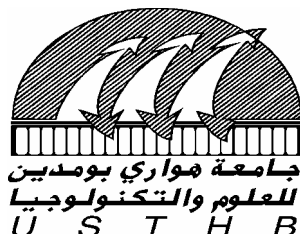


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE D'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

UNIVERSITE DES SCIENCE ET DE LA TECHNOLOGIE "HOUARI BOUMEDIENNE"

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du grade de **Magister**

En: **Chimie de Coordination**

Spécialité: Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques

Par: *M<sup>lle</sup> BAAZIZ Bahia*

Sujet

***STABILITE EN SOLUTION, PREPARATION, CARACTERISATION ET  
MODELISATION MOLECULAIRE D'UNE SERIE DE COMPLEXES DE  
MANGANESE(II), FER(III) ET CUIVRE(II) AVEC UN LIGAND  
POLYDENTATE.***

Soutenu publiquement le 18 / 10 / 2005, devant le jury composé de:

M<sup>f</sup> M. HAMDI

M<sup>me</sup> S. DJEBBAR

M<sup>f</sup>. D. AKRETICHE

M<sup>elle</sup> M.HAMADENE

M<sup>me</sup> S.KELLOU

Professeur, U. S. T. H. B

Professeur, U. S. T. H. B

Professeur, U. S. T. H. B

Professeur, U. S. T. H. B

Maître de Conférences, U. S. T. H. B

Président

Directrice de thèse

Examinateur

Examinatrice

Examinatrice

# SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION.....	01
-------------------	----

## CHAPITRE I: Généralités et techniques expérimentales

I. 1. Notion sur les complexes.....	07
I. 2. Techniques utilisées pour l'étude en solution.....	12
I. 3. Techniques expérimentales d'analyse pour l'étude à l'état solide.....	26
I. 4. Méthode utilisée pour l'étude de la modélisation moléculaire.....	31

## CHAPITRE II: Synthèse et caractérisation du ligand

II. 1. Synthèse du ligand .....	34
II. 2. Analyse du ligand.....	34
II. 3. Etude par la radiocristallographie .....	36
II. 4. Etude spectroscopique.....	45

## CHAPITRE III: Etude de la complexation en solution

III. 1. Etude en solution du ligand $H_3L$ .....	49
III. 2. Etude en solution des complexes par le programme <i>Sirko</i> .....	56
III. 3. Propriétés et stabilisation du chélatant $H_3L$ .....	71
III. 4. Conclusion.....	75

## CHAPITRE IV: Synthèse et caractérisation des complexes à l'état solide

IV. 1. Synthèse, propriétés physiques et Analyse élémentaire.....	76
IV. 2. Caractérisation des complexes.....	77
IV. 3. Conclusion.....	97

## CHAPITRE V: Modélisation moléculaire

V. 1. Modélisation moléculaire des complexes.....	99
V. 2. Résultat et discussion.....	108
V. 3. Modélisation moléculaire des complexes formés en solution.....	110
V. 4. Modélisation moléculaire à l'état solide.....	118
V. 5. Conclusion.....	122

Conclusion générale.....	123
--------------------------	-----

Bibliographie.....	125
--------------------	-----

*A mes parents, mes deux sœurs  
A mon très cher oncle Nasser BETTAHAR*

*A la mémoire de mes deux oncles  
Rabah et Hocine BATTIAR*

*A tous ceux qui me sont  
Chères en témoignage d'affections*

## *Remerciements*

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Hydrométallurgie et Chimie Inorganiques Moléculaire de la Faculté de Chimie de l'**U.S.T.H.B** sous la direction de Madame le Professeur **S.DJABBAR**.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur le directeur du laboratoire d'Hydrométallurgie et Chimie Inorganiques Moléculaire **O. BENALI-BAITICH**. Professeur à l'**U.S.T.H.B**

Monsieur **M.HAMDI** Professeur à l'**U.S.T.H.B** me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, je tiens également à lui exprimer ma respectueuse gratitude.

Je suis très honorée de la participation à ce jury de Monsieur **D. AKRETCHE** pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie vivement Mademoiselle **M. HAMADENE** Professeur à l'**U.S.T.H.B**, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de juger ce travail.

J'exprime mes respectueuses gratitude à Madame **S. KELLOU**, Maître de conférence pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je ne saurais oublier de remercier Monsieur **Adel OURADI** pour ses encouragements et ses sacrifices qui m'ont grandement aidé a mené ce travail.

Pour mes collègues enseignants qui m'ont dispensé leur savoir, en signe de reconnaissance de profond respect, ainsi je remercie tous les enseignants qui m'ont aidé de loin ou bien de près afin de soutenir mon Magister.

Mes remerciements vont aussi à tous mes collègues du centre sanitaire de Sidi-M'Hamed, pour leurs gentillesse et la sympathie qu'ils m'ont toujours manifestée.

Enfin mes gratifications à mes camarades de l'université de Bouzaréah et spécialement l'université de formation continue de Bouzaréah (**UFC**) *Filière Anglais Technique*, sans oublier bien sûr, mes amis et mes collègues Journalistes.

Bahia *BAAZIZ*

Les métaux de transitions jouent des rôles essentiels dans le métabolisme [1-2] malgré leur présence à l'état de trace dans le corps humain, ces derniers ont fait l'objet de discussion dans de nombreux travaux sur les systèmes biologiques [3-4], ils structurent les protéines, ils catalysent des réactions chimiques en passant par différents états redox, ceci est possible grâce à l'intervention d'enzymes spécialisés dans le transfert d'électrons [5-7] aux métalloenzymes et métalloprotéine qui sont considérées comme des complexes catalyseurs [8-10].

