9**, 183-205.

27. N. Benyza, A. Messai, A. Hamdaoui, T. Lanez and K. Sayin, *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 2017, **9**, 770-789.
28. A. Messai, R. Benali-Cherif, E. Jeanneau and N. Benali-Cherif, *Acta Crystallographica Section E*, 2011, **67**, m1204.
29. B. Le Guennic, S. Petit, G. Chastanet, G. Pilet, N. B. Amor and V. Robert, *Inorganic Chemistry*, 2008, **47**, 572-577.
30. P. Arnaud, B. Jamart, J. Bodiguel and N. Brosse, *Les cours de Paul Arnaud - Cours de Chimie organique - 20e éd.: Cours avec 350 questions et exercices corrigés*, Dunod, 2021.
31. R. D. Köhn, L. T. Laudo, Z. Pan, F. Speiser and G. Kociok-Köhn, *Dalton Transactions*, 2009, 4556-4568.
32. R. D. Köhn, L. Tomás Laudo, Z. Pan, F. Speiser and G. Kociok-Köhn, *Dalton Transactions*, 2009, DOI: 10.1039/B819268E, 4556-4568.
33. R. D. Köhn, M. Haufe, G. Kociok-Köhn and A. C. Filippou, *Inorganic chemistry*, 1997, **36**, 6064-6069.
34. N. Nimitsiriwat, V. C. Gibson, E. L. Marshall, P. Takolpuckdee, A. K. Tomov, A. J. P. White, D. J. Williams, M. R. J. Elsegood and S. H. Dale, *Inorganic Chemistry*, 2007, **46**, 9988-9997.
35. I. J. Blackmore, V. C. Gibson, P. B. Hitchcock, C. W. Rees, D. J. Williams and A. J. P. White, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 6012-6020.
36. C. Wellington and B. Tollens, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1885, **18**, 3298-3311.
37. L. Henry, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* 1893, **12**, 200.
38. L. Henry, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* 1895, **14**, 23.
39. *Journal of the Chemical Society, Abstracts*, 1895, **68**, A317-A404.
40. D. C. Bradley, H. Dawes, D. M. Frigo, M. B. Hursthouse and B. Hussain, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1987, **325**, 55-67.
41. M. V. Baker, P. J. Barnard, S. J. Berners-Price, S. K. Brayshaw, J. L. Hickey, B. W. Skelton and A. H. White, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2005, **690**, 5625-5635.
42. S. Latreche, Magister, Thèse de Magister, Oum el bouaghi, , 2003.
43. J. Graymore, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1932, DOI: 10.1039/JR9320001353, 1353-1357.
44. C. W. Hoerr, E. Rapkin, A. E. Brake, K. N. Warner and H. J. Harwood, *Journal of the American Chemical Society*, 1956, **78**, 4667-4670.
45. S. Latreche, These de Doctort, thèse de doctorat, Constantine, , 2011.
46. F. G. Riddell, *The conformational analysis of heterocyclic compounds*, Academic Press, 1980.
47. R. D. Köhn, G. Kociok-Köhn and M. Haufe, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1995, **501**, 303-307.
48. S. K. Shukla, A. K. Singh and M. A. Quraishi, *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, **7**, 3371-3389.
49. H. Schiff, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1864, **131**, 118-119.
50. D. N. Dhar and C. L. Taploo, *Journal of Scientific and Industrial Research*, 1982, **41**, 501-506.
51. A. Hameed, M. al-Rashida, M. Uroos, S. Abid Ali and K. M. Khan, *Expert Opinion on Therapeutic Patents*, 2017, **27**, 63-79.
52. M. A. Malik, O. A. Dar, P. Gull, M. Y. Wani and A. A. Hashmi, *MedChemComm*, 2018, **9**, 409-436.
53. G. Book, *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 2014, **528**.
54. R. A. Gaussian09, Inc., Wallingford CT, 2009, **121**, 150-166.

55. R. J. Fessenden, J. S. Fessenden and M. W. Logue, *Organic Chemistry*, Brooks/Cole Publishing Company, 1998.
56. A. Streitwieser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower and P. J. Corfield, *Introduction to organic chemistry*, Macmillan New York, 1992.
57. S. Dutta and A. Chakravorty, *Polyhedron*, 1994, **13**, 1811-1816.
58. C. Y. Wong, R. McDonald and R. G. Cavell, *Inorganic Chemistry*, 1996, **35**, 325-334.
59. V. Beghetto, U. Matteoli and A. Scrivanti, *Chemical Communications*, 2000, DOI: 10.1039/A908447I, 155-156.
60. V. Barba, J. Vázquez, F. López, R. Santillan and N. Farfán, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2005, **690**, 2351-2357.
61. R. Manchanda, G. W. Brudvig and R. H. Crabtree, *Coordination Chemistry Reviews*, 1995, **144**, 1-38.
62. T. L. Siddall, N. Miyaura, J. C. Huffman and J. K. Kochi, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1983, DOI: 10.1039/C39830001185, 1185-1186.
63. M. S. Ray, R. Bhattacharya, S. Chaudhuri, L. Righi, G. Bocelli, G. Mukhopadhyay and A. Ghosh, *Polyhedron*, 2003, **22**, 617-624.
64. M. Mikuriya, Y. Hashimoto and A. Kawamori, *Chemistry Letters*, 1995, **24**, 1095-1096.
65. M. Amirnasr, K. J. Schenk, S. Meghdadi and M. Morshedi, *Polyhedron*, 2006, **25**, 671-677.
66. L. Salmon, P. Thuéry, E. Rivière, J.-J. Girerd and M. Ephritikhine, *Chemical Communications*, 2003, DOI: 10.1039/B212635D, 762-763.
67. T. Le Borgne, E. Rivière, J. Marrot, P. Thuéry, J.-J. Girerd and M. Ephritikhine, *Chemistry – A European Journal*, 2002, **8**, 773-783.
68. S. Salehzadeh, S. M. Nouri, H. Keypour and M. Bagherzadeh, *Polyhedron*, 2005, **24**, 1478-1486.
69. T. Weyl and R. Cornubert, *Les méthodes de la chimie organique: traité concernant les travaux de laboratoire*, H. Dunod et E. Pinat, 1920.
70. N. L. Allinger, *Chimie organique*, McGraw-Hill, 1976.
71. 2,920,101, 1960.
72. K. N. Campbell, A. H. Sommers and B. K. Campbell, *Journal of the American Chemical Society*, 1944, **66**, 82-84.
73. T. E. Olalekan, I. A. Adejoro, B. VanBrecht and G. M. Watkins, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, **139**, 385-395.
74. R. Ramesh and S. Maheswaran, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2003, **96**, 457-462.
75. S. Kumar, D. N. Dath and P. Saxena, *J. of Scientific and Industrial Research*, 2009, **68**, 181-187.
76. A. Nishinaga, T. Yamada, H. Fujisawa, K. Ishizaki, H. Ihara and T. Matsuura, *Journal of Molecular Catalysis*, 1988, **48**, 249-264.
77. K. K. M. Yusuff and R. Sreekala, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1992, **30**, 2595-2599.
78. H. Chakraborty, N. Paul and M. L. Rahman, *Transition Metal Chemistry*, 1994, **19**, 524-526.
79. P. Saxena and R. Murugavel, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2018, **868**, 76-85.
80. M. Varyani, P. K. Khatri and S. L. Jain, *Catalysis Communications*, 2016, **77**, 113-117.
81. H. Xiao, K. Chen, D. Cui, N. Jiang, G. Yin, J. Wang and R. Wang, *New Journal of Chemistry*, 2014, **38**, 2386-2393.
82. S. Q. Memon, N. Memon, A. Mallah, R. Soomro and M. Y. Khuhawar, *Current Analytical Chemistry*, 2014, **10**, 393-417.
83. H. Chen and J. Rhodes, *Journal of Molecular Medicine*, 1996, **74**, 497-504.

84. N. K. Chaudhary, B. Guragain, S. K. Chaudhary and P. Mishra, *Bibechana*, 2021, **18**, 214-230.
85. S. Kaushik, S. K. Paliwal, M. R. Iyer and V. M. Patil, *Medicinal Chemistry Research*, 2023, **32**, 1063-1076.
86. M. T. Kaczmarek, M. Zabiszak, M. Nowak and R. Jastrzab, *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, **370**, 42-54.
87. H. Liu, S. Ding, Q. Lu, Y. Jian, G. Wei and Z. Yuan, *ACS Omega*, 2022, **7**, 7585-7594.
88. W. Radecka-Paryzek, I. Pospieszna-Markiewicz and M. Kubicki, *Inorganica Chimica Acta*, 2007, **360**, 488-496.
89. D. M. Boghaei, E. Askarizadeh and A. Bezaatpour, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2008, **69**, 624-628.
90. Y. Prashanthi, K. Kiranmai, N. J. P. Subhashini and Shivaraj, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2008, **70**, 30-35.
91. in *Introduction to Coordination Chemistry*, 2010, DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470687123.ch3>, pp. 41-82.
92. M. Roche, *Chimie des solutions*, Technique et documentation, 1990.
93. G. Schwarzenbach, in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, eds. H. J. Emeleus and A. G. Sharpe, Academic Press, 1961, vol. 3, pp. 257-285.
94. B. L. O'Dell, *Medical Clinics of North America*, 1976, **60**, 687-703.
95. R. M. Silverstein, D. J. Kiemle and F. X. Webster, *The Spectrometric Identification of Organic Compounds, Eighth Edition Wiley E-Text Reg Card*, John Wiley & Sons, Incorporated, 2014.
96. P. Nicole, *Techniques de l'ingénieur Caractérisation et propriétés de la matière*, 1998, **base documentaire : TIP510WEB**.
97. P. Riello, P. Canton and G. Fagherazzi, *Journal of Applied Crystallography*, 1998, **31**, 78-82.
98. A. E. Zantout and O. I. Zhupanska, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, **41**, 1719-1727.
99. R. Jenkins and R. Snyder, *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*, Wiley, 1996.
100. M. Buerger, *Journal*, 1958.
101. A. Spek, *Acta Crystallographica Section D*, 2009, **65**, 148-155.
102. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo and A. Guagliardi, *Journal of Applied Crystallography*, 1993, **26**, 343-350.
103. G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A*, 2008, **64**, 112-122.
104. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler and J. van de Streek, *Journal of Applied Crystallography*, 2006, **39**, 453-457.
105. K. Brandenburg, *Bonn, Germany*, 2005.
106. L. Farrugia, *Journal of Applied Crystallography*, 1997, **30**, 565.
107. W. Orville-Thomas, *Journal*, 1996.
108. H. Chebbi, A. Boumakhla, M. F. Zid and A. Guesmi, *Acta Crystallographica Section E*, 2017, **73**, 1453-1457.
109. P. R. Spackman, M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, *Journal of Applied Crystallography*, 2021, **54**, 1006-1011.
110. J. J. Koenderink and A. J. van Doorn, *Image and Vision Computing*, 1992, **10**, 557-564.
111. K. Klai, C. Jelsch, F. Lefebvre, V. Ferretti, C. B. Nasr and K. Kaabi, *Solid State Sciences*, 2020, **101**, 106119.
112. M. Spackman, *Cryst Crystallogr Sect B*, 2004, **60**, 627.
113. J. J. McKinnon, F. P. Fabbiani and M. A. Spackman, *Crystal growth & design*, 2007, **7**, 755-769.
114. M. A. Spackman and D. Jayatilaka, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 19-32.