Bien que très faible sur le plan quantitatif, les besoins en oligo-élément minéraux soient si impérieux qu'ils sont souvent classés parmi les macroéléments tels que (**manganèse, fer et cuivre**), ils activent l'action des diastases ou enzymes qui sont des bicatalyseurs nécessaires au déroulement du métabolisme, ils catalysent l'oxydo réduction grâce au changement de valence ( $\text{Mn}^{+2}/\text{Mn}^{+3}$  et  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$  et  $\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{+2}$ ) qui leur permettent d'assurer les transfères d'électrons. Ces dernières sont transférées du milieu extracellulaire vers la cellule, transportée à l'intérieure de la cellule puis organisée au sein de protéine, tous ces processus impliquent un mécanisme finement contrôlé.

Beaucoup de choses ont changé en chimie organique au cours des dernières années; elle ne s'identifie plus seulement à la chimie du carbone et de ses combinaisons avec l'oxygène, l'hydrogène et l'azote mais intègre désormais dans son champ d'activité la grande majorité des éléments du tableau périodique, le renouveau de la synthèse constitue le fait majeur, il traduit par un engagement de la discipline dans la recherche et l'obtention des molécules possédant une activité ou une propriété notamment dans l'obtention des molécules chirales par les méthodes de la synthèse asymétrique ou des séparations énantiométriques [11] tel que la base de Schiff qui a fait l'objet d'une grande attention de fait de leur activité physiologique et pharmacologique [12].

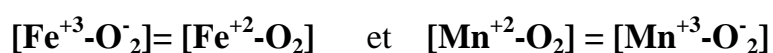
Nous rassemblons dans cette thèse; des éléments essentiels présents dans l'organisme à des concentrations relativement élevées comme le **manganèse**, le

**fer** et le **cuivre**. Ils interviennent dans différentes voies métaboliques endogènes et sont utilisés comme médicaments indiqués pour le traitement de certaines maladies comme: l'anémie, la grippe, la diarrhée, manque d'appétit, les infections (anti-inflammatoire), l'hypotension, l'effort physique et intellectuelle en cas de stress, vieillissements précoces et convalescence chute de cheveux et fragilisation des ongles, c'est aussi, l'un des stimulants cardiaque et stomacal et des excellents toniques qui luttent contre la fatigue globale.

Dans le domaine de la chimie biomimétique, le comportement chimique des complexes de la base de Schiff avec les métaux de transitions (**Mn**, **Fe** et **Cu**) a reçu une attention considérable pour leurs activités catalytiques biochimiques telles que l'échange d'hydrogène, décarboxylation, carboxylation, transport d'oxygène et d'azote [13], se manifeste par la présence des métalloenzymes et métalloprotéines.

Il a été remarqué que l'activité catalytique du manganèse est meilleure que celle du fer, bien que ce dernier soit le constituant naturel de ce type d'enzymes, à titre d'exemple:

\* Les enzymes superoxydase dismutase à fer et manganèse qui constituent un moyen de défense cellulaire contre la toxicité de la superoxydase de  $O_2^-$  en catalysant la réaction suivante [14]:



Par sa présence dans l'enzyme superoxydase dismutase, le cuivre comporte des activités anti-inflammatoires et rhumatismales intéressantes [12].

\* Les enzymes monooxygénase ou dioxygénase capables de fonctionnaliser des molécules inertes sélectivement telles que les CP450 à site à fer hémiques ou à fer non hémiques comme la méthane monooxygénase et autre réaction très

importantes dans le monde du vivant, l'hydrolyse des liaisons P–O au sein de phosphoesters (nucléase) et l'oxydation de l'eau par des enzymes photosynthétiques (photosystem II, PS II) à base du manganèse [13]. Au niveau de notre laboratoire, il a été montré qu'en présence d'imidazole, les complexes  $Mn-H_2L^{3,6}$  catalysent fortement la dismutation du peroxyde d'hydrogène [14].

De même, de nombreux autres enzymes renferment un métal. Parfois celui-ci est inclus dans un groupement prosthétique au sein duquel il forme un complexe stable. Toutes ces enzymes sont inactivées par l'élimination de leur métal naturel, réactivées par la fixation ultérieure de celui-ci, par fois d'un cation voisin. Par exemple l'arginase du foie, inactivée par perte de son manganèse, récupéré son pouvoir par addition de  $Mn^{+2}$  ou  $Cu^{+2}$ .

Dans le domaine phytosanitaire se sont surtout des carences en métaux qui sont éliminées par l'utilisation des complexes, c'est ainsi que les traitements de carence de manganèse et en fer, les L-aminoacides et les lignosulfonates, non seulement complexent ces métaux, mais ils stimulent aussi le métabolisme végétal et favorisent l'absorption de ces éléments. Aussi le traitement anti-chlorose met en œuvre des chélates de fer (III) de très grande stabilité ionique.

Inventaire des troubles fonctionnels et morphologiques simples, permet déjà une appréciation du statut oligo-élémentaire, par exemple l'état de la peau, sèche, squameuse, des onychonichies, des difficultés de cicatrisation, des aphtes, des rhinites sont révélatrices de troubles biochimiques, et par la suite d'altération des défenses immunitaires, voir comportementales.

Des travaux antérieurs au niveau du laboratoire [15-19] ont montré que la fonction du métal dans une métalloprotéine peut être renforcée comme elle peut être affaiblie par l'arrangement structural de la sphère de coordination d'où l'influence de l'activité redox de l'ion métallique où son potentiel peut être modifié par l'environnement extérieur de cette sphère de coordination et ce dans le but de

faire correspondre certaine caractérisation avec le comportement du produit naturel.

La convergence du Biochimiste, l'Enzymologiste et le **Chimiste** sont dirigés vers ce qui est le but ultime de la chimie bioinorganique. La définition de fonction des complexes en terme de structure nécessite la symbiose de l'enzymologiste qui détermine la cinétique des réactions aboutissant à une hypothèse de mécanisme, le biologiste moléculaire modifie la structure de l'enzyme pour étudier son influence sur la fonction et le chimiste qui a la possibilité de déterminer la structure des sites métalliques (mode de coordination), les modélisés (modélisation moléculaire), synthèse et caractérisation (isoler les complexes à l'état solide), déceler en solution la stabilité des espèces formées, détermination de celle-ci au pH physiologique (la potentiométrie) et préciser leurs réactivités chimiques originales. *Mais pourquoi mimer le site actif de ces enzymes (complexe catalyseur)?*

Par définition ces systèmes sont catalytiques et très sélectifs pouvant aussi favoriser des réactions énantiosélectives, d'où la nécessité de mettre au point de nombreux catalyseurs ouvrant un large champ d'investigation.

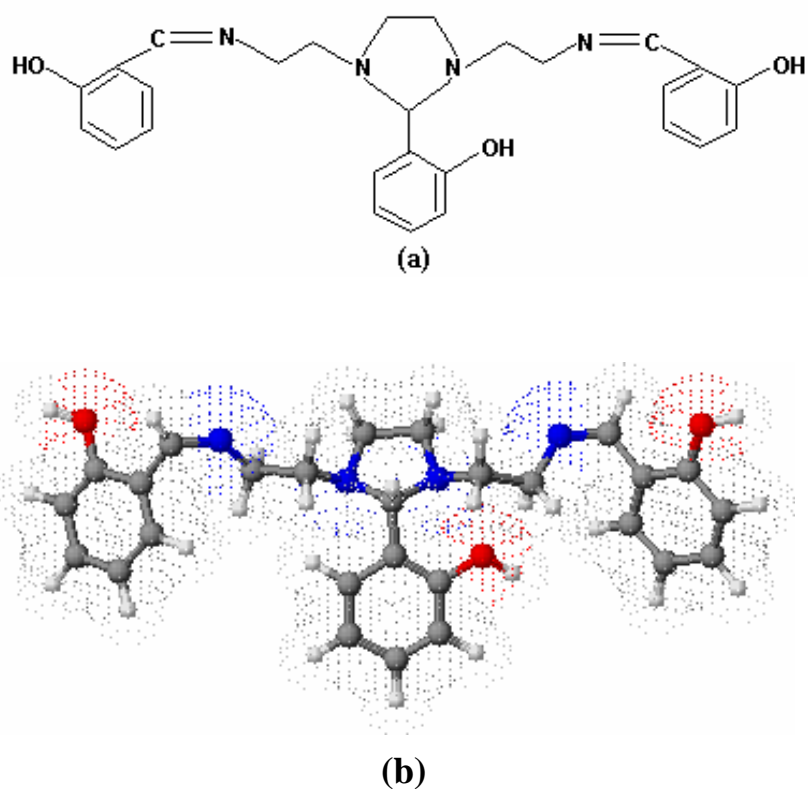
Les métaux utilisés doivent être chélater afin d'éviter toute accumulation toxique de ces éléments [20] c'est dans ce cadre que nous avons synthétisé un ligand biomimétique "**base de Schiff**" (**Fig. 1**) de type  $N_4O_3$  ( $H_3L$ ) qui constitue une classe intéressante d'agent chélatant capable de coordiner les ions métalliques d'où les principaux sites de chélation sont: les atomes d'azotes et l'oxygènes [21].

A partir de ce ligand des complexes monomères de **manganèse (II)**, **fer (III)** et **cuivre (II)** ont été préparés et caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques.

Les complexes de fer (III) formés avec HL<sup>1</sup> ont fait l'objet d'études de toxicité sur les humains et de toxicité sur les cellules cancéreuses tel que HOS, K-562, MCF7, G-361. Les complexes du cuivre (II) ont marqués même puissance dans l'activité anticancéreuse de la non toxicités des produits HL<sup>2,3</sup> et acetanidrazone [22, 23]. Les complexes CuH<sub>2</sub>LR ont fait l'études de cytotoxicité sur les souris [24-26], même pour le complexe Cu(Appc)Cl<sub>2</sub>, ce dernier a fait l'étude sur les cellules B16F10 [27]. Ces complexes formés sont de très grande stabilité et peuvent servir comme modèle pour mimer les réactions biologiques [28-31].

Ce travail comporte quatre parties:

- La première partie consacrée à la synthèse et la caractérisation du ligand polydentate **H<sub>3</sub>L (Fig.1)**.
- La deuxième partie concerne l'étude par potentiométrie de la formation en solution des complexes; les conditions physiologiques, la nature de toutes les espèces ainsi, la détermination de leurs constantes de stabilité et leurs modes de coordination.
- La troisième partie développe la synthèse et la caractérisation des complexes isolés à l'état solide.
- La modélisation par mécanique moléculaire de tous les complexes mis en évidence dans l'étude en solution et à l'état solide fait l'objet de la quatrième partie.



**Fig. 1** Structure du ligand  $H_3L$ :

(a) Formule développée;

(b) Vu en perspective; avec ● N ● O ● C ● H

$H_3L$  : *N, N* (phenoethylidene-amino, ethyl) imidazolidin-2-phenol

HL<sup>1</sup> 2-(3-hydroxypropylamino)-6-benzylamino-9-isopropylpurine.

HL<sup>2</sup> 6-(2-chlorobenzylamino)-purine.

HL<sup>3</sup> 6-(3-chlorobenzylamino)-purine.

H<sub>2</sub>LR: N, N'bis (2-OH acétophénone) éthylénedimine.

(Appc): N<sup>1</sup>-(2-acetylpyridine) pyridine-2-carboxamidrazone)

## I. 1. Notion sur les complexes

On appelle “complexe” tout édifice chimique formé par l’association de deux ou plusieurs entités chimiques indépendants, ion ou molécule, toutefois les complexes les plus importants dans la pratique sont ceux qui associent cation métallique et une plusieurs entités complexantes appelée coordinats, chélatant ou ligands celle-ci peuvent être des ions ou molécules organiques, c’est à ces complexes métalliques que nous limitant notre propos.

La discipline qui traite les propriétés de ces associations entre cation et ligand et la chimie de coordination, celle-ci s’identifie partiellement à la chimie moléculaire des éléments de transition; qu’il est convenu d’appeler la chimie organométallique.