115. J. J. McKinnon, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, *Chemical Communications*, 2007, 3814-3816.
116. S. Wolff, D. Grimwood, J. McKinnon, M. Turner, D. Jayatilaka and M. Spackman, *University of Western Australia*, 2012, **75**, 15-16.
117. S. Miertuš, E. Scrocco and J. Tomasi, *Chemical Physics*, 1981, **55**, 117-129.
118. R. Dennington, T. Keith, J. Millam and V. GaussView, *Shawnee Mission KS, GaussView, Version*, 2009, **5**.
119. F. M., *Journal*, 2009, **201**.
120. S. Amirat, F. Madi, M. Bououdina, A. Gheid, A. Zaboub, L. Nouar and R. Merdes, *Materials Research Express*, 2019, **6**, 075104.
121. A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics*. doi: <https://doi.org/10.1063/1.464913>, 1993.
122. M. A. Spackman and J. J. McKinnon, *CrystEngComm*, 2002, **4**, 378-392.
123. S. Y. Ebrahimipour, I. Sheikhsheoie, J. Castro, W. Haase, M. Mohamadi, S. Foro, M. Sheikhsheoie and S. Esmaeili-Mahani, *Inorganica Chimica Acta*, 2015, **430**, 245-252.
124. N. Raman, A. Kulandaisamy, C. Thangaraja, P. Manisankar, S. Viswanathan and C. Vedhi, *Transition Metal Chemistry*, 2004, **29**, 129-135.
125. Y. Zhao and D. G. Truhlar, *Theoretical Chemistry Accounts*, 2008, **120**, 215-241.
126. S. Baskaran, P. Venuvanalingam and C. Sivasankar, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2011, **696**, 2627-2634.
127. I. K. Petrushenko and K. B. Petrushenko, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, **206**, 498-505.
128. F. A. Mohammed and H. I. Abbood, *International Journal of Advanced Engineering Research and Science*, 2017, **4**, 237213.
129. M. Lashanizadegan, R. K. Alavijeh and M. Anafcheh, *Journal of Molecular Structure*, 2017, **1146**, 450-457.
130. H. Bougherara, R. Kadri, M. Kadri, M. Yekhlef and A. Boumaza, *Journal of Molecular Structure*, 2021, **1223**, 128855.
131. A. Khaled, R. Kadri, M. Kadri and M. Berredjem, *Journal of Molecular Structure*, 2022, **1263**, 133003.
132. D. Guibedj, H. Bougherara, M. Kadri, H. Akkari, M. Berredjem and A. Khaled, *Journal of Molecular Structure*, 2020, **1202**, 127190.
133. A. Boughougal, R. Kadri, M. Kadri, J. B. Tommasino, G. Pilet, A. Messai and D. Luneau, *Journal of Molecular Structure*, 2023, **1282**, 135141.
134. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *The Journal of Chemical Physics*, 2010, **132**, 154104.
135. J. Antony and S. Grimme, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, **8**, 5287-5293.
136. S. Grimme, *Journal of Computational Chemistry*, 2006, **27**, 1787-1799.
137. S. Grimme, *WIREs Computational Molecular Science*, 2011, **1**, 211-228.
138. I. M. Khan, S. Shakya, R. Akhtar, K. Alam, M. Islam and N. Alam, *Bioorganic Chemistry*, 2020, **100**, 103872.
139. S. Altürk, D. Avcı, A. Başoğlu, Ö. Tamer, Y. Atalay and N. Dege, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, **190**, 220-230.
140. S. Murugavel, V. Vetri velan, D. Kannan and M. Bakthadoss, *Journal of Molecular Structure*, 2017, **1127**, 457-475.
141. S. Kumar, A. Radha, M. Kour, R. Kumar, A. Chouaih and S. K. Pandey, *Journal of Molecular Structure*, 2019, **1185**, 212-218.
142. S. H. Sumrra, A. H. Atif, M. N. Zafar, M. Khalid, M. N. Tahir, M. F. Nazar, M. A. Nadeem and A. A. C. Braga, *Journal of Molecular Structure*, 2018, **1166**, 110-120.
143. R. T. Sanderson, *Chemical Bonds and Bond Energy*, Academic Press, 1976.

144. P. K. Chattaraj, H. Lee and R. G. Parr, *Journal of the American Chemical Society*, 1991, **113**, 1855-1856.
145. A. E. Reed, L. A. Curtiss and F. Weinhold, *Chemical Reviews*, 1988, **88**, 899-926.
146. A. E. Reed, R. B. Weinstock and F. Weinhold, *The Journal of Chemical Physics*, 1985, **83**, 735-746.
147. K. Sarojini, H. Krishnan, C. C. Kanakam and S. Muthu, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, **108**, 159-170.
148. H. Mousazadeh, K. D. Safa and R. Ghadari, *Journal of Molecular Structure*, 2018, **1167**, 200-208.
149. K. B. Wiberg, *Tetrahedron*, 1968, **24**, 1083-1096.
150. Y. Ge, A. Le, G. J. Marquino, P. Q. Nguyen, K. Trujillo, M. Schimelfenig and A. Noble, *ACS Omega*, 2019, **4**, 18809-18819.