Le terme “complexe” est remplacé par le terme “chélate” lorsqu’un coordinats multidenté peut se fixer au métal par deux ou plusieurs liaisons en formant une structure cyclique, ces chélates se distinguent essentiellement des autres catégories de complexes par leurs grandes stabilités dues à l’existence d’un ou plusieurs cycles dans leur structure. Certains sont constitués de plusieurs atomes centraux; on les appelle complexes polynucléaires. Ils forment des édifices appelés clusters lorsque leurs atomes métalliques (centraux) sont liés les uns aux autres.

Les complexes sont souvent utilisés comme catalyseur celle-ci augmente la vitesse des réactions chimiques en diminuant l’énergie de certains états transitoires. Ces catalyseurs interagissent avec le milieu réactionnel (catalase) mais se trouvent régénérer en fin de réaction. Nous citons comme exemples de catalyse : catalyse acido-basique, (acides de Lewis), catalyse redox et catalyse enzymatique.

Les enzymes sont des catalyseurs du monde vivant, ces molécules protéiques permettent les réactions biochimiques qui se font ordinairement en temps très long en l’absence de catalyseur, soient considérablement accélérées.

### **I. 1. a. Les métaux de transition**

Evolution biologique représente évidemment un progrès indéniable pour le diagnostic, concernons les métaux de transitions ou oligo-élément, la question est intérêt et limites. Ces derniers jouent un rôle important dans les différents mécanismes du métabolisme des organismes vivant pour laquelle les métaux sont indispensables, certains possèdent des propriétés chimiques particulières qui leur confèrent des rôles uniques.

#### ***Le Cuivre***

Le cuivre est l'un des rares métaux que l'on rencontre à l'état natif (naturel), c'est sans doute sous cette forme qu'il fut exploité pendant l'antiquité à Chypre, la grande île de la Méditerranée qui lui a donné son nom (du latin).

En biochimie le cuivre est un oligo-élément essentiel à la vie en effet il fonctionne soit comme un cofacteur (coenzyme), soit comme un élément structural indispensable à de nombreuses métalloprotéines comme: La peroxydase (SOD), la cytochrome oxydase, la tyrosinase, la céruplasmine, la tyrosyl, l'histaminase, la dopamine-beta-hydroxylase.

Le cuivre possède une activité bactériostatique directe sur de nombreux microbes, également impliquée dans les défenses immunitaires et la production d'anticorps. Le corps humain renferme 75 à 100 mg de cuivre, il est 10 fois plus concentré dans le foie et 5 fois plus dans le cerveau que dans le sang.

Intoxication d'origine professionnelle se manifeste à différents niveaux [32]:  
Peau et muqueuses ; poumons; système nerveux; système endocrinien et foie.

Deux maladies, la maladie de Wilson et la maladie de Menkes (maladies héréditaires rares et récessives), liées ont un trouble de la distribution du cuivre par anomalie d'une ATPase transportant le cuivre.

Dans la maladie de Wilson, l'excès de cuivre dans l'organisme provoque de profond dommage du foie, cerveau et conduit à la mort, elle est traitée par des chélateurs (La D-pécillinamine) une molécule chélatrice capable de peiger le cuivre.

Dans la maladie de menkes, le manque de cuivre provoque l'arrêt du fonctionnement de toutes les enzymes dépendant du cuivre, ce qui entraîne une dégradation progressive des cellules du cerveau et une atteinte au système vasculaire; elle est traité par administration de cuivre à dose physiologique non toxique.

### ***Le Manganèse***

Le manganèse est considéré comme oligo-élément essentielle et nécessaire à la vie, c'est un facteur de croissance efficace qui intervient dans la constitution des enzymes et requis par certaines de métalloenzyme cellulaire tel que la pyruvate carboxylase, le métabolisme des glucide, des lipides, et lutte contre l'oxydation aussi entre-t'il dans la composition des divers reconstituant pharmaceutiques telle que le Mn-DPDP (Mn-dipy-ridoxal-diphosphate), Mangafodipir, Teslas-Can, un agent de contraste hépatobiliaire[33].

De façons générales, les cations sont plus toxiques que les anions, l'ion  $Mn^{+2}$  s'avère plus toxique que l'ion  $Mn^{+3}$ , la toxicité varie suivant la valence, la vie d'administration et dans le cas d'inhalation suivant la grosseur des particules mais, il n'existe aucune preuve à l'effet que le manganèse serait cancérigène chez les humains.

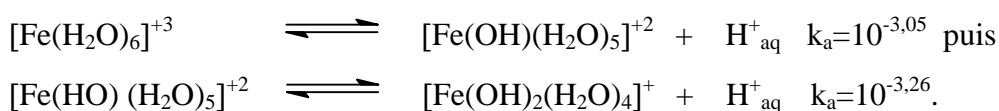
A des concentrations dépasse 0,15 mg /l, le manganèse tache les appareils sanitaire et les lessives, de plus, il donne un goût déplaisant aux boissons, l'oxydation des ions de Mn dissout entraîne la précipitation des oxydes de manganèse et provoque des problèmes d'entartrage favorisant également la croissance de bactérie magnique.

Toutefois à doses élevées le système nerveux central (SNC) s'est avéré l'organe critique où l'action toxique résulte vraisemblablement de l'accumulation cérébrale du manganèse. La neurotoxicité de celle-ci est bien connue en médecine du travail, le tableau de l'intoxication chronique au manganèse présente de nombreuses similitudes avec le syndrome de parkinson [35].

La propriété paramagnétique du  $Mn^{+2}$  pourrait être exploitée pour détecter le manganèse au sein du (SNC) grâce à l'imagerie par résonance magnétique où il est possible de démontrer in vivo la présence de manganèse dans le cerveau de l'homme suite à une intoxication chronique par le métal [36].