## ANNEXE

Figure 39: spectre IR de R1

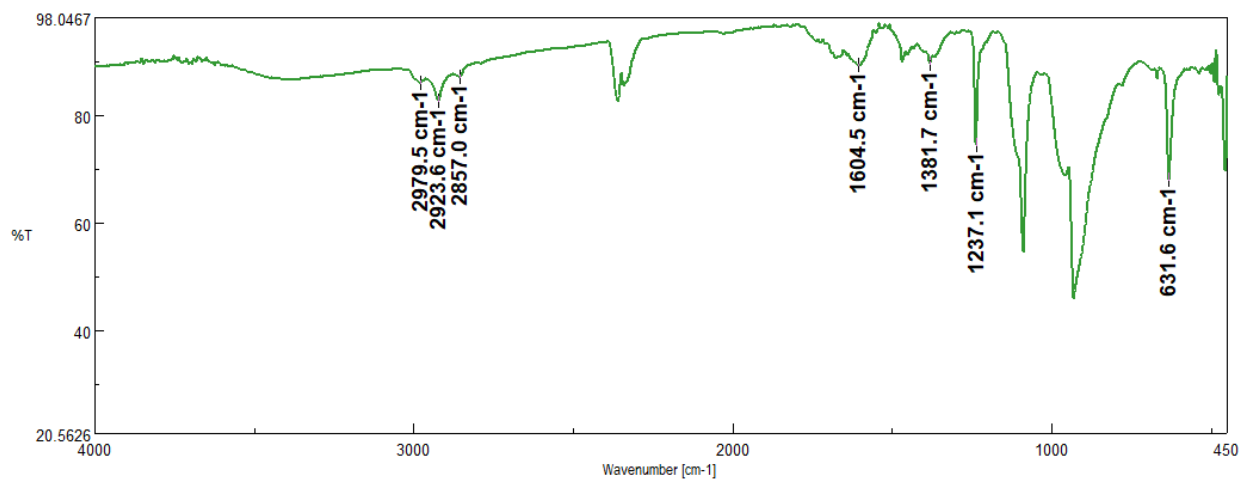


Figure 40: spectre IR de R2

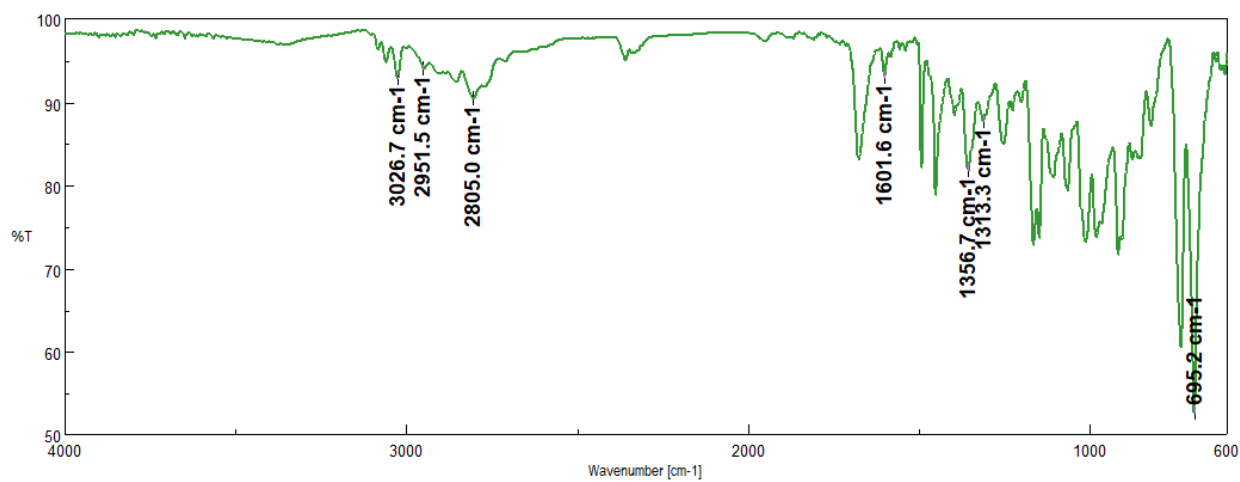


Figure 41: spectre RMN H1 de R2

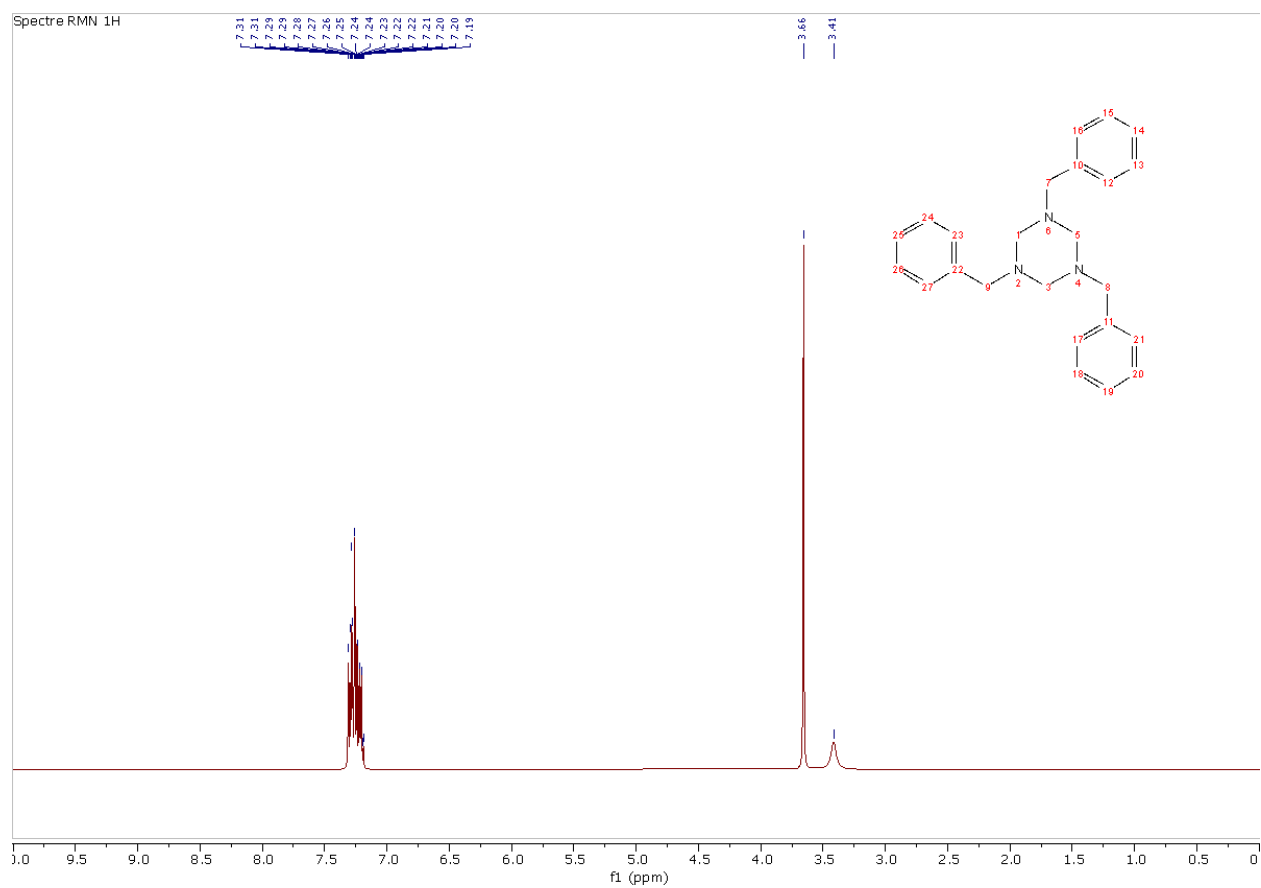


Figure 42: spectre RMN C13 de R2

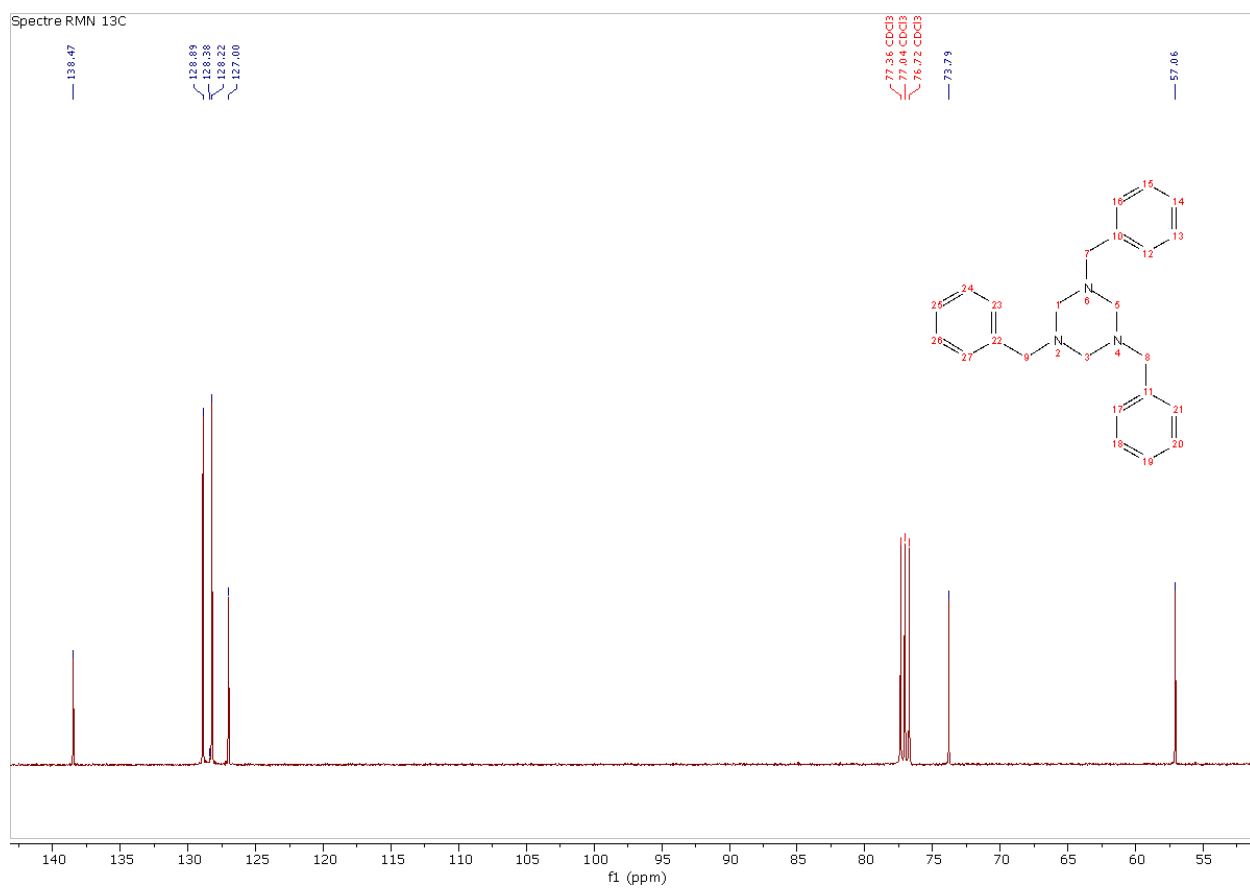


Figure 43:spectre UV de R3

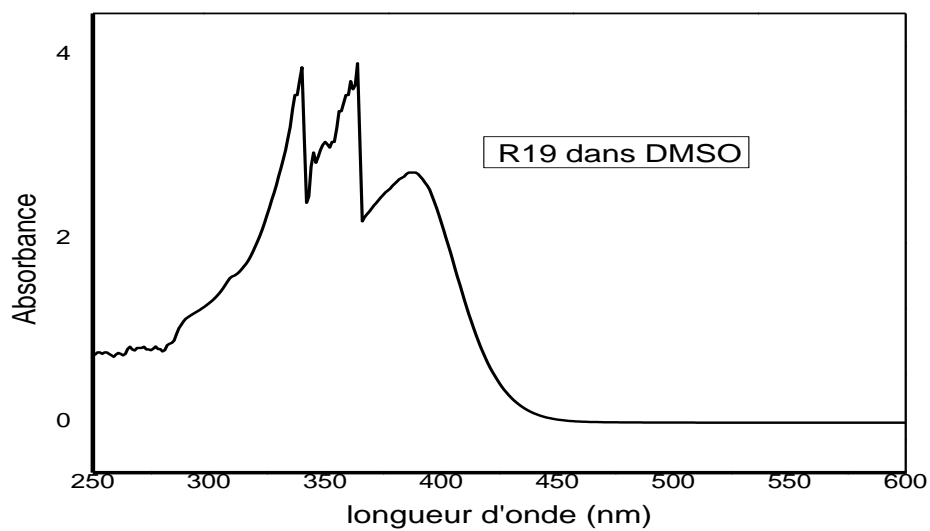
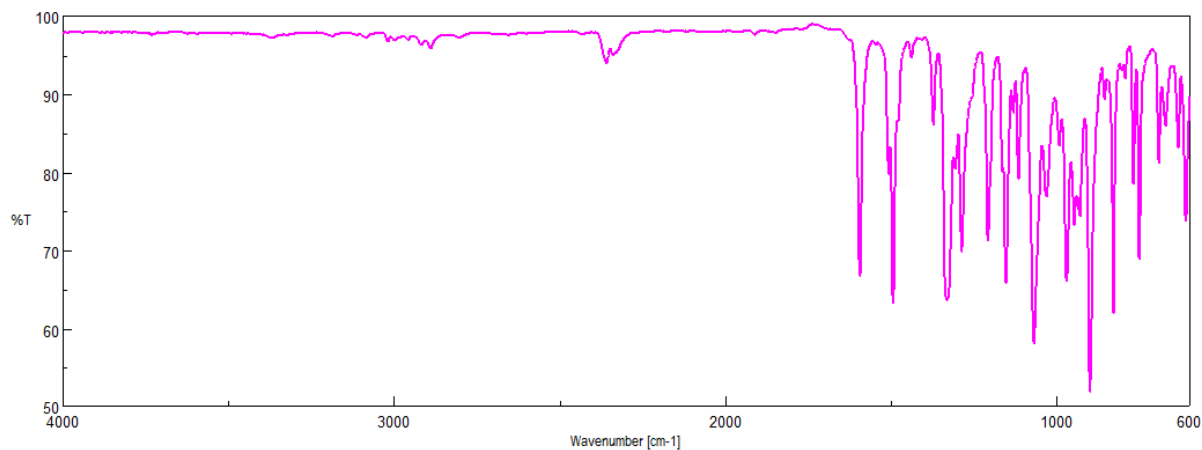
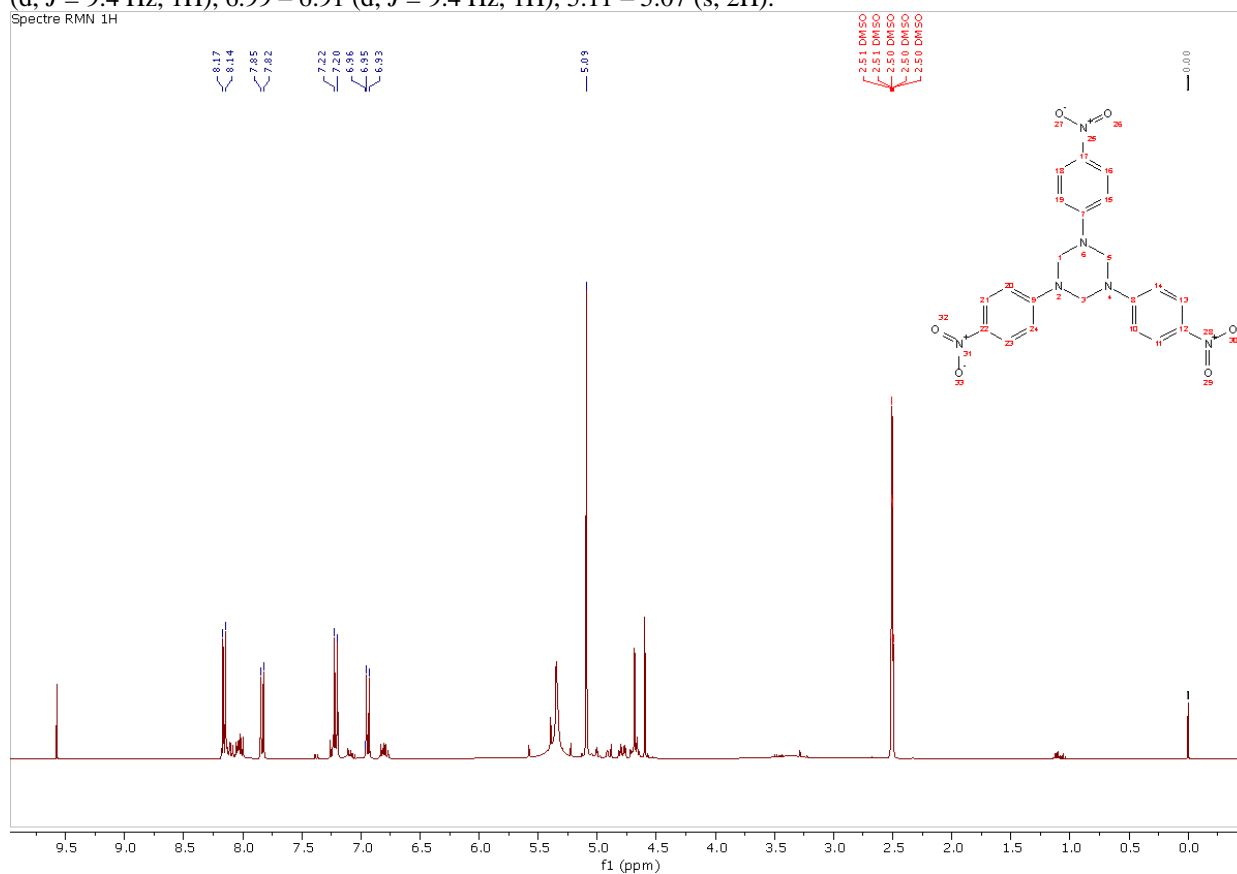


Figure 44:spectre IR de R3 ( d'origine R19)



**Figure 45: spectre RMN 1H de R3**

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  8.19 – 8.12 (d,  $J = 9.4$  Hz, 1H), 7.87 – 7.80 (d,  $J = 9.4$  Hz, 1H), 7.25 – 7.18 (d,  $J = 9.4$  Hz, 1H), 6.99 – 6.91 (d,  $J = 9.4$  Hz, 1H), 5.11 – 5.07 (s, 2H).



**Figure 46: spectre RMN 13C de R3**

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{DMSO}$ )  $\delta$  150.46, 139.03, 125.63, 124.84, 115.01, 114.62, 99.32.

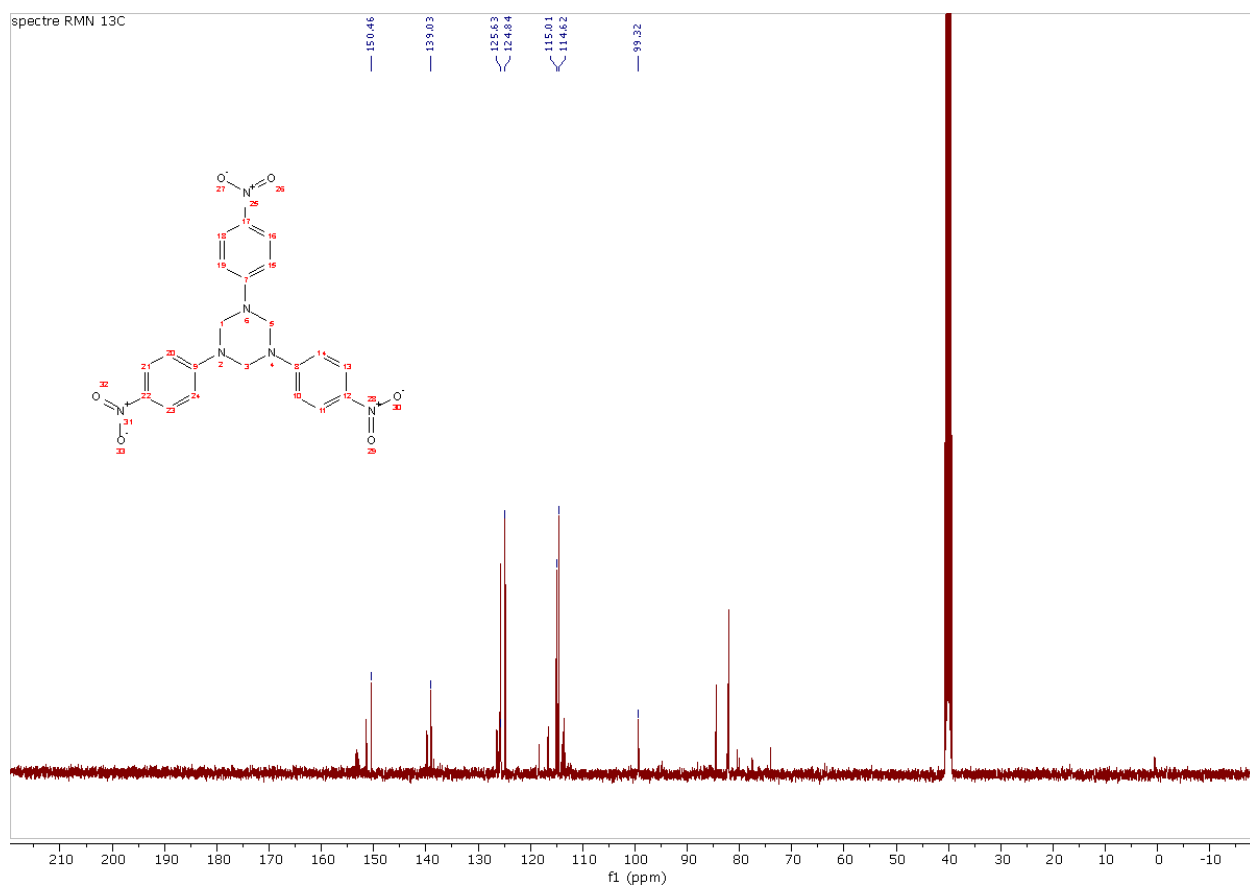


Figure 47:spectre IR de R4

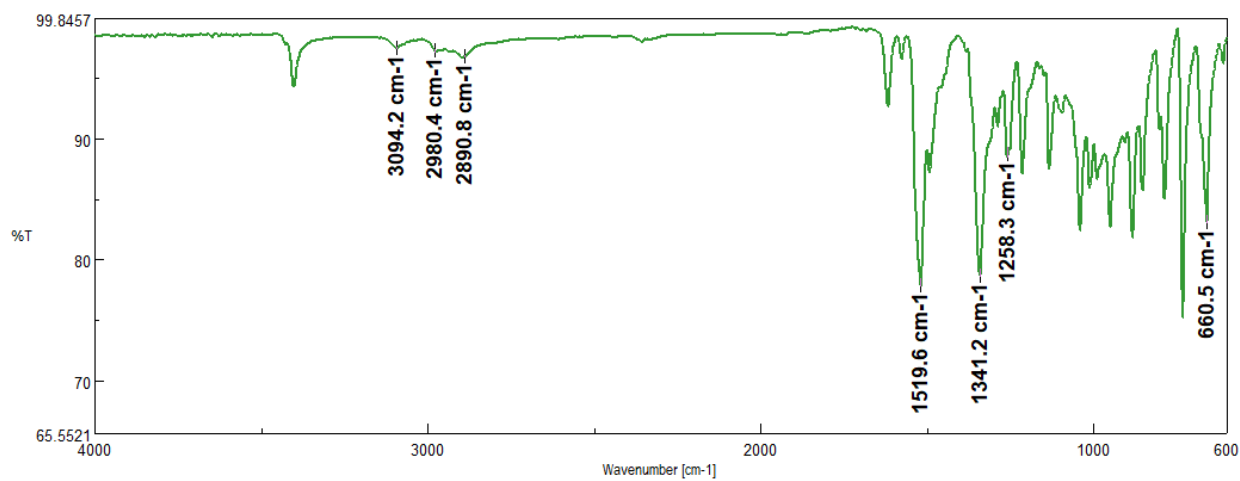


Figure 48: spectre RMN H1 de R4

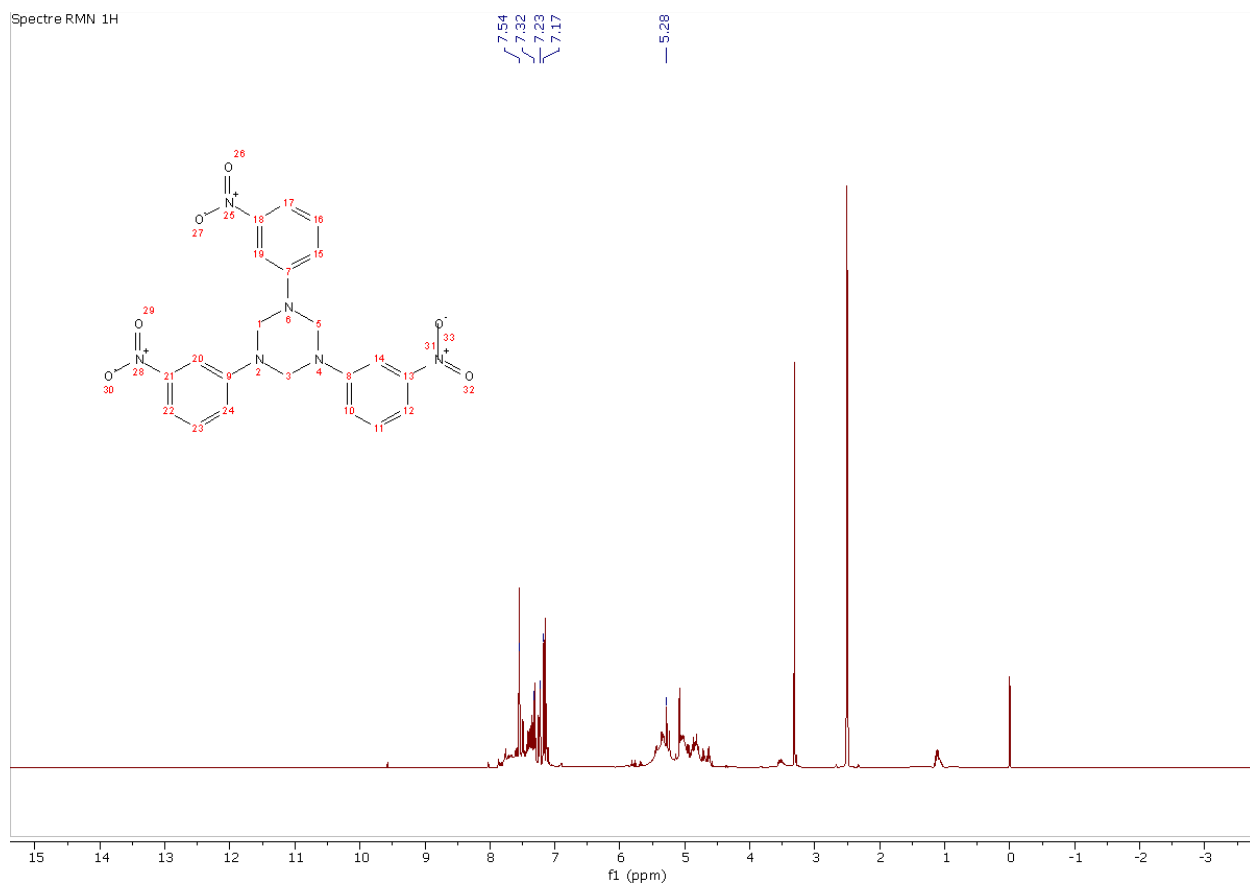


Figure 49: spectre RMN C13 de R4

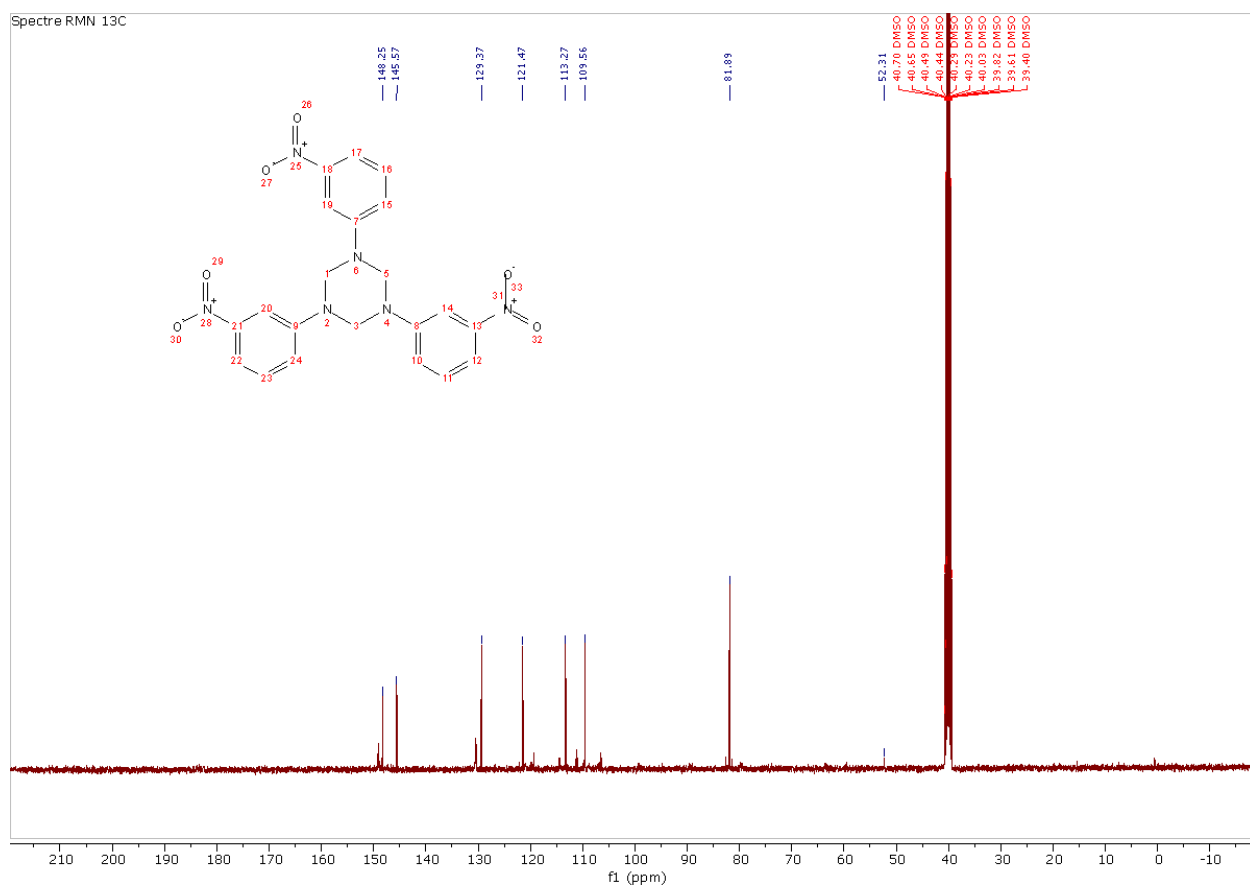


Figure 50: spectre IR de R5

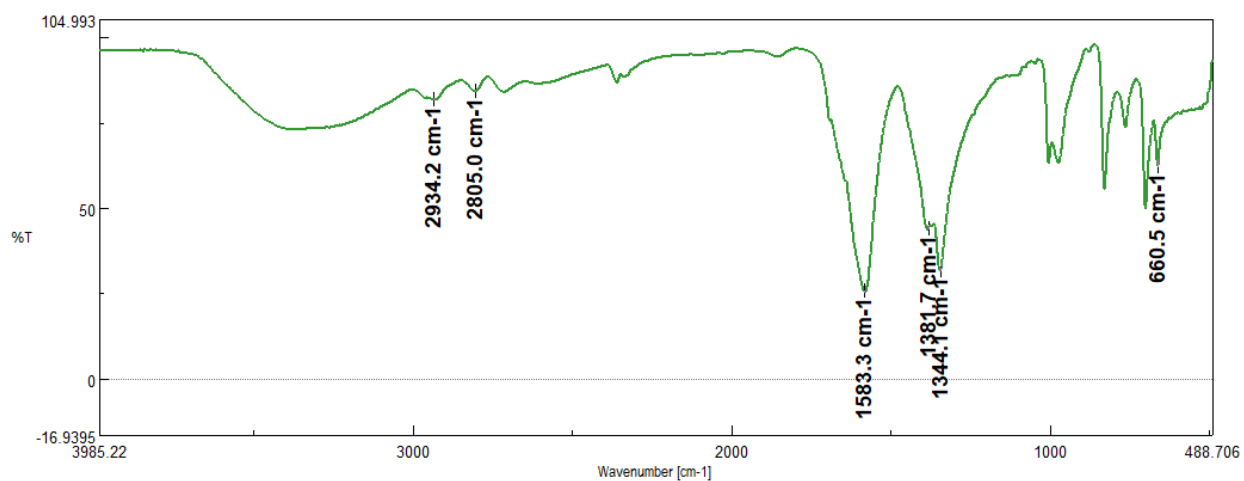
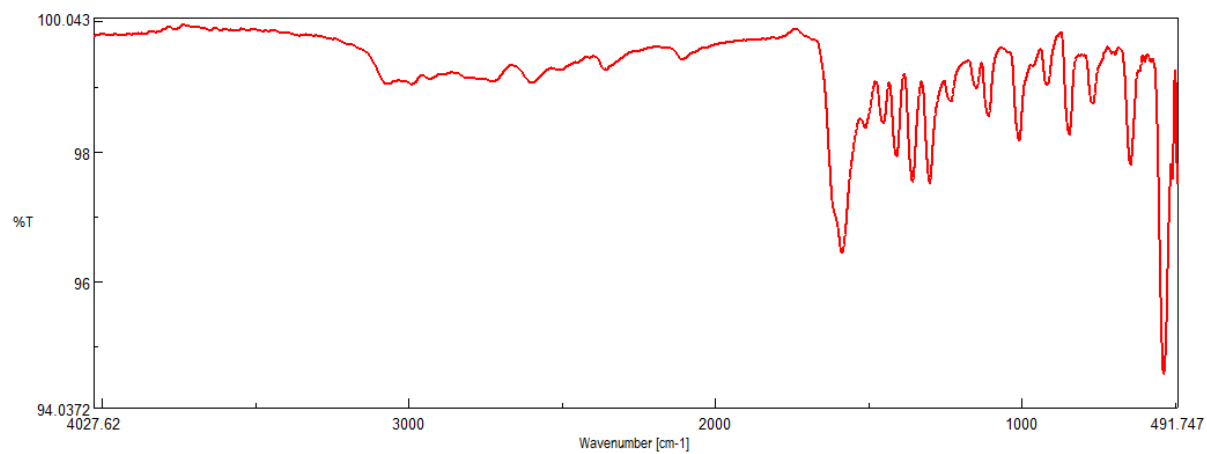
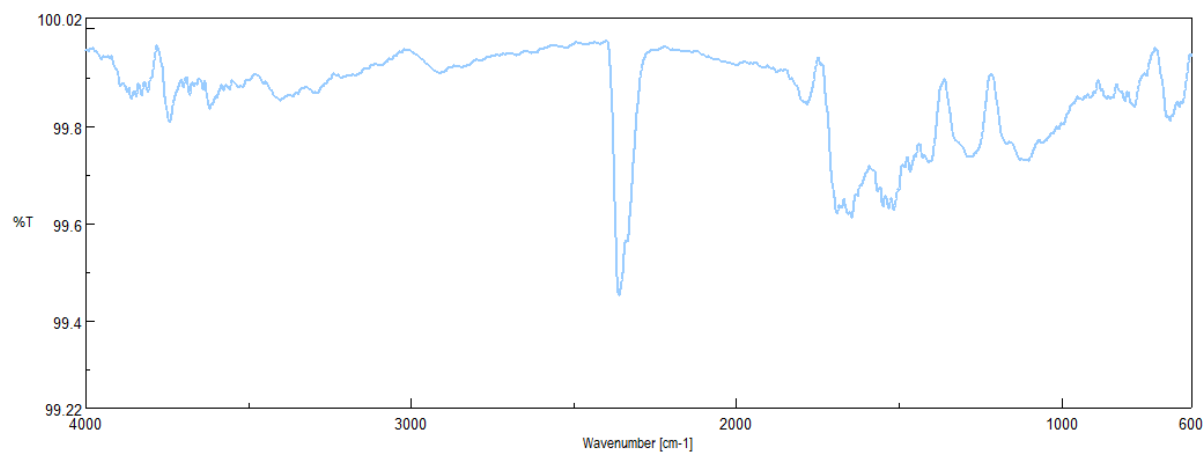