### ***Le Fer***

Le fer est un élément de transition ayant une couche électronique  $4s^2 3d^6$ , il perd facilement ses deux électrons 4s pour former l'ion ferreux  $Fe^{+2}$  ou  $[Fe(H_2O)_6]^{+2}$  celle-ci est facilement oxydée en ion ferrique  $Fe^{+3}$  ou  $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$ , il n'est stable en solution aqueuse que pour de faible pH en milieu relativement oxydant, cela est dû au caractère polarisant important (rayon ionique faible), c'est pourquoi exposé à l'air, la solution  $[Fe(H_2O)_6]^{+2}$  est colorée par des traces de  $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$  suivant l'équilibre:



Les ions  $[Fe(H_2O)_6]^{+2}$  et  $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$  forment des complexes qui sont pour la plus part octaédriques où ils ont des liaisons métal-oxygène si forte, qu'en présence de la base, même faible, les liaisons O-H ont un caractère acide important.

En Biochimie, le fer est vital pour les cellules, car il catalyse des réactions enzymatiques essentielles, par ailleurs, il est indispensable à la respiration puisqu'il fixe l'oxygène respiratoire sur l'hémoglobine des globules rouge sanguine [37]. L'organisme y contient  $30-40 \text{ mg.Kg}^{-1}$ , ce qui représente environ

4g chez un adulte. Ceux-ci se répartissent essentiellement dans l'hémoglobine 2,5g, la ferritine 1g et d'autres protéines hémimique ou non hémimique, le pool de fer plasmatique ne représente que 3mg environ.

Le fer peut être utilisé pour la synthèse des protéines à groupe hémimique où lie à la ferritine cellulaire, celle-ci est une protéine de stockage du fer et un excellent indicateur de l'état des ces réserves.

Les déficits en fer entraînent des anémies et troubles de développement cérébrale, l'excès du manganèse conduit aussi en carence de fer. A l'inverse, l'excès de fer dans l'organisme devient toxique pour les cellules et favorisent la production des radicaux libres, une destruction progressives de tissu du foie, cœur ou du pancréas, provoque le diabète, le cancer, augmente le risque d'avoir des infections et accélère la progression de l'infection à VIH signalé à un récent congrès [38].

### **I. 1. b. Principaux domaines d'application**

L'intérêt suscité par la chimie des complexes provient de la diversité de leur très nombreuses applications qui ne cessent de se développer dans les domaines de la chimie, débordant même sur la physique, la métallurgie, peuvent aussi être utilisé dans les processus de stockage d'énergie (cytochromes), comme catalyseur enzymatique (catalase) ou encore comme transporteur d'oxygène (hémoglobine), de plus la découverte récente des propriétés anti-tumorales de certains complexes, ces domaines relèvent de ce qu'il devient convenue d'appeler la chimie bio-inorganique.

Le domaine de la chimie bioinorganique, après avoir être longtemps négliger connaît actuellement un développement rapide étant donné l'importance des ions métalliques dans les formations vitales des organismes vivants, c'est ainsi que sont engagés de multiples recherches concernant la réactivité, la synthèse, la stabilité, la structure, et la formation des complexes et chélates d'intérêt biologique.

## I. 2. Techniques utilisées pour l'étude en solution

### I. 2. a. Méthode de pH-métrie

#### *Principe de la méthode*

La potentiométrie est l'une des méthodes d'analyse électrochimique la plus favorisée et la plus précise pour l'étude des complexes en solution. Les données potentiométriques (la composition des complexes en fonction du pH) permettent d'aboutir aux constantes d'équilibre (constantes de formation) de toutes les espèces présentes dans la solution [39].

Cette méthode s'accompagne généralement de la consommation ou libération des protons due à la substitution d'hydrogène labile du ligand par l'ion métallique, donc formation des complexes avec variation du pH.

Son avantage c'est qu'elle n'impose pas un excès de ligand ou d'ion métallique, les dosages peuvent être faits sur une large gamme de rapport ligand / l'ion-métallique.

Pour avoir une bonne précision il est recommandé de travailler avec des concentrations très faibles de ( $10^{-3}$  à  $10^{-4}$ ) M limitant ainsi les risques de précipitation qui entraîne l'arrêt immédiat de la manipulation puisque la concentration des espèces ne peut être plus mesurée lors d'une précipitation.

La réaction de protonation et de déprotonation susceptible de se produire a été suivie potentiométriquement grâce à une électrode de verre combinée et les résultats obtenus ont permis de tracer les courbes de titrage ainsi les courbes de répartition des espèces en fonction du pH et des concentrations respectivement en ligand et en ion métallique.

Les mesures pH-métrique ont été effectuées à température constante ( $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ), de force ionique  $I=0,2\text{ M}$  dans NaCl, sous barbotage de l'azote afin d'éliminer le  $\text{CO}_2$  et l' $\text{O}_2$ , de travailler sous atmosphère inerte et qu'il a fallu acidifier par HCl (0,1N) pour pouvoir l'étudier dans tout le domaine de pH. Les dosages ont été effectués avec une solution de NaOH 0,1M au moyen d'une burette qui nous permet des ajouts de 0,05 ml à une solution de volume initial de  $V_0=50\text{ ml}$ .

L'affinement des données obtenues à l'aide des dosages potentiométriques s'effectuent au moyen d'un programme Informatique qui nous a permis de tracer les courbes de répartition des espèces formées en fonction du pH des solutions pour les concentrations imposées en coordinat et en ion métallique.

### ***Montage expérimental***

La solution est introduite dans une cellule à double paroi en verre Pyrex, reliée à un thermostat qui sert à maintenir la température de l'eau en circulation constante à  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Le couvercle de la cellule comporte des orifices qui permettent l'introduction d' :

- Une électrode de verre reliée à un pH mètre type Tacussel pH N81.
- Un système de barbotage d'azote.
- Un barreau aimanté placé dans la cellule entraîné par un agitateur magnétique pour assurer une agitation homogène.
- Une burette graduée qui a permis des ajouts de 0,05ml de base (la solution titrant) et un thermomètre pour contrôler la température de la solution.