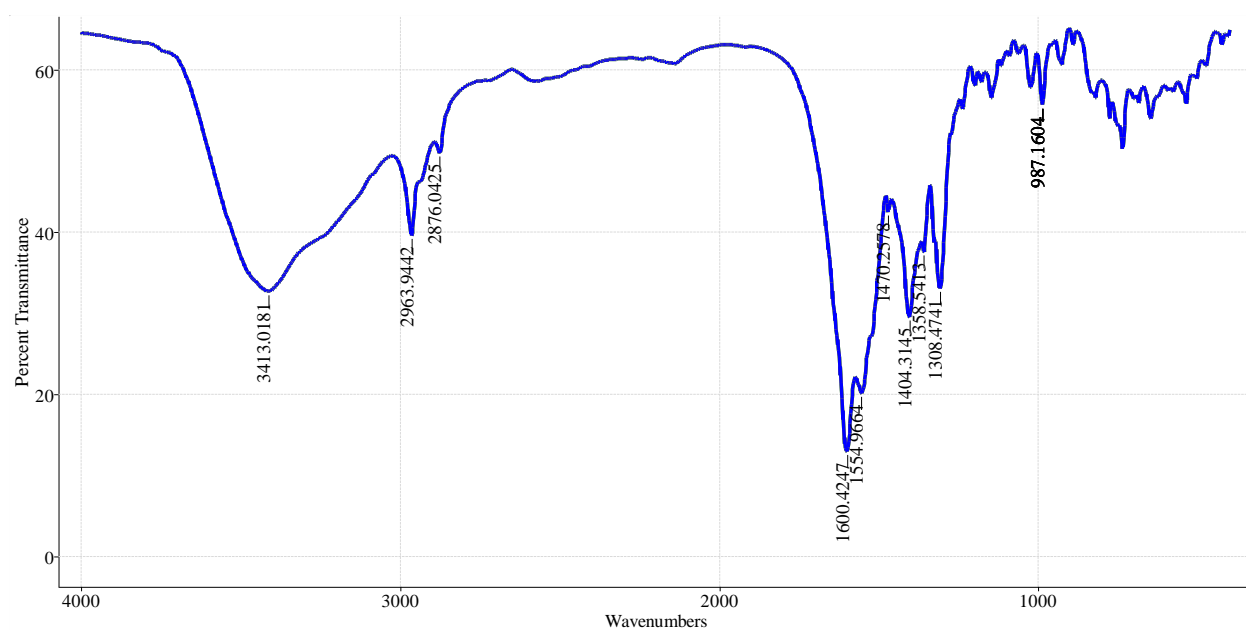
Figure 51: spectre IR de R6



**Figure 52: spectre IR de R7**



**Figure 53: spectre IR de P1**



**Figure 54: spectre RMN 1H de P1**

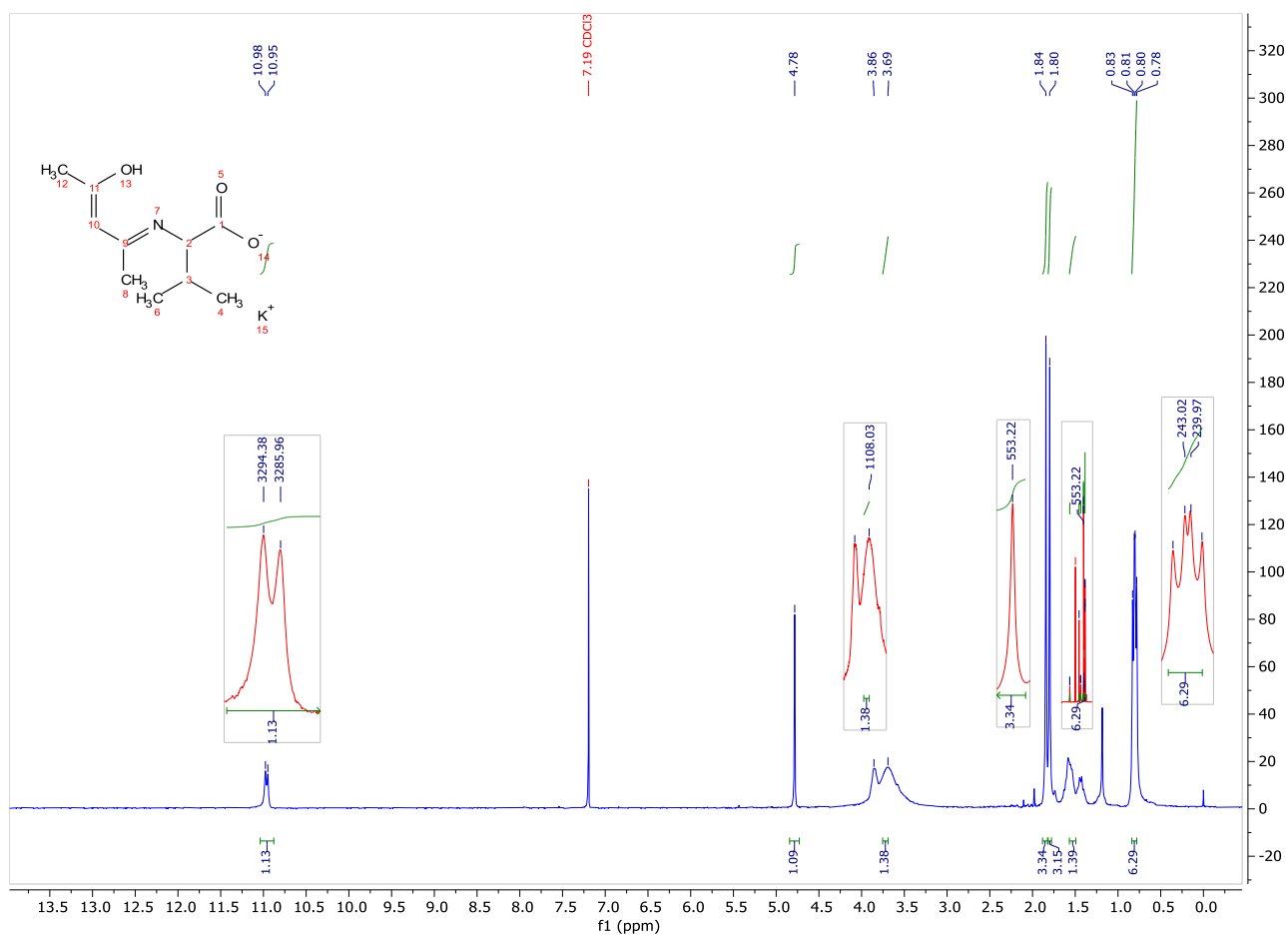
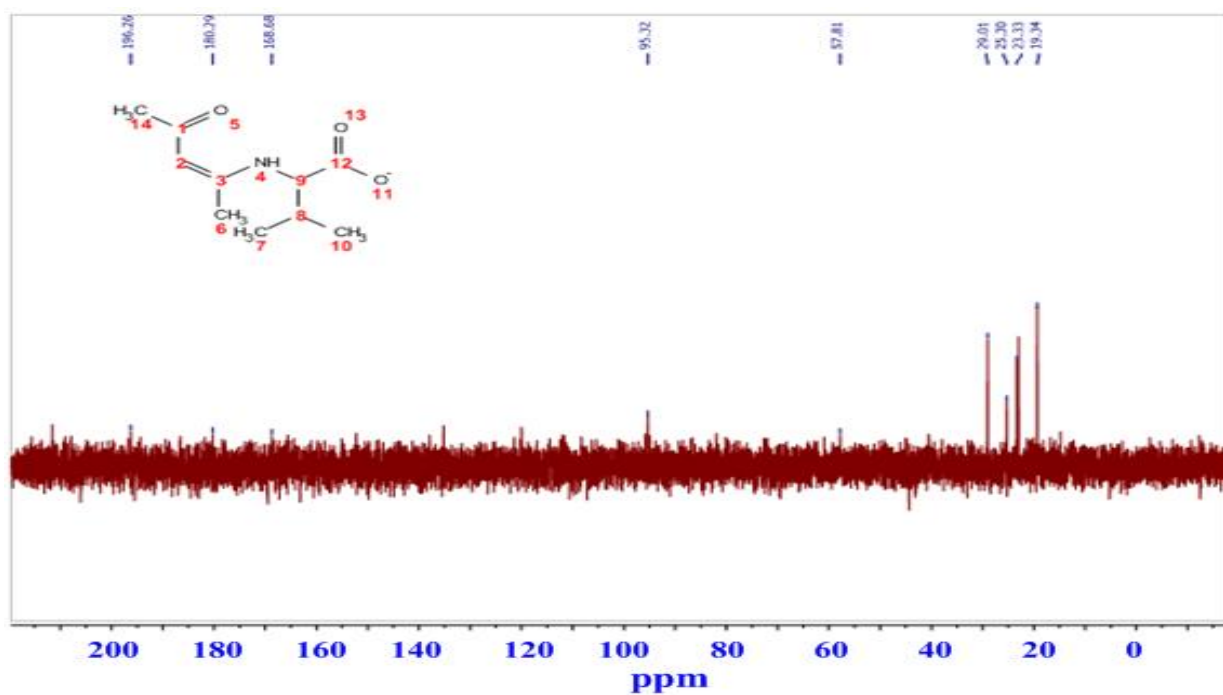
Figure 55: spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de P1

Figure 56: spectre IR P1Cu

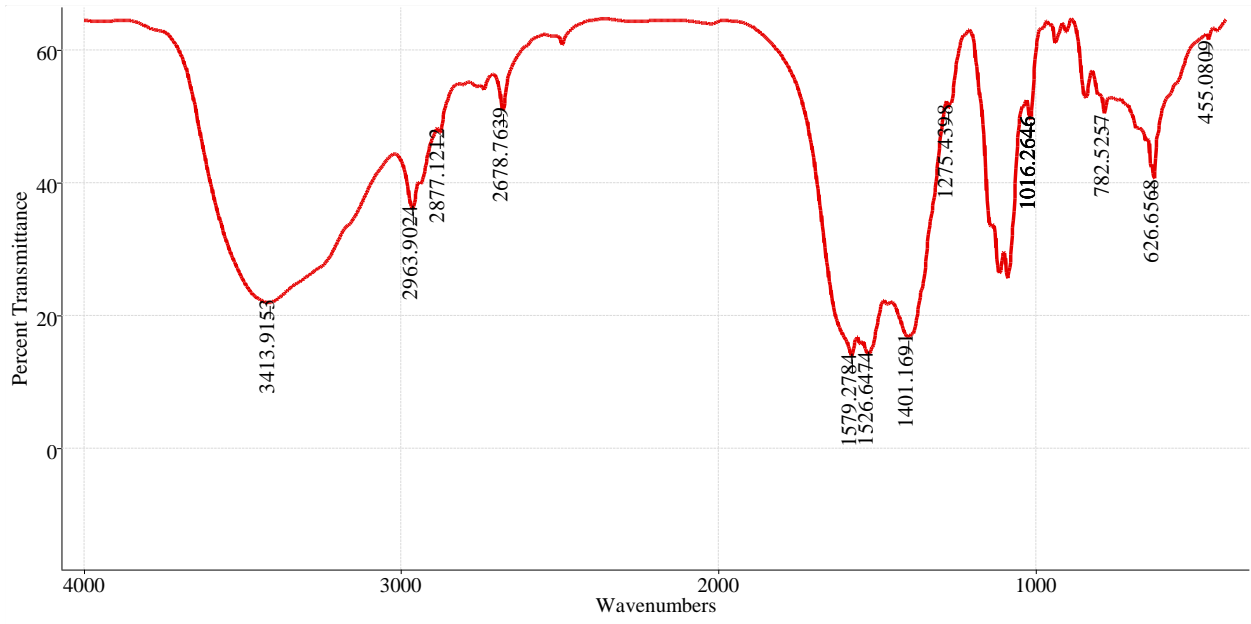


Figure 57: spectre IR P2

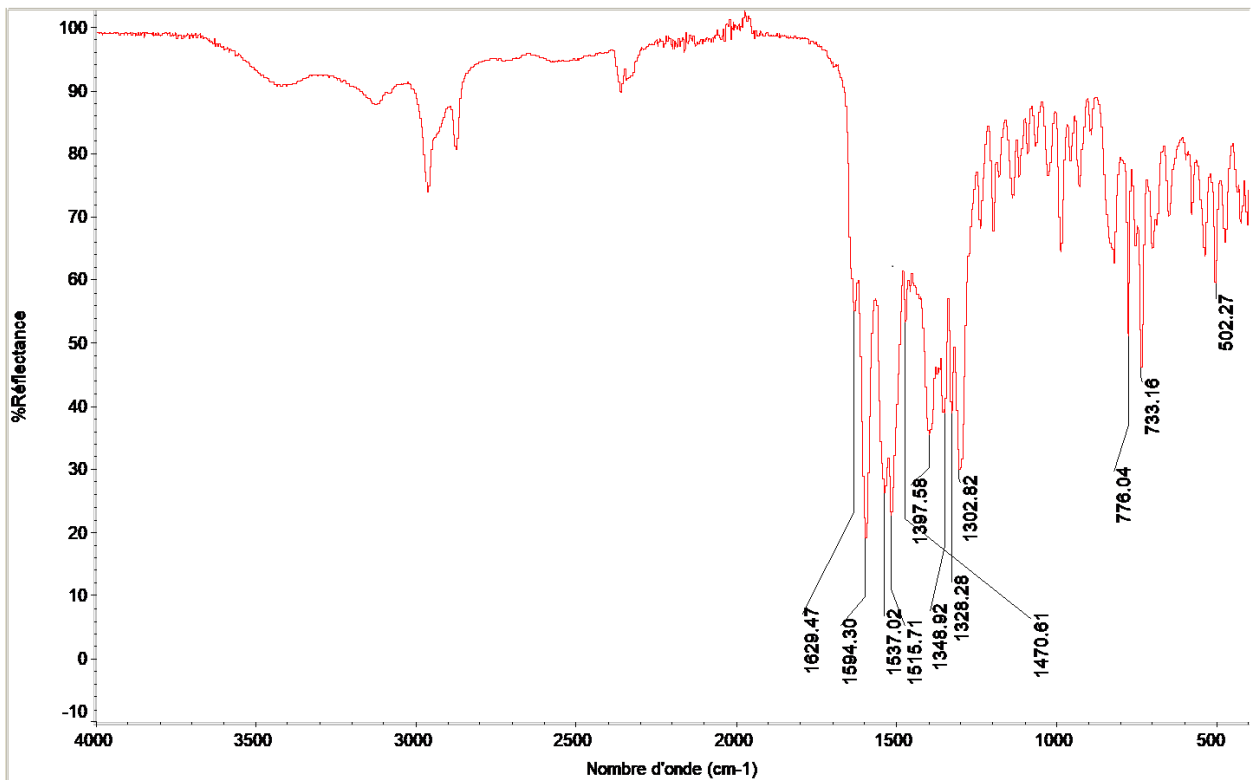
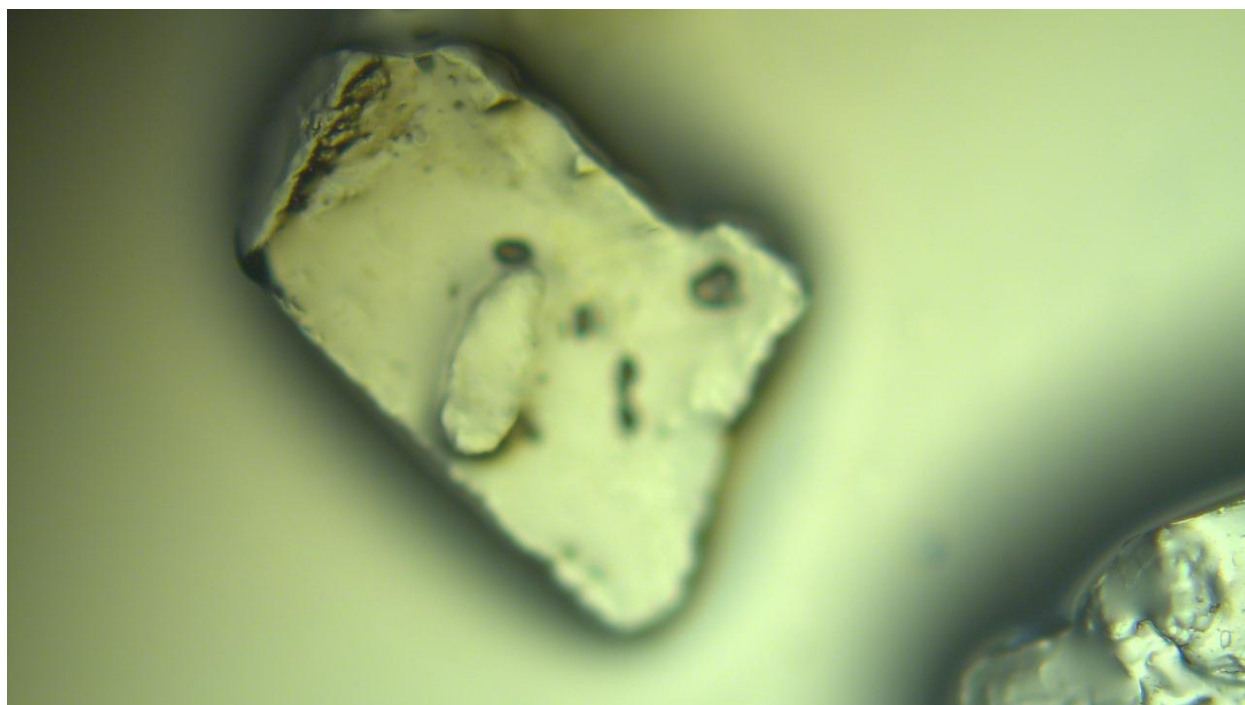