### **I. 2. b. Préparation des réactifs et des solutions mères**

Les réactifs sont des produits MERCK purs pour analyse.

Afin d'étudier la complexation de l'ion métallique formé avec un ligand polydentate, des solutions mères ont été préalablement préparées.

### ***La solution des sels métalliques***

La solution mère de concentration  $10^{-3}\text{M}$  en éléments métalliques a été préparée par dissolution dans l'eau bidistillée de quantités nécessaires de leur sel correspondant, sous formes de chlorure ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

### **Solution de ligand**

La base de Schiff à  $10^{-3}\text{M}$  a été préparée par dissolution d'une quantité appropriée dans un mélange eau-éthanol à 10% en volume compte tenu de leur faible solubilité dans l'eau.

### **Solution de sel de fond**

Le sel de fond choisi est le chlorure de sodium  $\text{NaCl}$  (0,5M) pour les raisons suivantes:

- Avoir des ions en communs (chlorures) avec le sel métallique.
- Maintenir les coefficients d'activités constants, il a fallu travailler à force ionique constante
$$I = 1/2 \sum_i C_i Z_i^2$$
Où  $C_i$  et  $Z_i$  symbolisent respectivement la molarité et la charge de l'espèce  $i$  présente en solution.
- Ça grande solubilité dans l'eau qui d'une part assure une bonne conductivité lorsqu'il est présent en concentration pondérale 50 à 100 fois plus élevée par rapport à celle des réactifs et l'incapacité de coordiner avec les ions métalliques d'une autre part.

Des quantités adéquates de ces sels sont pesées puis dissoutes dans l'eau bidistillée.

***La solution titrant***

Une solution titrant à 0,1M a été préparée à partir de pastille de la soude dissoute dans l'eau bidistillée pour le titrage potentiométrique, ça concentration exacte est déterminée par simple titrage avec une solution standard de HCl (0,1N).

***La solution d'acide***

Une solution de 0,1M a été préparée par dilution d'un volume adéquat d'acide HCl concentré à (35%) dans une fiole jaugée de 1000ml.

**I. 2. c. Titrage des solutions*****Titrage du ligand***

Dans la cellule de mesure, on introduit 20ml de l'électrolyte NaCl (0,5M), 5ml de la solution du ligand ( $10^{-3}$ M), 5ml d'acide HCl (0,1M) et on complète avec 20ml d'eau bidistillée. La solution est titrée par NaOH (0,1N).

A partir des résultats on peut tracer les courbes de titrage et calculer les constantes de protonation du ligand.

***Titrage des complexes***

Dans la cellule de mesure, on introduit 20ml de NaCl (0,5M), 5ml de la solution de ligand, 5ml de HCl (0,1M), 15ml avec de l'eau bidistillée, puis on ajoute en dernier 5ml du sel métallique. La solution est titrée par NaOH (0,1N).

Les résultats de mesures nous permettent de tracer les courbes de titrage, ainsi que le calcul des constantes de stabilité des espèces formées.

### ***Titration de l'acide HCl***

La courbe de titration de l'acide chlorhydrique seul est nécessaire pour pouvoir calculer les constantes de protonation du ligand par la méthode d'Irving et Rossotti. Nous avons donc procédé au titration de l'acide HCl de concentration  $10^{-2}\text{M}$  dans les mêmes conditions que lors du titration du ligand et des complexes.

### ***Titration du mélange eau-éthanol (90/10 % vol. /vol.)***

Le calcul des constantes de protonation du ligand et des constantes de formation des complexes par le programme *Sirko* exige l'introduction dans le modèle choisi le produit ionique du solvant. La détermination de ce paramètre pour le solvant mixte utilisé est réalisée grâce aux données de titration d'un mélange eau-éthanol (90/10 % vol. /vol.) [40-42].

On introduit dans la cellule de mesure 20ml de NaCl (0,5M), 5ml d'éthanol et on complète jusqu'à 50 ml avec 25 ml d'eau bidistillée. Le titration de ce mélange est effectué avec la solution de NaOH (0,01M). Les résultats des mesures ont été traités par le programme *Sirko*, après affinement la valeur retenue pour le produit ionique du solvant est  $pK_s=13,96$ .

Etant donné la faible teneur en éthanol dans le solvant, la valeur calculée est proche de celle de l'eau pure ( $pK_w=13,78$  à  $25\text{C}^\circ$ ), elle est toutefois légèrement plus élevée car l'éthanol est dissociant que l'eau pure. Cette valeur a été introduite pour tous les calculs qui ont suivi.

### ***Étalonnage du pH-mètre***

L'étalonnage du pH-mètre a été effectué à partir de trois solutions tampons 4, 7 et 10. Notre étude a été réalisée dans un mélange eau-éthanol (90/10 % vol. /vol.); alors que les solutions tampons utilisées sont aqueuses, pour ceci il faut

prendre en considération l'effet du milieu sur le pH en introduisant une correction sur les valeurs de pH mesurées. Douheret [42, 43] a déterminé les variations de ce terme correctif dans quelques milieux et selon les résultats, ce terme a été de l'ordre de 0,001 unités de pH pour notre milieu, cette correction s'est donc avérée négligeable.

## **I. 2. d. Dosages des solutions**

### ***Dosage des éléments métalliques***

Les sels métalliques utilisés sont sous forme de sel donc, contiennent des molécules d'eau, il risque d'avoir soit une augmentation de la quantité d'eau (hydratation), soit une diminution et donc une évaporation. L'idéal serait la conservation de la quantité d'eau.

#### ***\* Dosage du manganèse***

Le manganèse est dosé à l'état de permanganate par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible. Une quantité de 30mg du complexe est attaquée par de l'acide perchlorique à chaud. Le sel obtenu est dissous dans l'eau distillée.