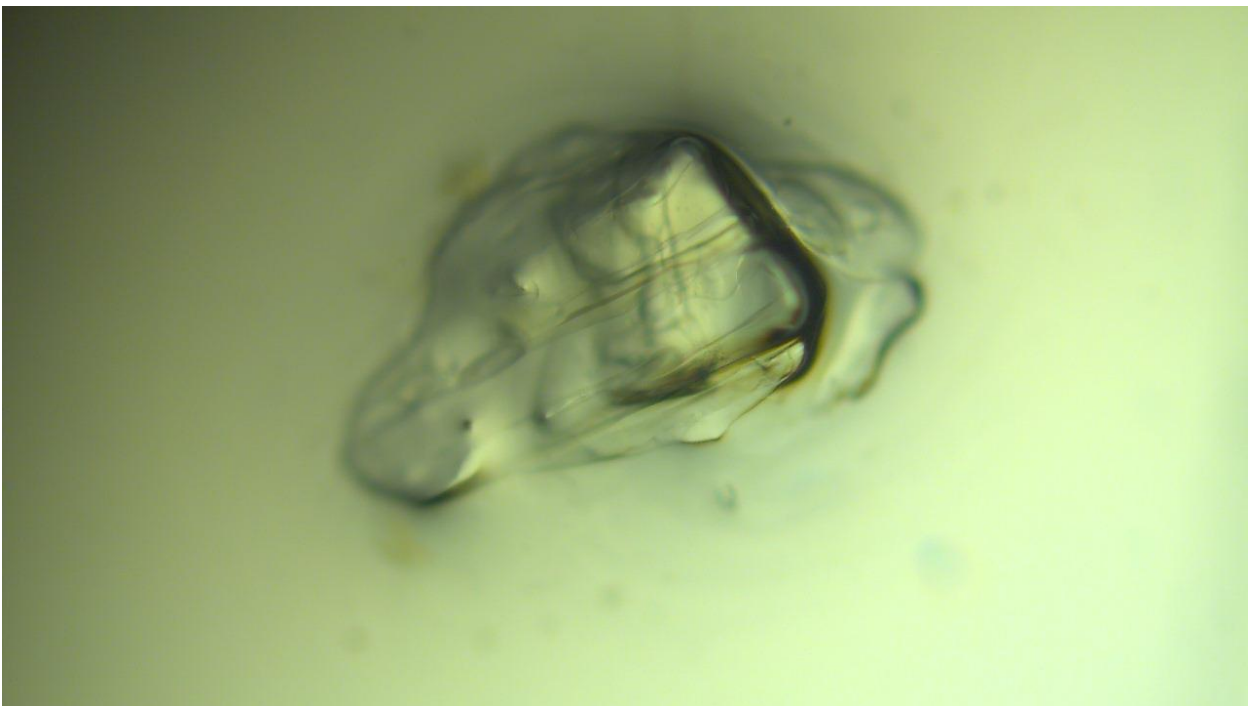
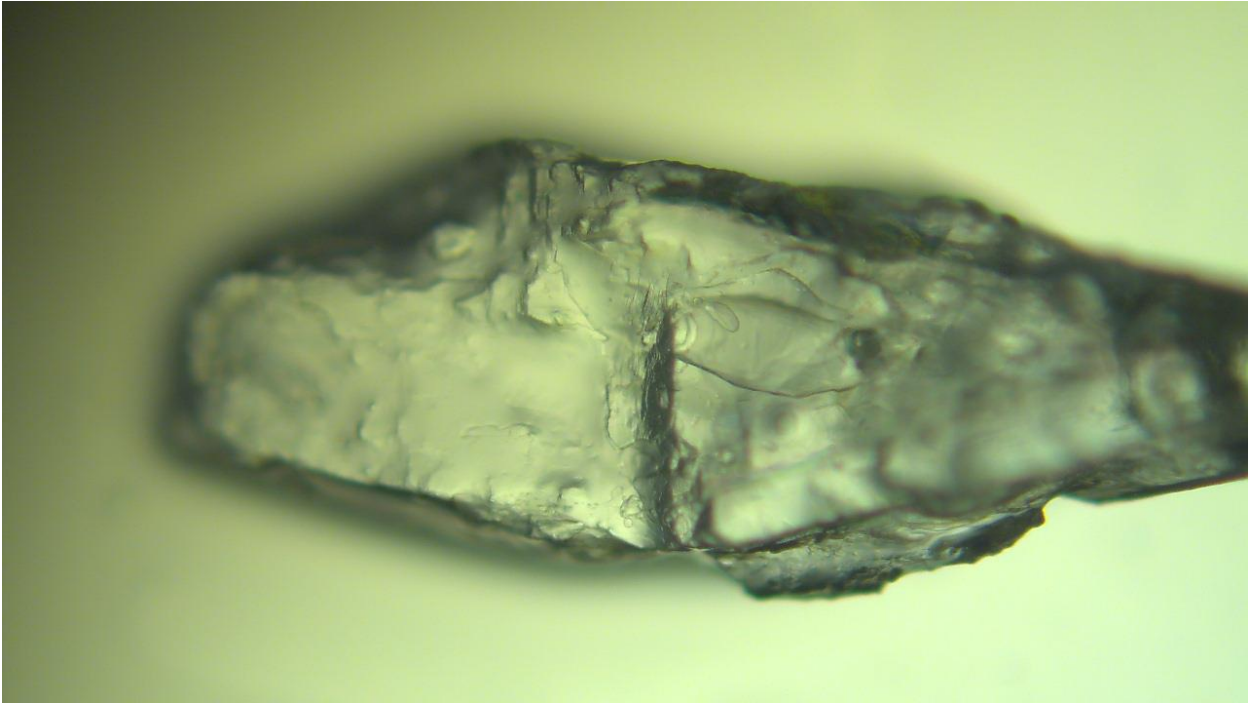
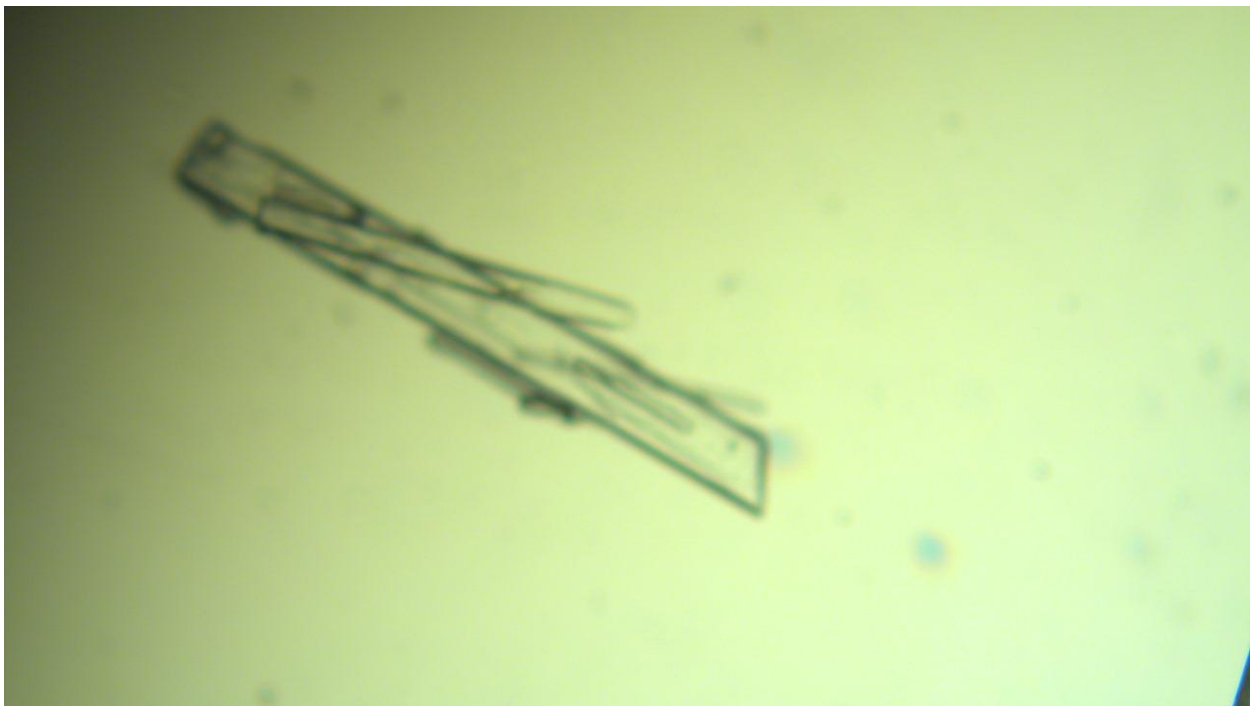
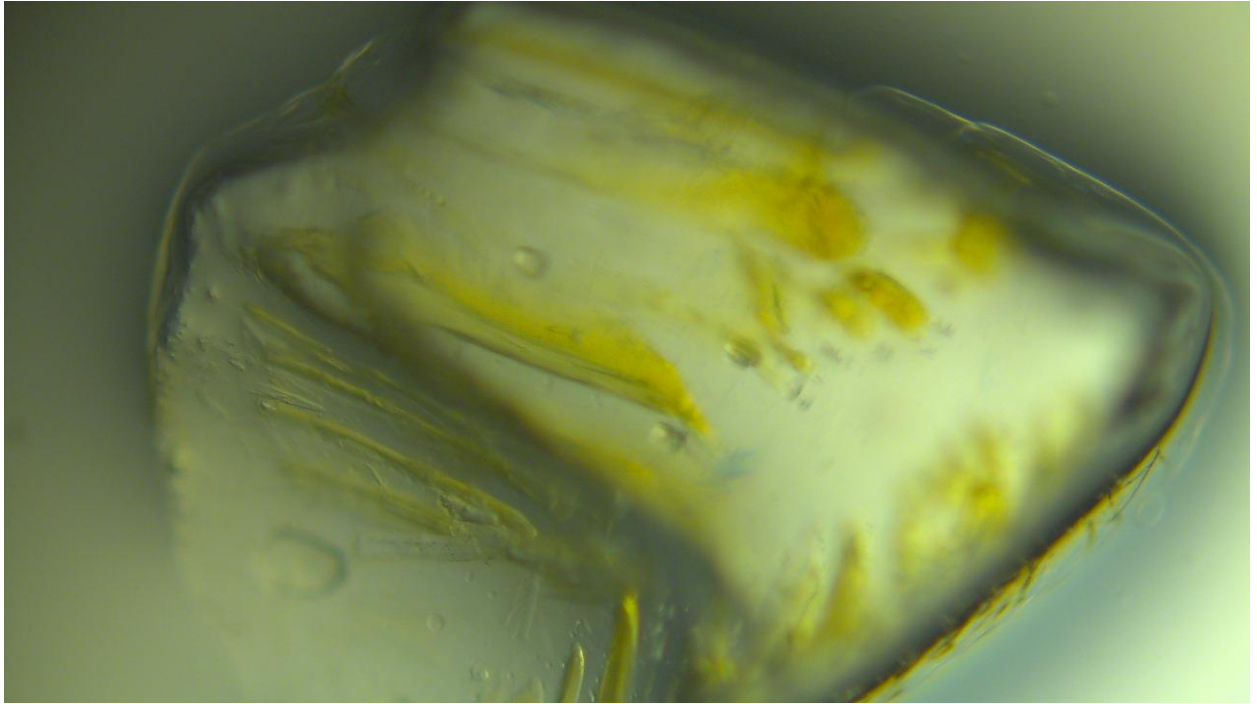


Figure 58: Les cristaux obtenus lors de la synthèse :







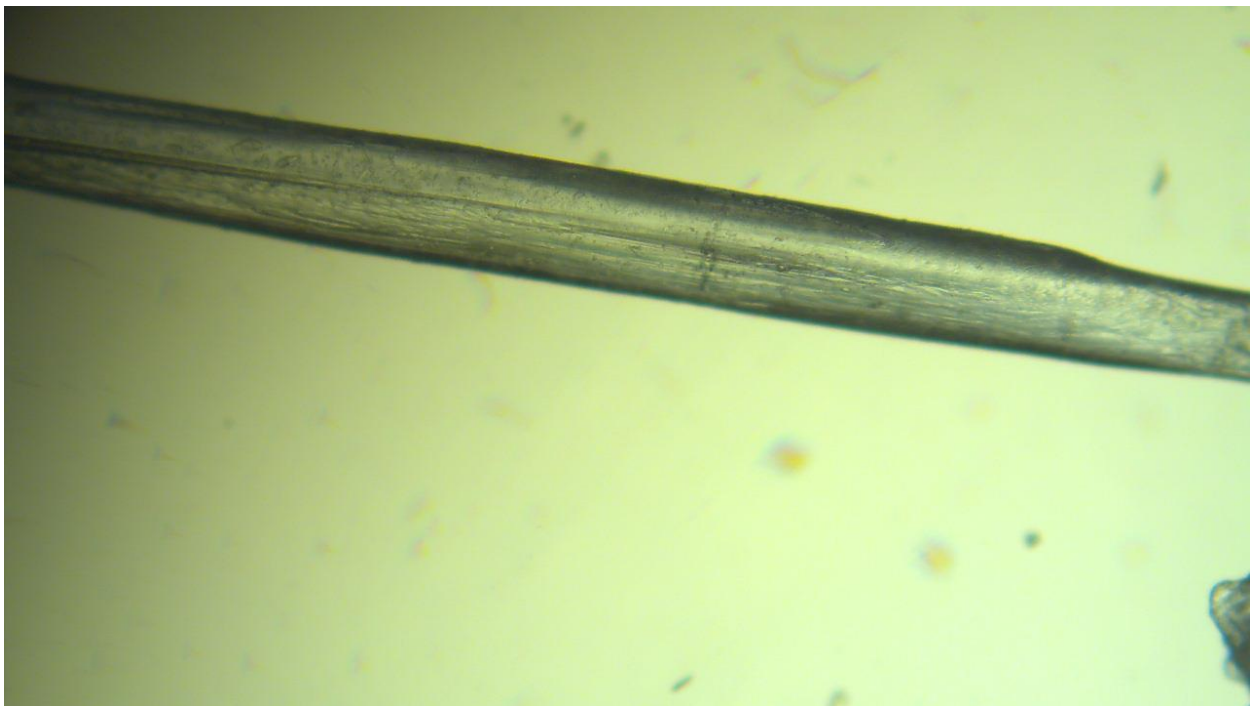
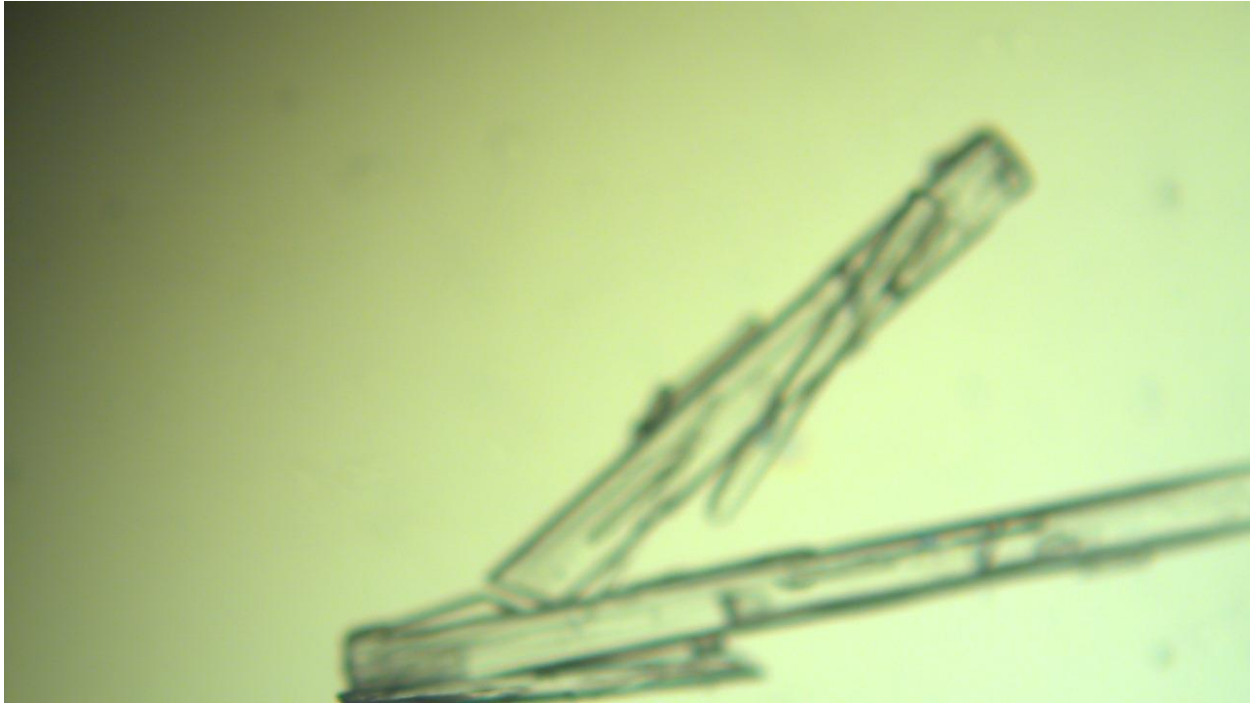
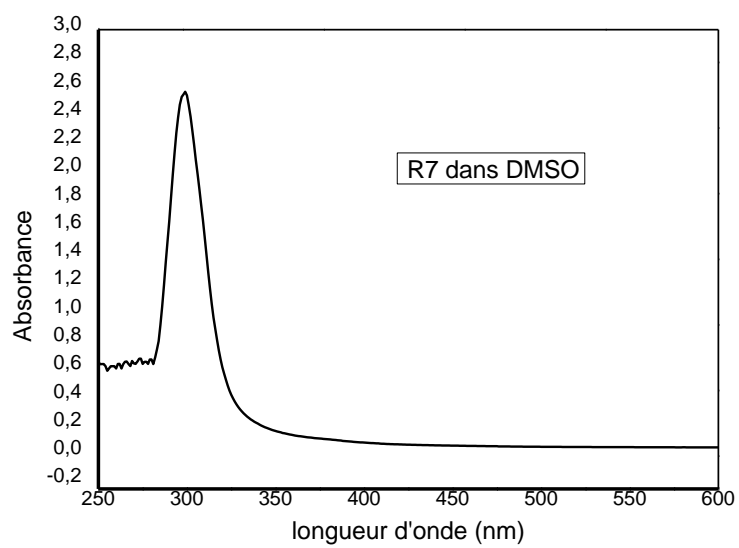


Figure 77: spectre UV de R2



---

---