Nous avons ensuite utilisé la méthode décrite par CHARLOT[44], qui consiste à ajouter 10ml d'acide sulfurique concentré, ou 15 à 20ml d'acide nitrique concentré pour une quantité de moins de 1 mg de manganèse. On ajoute ensuite 5 à 10 ml d'acide phosphorique concentré et 0,3 à 0,4 g de periodate de potassium. On chauffe 5 à 10 min à 90°C. On refroidit la solution et on complète à 100 ml. La mesure est effectuée à une longueur d'onde égale à 525nm correspondant au maximum d'absorption de l'ion permanganate.

Pour déterminer la concentration à une absorbance donnée, nous avons tracé une courbe d'étalonnage ( $A=f. (C)$ ). Pour cela, nous avons préparé des solutions de différentes concentrations, par dilution d'une solution mère de permanganate de potassium.

**\* Dosage du fer**

A 20ml de solution contenant 50 à 500  $\mu\text{g}$  de fer on ajoute 5ml d'acide chlorhydrique concentré, puis 12 ml de thiocyanate. Compléter à 50ml. Effectuée la mesure à 480nm.

Comme dans le cas du manganèse, nous avons effectuée un étalonnage en traçant la courbe  $A = f(C)$ , avec des solutions à différentes concentrations.

**\* Dosage du cuivre**

Le cuivre est également dosé par spectrophotométrie d'adsorption, en utilisant le diethyldithiocarbamate de sodium (DEDTC) en suivant la méthode décrite par CHARLOT.

A 20ml de solution contenant 20 à 100  $\mu\text{g}$  de cuivre on ajoute 10ml de solution aqueuse de l'ammoniaque jusqu'à  $\text{pH}=8,5$ . On dilue à environ 70 ml, puis on ajoute 5 ml de diethyldithiocarbamate. Après extraction par 10ml de chloroforme en agitant énergiquement pendant quelques minutes, on fait transvaser la phase organique dans une fiole jaugée de 25 ml. On extrait à nouveau avec 5 ml de chloroforme. On complète à 25 ml avec le solvant. La mesure de l'absorbance est effectuée à 436 nm.

***Dosage de la soude***

Un volume de 10 ml d'une solution de NaOH (0,1 M) a été préparé et dosé avec l'acide HCl de concentration 0,1 M, après l'ajout de l'indicateur coloré méthyle orange hosung 0,1%, nous avons constaté un changement de couleur du jaune vers le bleu pour un volume de 10 ml de HCl. Théoriquement, au point équivalent nous avons:  $N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \Rightarrow 0,1 \cdot 10 = 0,1 \cdot V_{\text{HCl}}$

donc on a

$V_{\text{HCl}} = 10 \text{ ml}$ .

Ceci est en accord avec le résultat expérimental. Cependant, nous pouvons considérer que la concentration de la solution de NaOH utilisée est vérifiée.

### I. 2. f. Calcul des constantes de protonation du ligand par la méthode d'Irving et Rossotti

Plusieurs méthodes de calcul des constantes de protonation des ligands et des complexes en solution ont été développées par divers auteurs tel que Irving et Rossotti [45, 46] et Osterberg [47]. Selon les valeurs de  $n_a$  nous pouvons déterminer les valeurs approximatives des  $pk_i$  aux points de demi-neutralisation.

Lorsque:	$n_a=0,5$	alors	$pH=pk_1$
	$n_a=1,5$	alors	$pH=pk_2$
	$n_a=2,5$	alors	$pH=pk_3$
	$n_a=3,5$	alors	$pH=pk_4$
	$n_a=4,5$	alors	$pH=pk_5$

Ces valeurs sont ensuite traitées et affinées par le programme *Sirko* [48].

Le degré de formation du complexe ligand-proton ( $n_a$ ) est donné suivant la relation:

$$n_a = \frac{\text{Concentration totale en proton lié au ligand}}{\text{Concentration totale du ligand}}$$

Les notations  $T_L$  et  $T_H$  représentent respectivement les concentrations totales du ligand et du proton.

$$n_a = (T_H - [H]) / T_L \dots\dots\dots(1).$$

[H] représente la concentration en protons libres (non liés). Selon les valeurs de  $n_a$  nous pouvons déterminer les valeurs approximatives des  $pK_i$  aux points de demi-neutralisation.

Considérons maintenant la valeur de  $T_H$ :

Si a une concentration  $E$  en acide HCl est ajouté une quantité suffisante du ligand  $H_3L$  susceptible de se déprotoner pour donner une concentration totale en ligand égale à  $T_L$ , alors la concentration totale initiale en protons dissociables sera:  $E + 3T_L$ .

L'addition d'une solution de soude de concentration  $N_a$  en ions de sodium dans la solution de mesure, réduira l'acidité totale à :

$$T_H = E + 3T_L - N_a + [OH] \quad \dots\dots\dots(2).$$

La concentration en OH est souvent négligeable par rapport aux autres termes de l'équation. Le calcul de  $n_a$  à partir de l'équation (1), nécessite une connaissance bien précise de [H].

Cependant dans une solution acide où  $N_a$  et OH sont négligeables, et où  $E \gg T_L$ , on a :  $[H] \approx E$

Les valeurs de  $T_H - [H]$  ainsi calculées seront très sensibles aux faibles erreurs sur [H]. L'approche qui va suivre nous permet de détourner largement cette difficulté. Les points de la courbe de titrage de l'acide HCl sont donnés par:

$$[H]' = E' + [OH]' - N_a' \quad \dots\dots\dots(3).$$

A partir de cette équation, les points de la courbe de titrage de ligand  $H_3L$  sont donnés par:

$$[H]'' = E'' + [OH]'' - N_a'' + 3T_L'' - n_a'' T_L'' \quad \dots\dots\dots(4).$$

Lorsque le pH lu est identique pour les deux solutions nous aurons:

$$[H]' = [H]'' \quad \text{et} \quad [OH]' = [OH]''.$$

$$\text{Donc: } n_a = [(E'' - E') - (N_a'' - N_a') + 3T_L''] / T_L'' \dots\dots\dots(5).$$

On suppose que les volumes  $V'$  et  $V''$  de NaOH de concentration  $N$  sont ajoutés pour atteindre les points  $N_a'$  et  $N_a''$ , sachant que le volume initial  $V_0$  de la solution et la concentration totale  $T_L^0$  en ligand sont les mêmes pour chaque titrage, nous aurons alors:

$$E'' = V_0 \cdot E_0 / (V_0 + V'').$$

$$N_a'' = V' \cdot N / (V_0 + V'')$$

$$\text{Et } T_L'' = V_0 \cdot T_L^0 / (V_0 + V'').$$

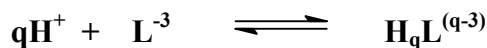
Des équations similaires sont obtenues pour  $E'$  et  $N_a'$  à partir de l'équation (5) nous obtenons :

$$n_a = [ 3 \cdot T_L^0 + (V' - V'') \cdot N / V_0 ] / T_L^0 \dots\dots\dots(6).$$

Nous traçons la courbe  $n_a$  en fonction du pH, selon les valeurs de  $n_a$  nous déterminons les valeurs approximatives des  $pk_i$  aux points de demi-neutralisation.

## I. 2. g. Les équilibres en solution

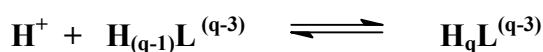
En considérant le ligand  $H_3L$  totalement déprotoné, il est alors successible de se protoné selon l'équilibre global suivant:



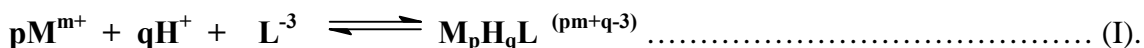
La solubilité ionique du ligand est alors chiffrée par les valeurs des constantes de stabilité ionique globale

$$\beta_r = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \dots\dots\dots k_r = [H_qL^{(q-3)}] / [H^+]^q [L^{-3}].$$

L'équilibre suivant caractérise chaque étape de la protonation du ligand



Dans une solution où coexiste le cation métallique solvaté et un coordinaat L, le complexe  $M_pH_qL_r^{(pm+q-rn)}$  supposé soluble est formé suivant l'équilibre.



Cet équilibre est caractérisé par la constante apparente globale de stabilité  $\beta_{pqr}$

$$\beta_{pqr} = [M_pH_qL^{(pm+q-3)}] / [M^{m+}]^p [L^{-3}] [H^+]^q.$$

Où **M** représente l'atome métallique central, **H** l'atome d'hydrogène et **L** le ligand susceptible de complexer le métal. La notation **pqr** représente les coefficients stœchiométriques correspondant au métal, proton et ligand. Lorsque **q** prend une valeur négative, cela indique une forme déprotoné ou hydroxylée de l'espèce considérées,  $L^{-3}$  se rapport à la base conjuguée du ligand et  $M^{m+}$  à l'ion métallique.

Le complexe sera d'autant plus stable que la valeur de  $\log\beta_{pqr}$  sera élevée, l'équilibre (I) sera alors, déplacé vers la droite entraînant la formation du complexe. L'exploitation des données expérimentales nécessite l'utilisation des méthodes de traitements informatisées qui permette l'analyse des équilibres de complexation en solution. Nous avons réalisé nos calculs grâce au programme *Sirko*.

### *Méthode d'interprétation numérique - Programme Sirko*

Ce programme a été réalisé en 1994 par VETROGEN [43]. Il est utilisé en spectrophotométrie qu'en potentiometrie pour permette le calcul des constantes d'équilibre à partir des données expérimentales, ainsi que toutes les quantités qui peuvent dériver d'un équilibre, telles que les concentrations des espèces dans des conditions données.

On utilise aussi, ce programme, pour calculer le degré de formation des espèces trouvées à partir des constantes de stabilité globales.

### ***Procédure d'optimisation***

L'optimisation consiste à maintenir constant un groupe de variables indépendantes (volume de titrant (NaOH)), et à faire varier un autre groupe de constantes dépendantes (valeur du pH) et établir une relation entre les deux groupes, pour cela il a été important de construire un modèle mathématique qui décrit les équilibres du système chimique.

Les constantes de stabilité des complexes constituent les paramètres de ce système. Ces paramètres sont évalués par la méthode des moindres carrés, pour lequel le meilleur calcul correspond à la plus faible somme des déviations carrées entre les valeurs des variables calculées et celles mesurées.

$$U = \sum_i \sum_j W_{ij} (F_{ij}^{\text{exp}} - F_{ij}^{\text{cal}})^2$$

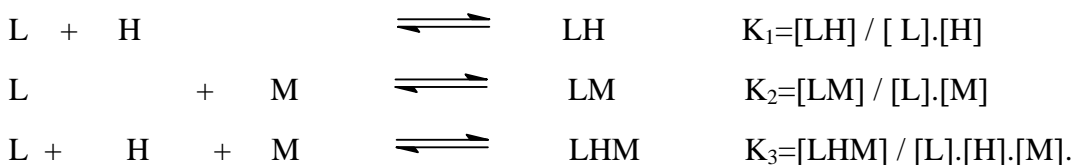
$i$  est le nombre de séries d'expériences

$j$  est le nombre de points expérimentaux d'une série donnée

$F_{ij}$  est la fonction des paramètres et  $W_{ij}$  est le facteur massique.

### ***Modèle mathématique***

Le modèle mathématique des équilibres définissant le système chimique est construit sous forme de stœchiométriques. Par exemple, un modèle d'un système constitué d'un ligand, d'un proton et d'un cation complexant peut être défini par trois équilibres:



La matrice correspondante est:

$$\begin{matrix} 1 & 1 & 0 \end{matrix}$$

$$\begin{array}{ccc} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{array}$$

Les constantes globales d'équilibre calculées sont les constantes globales de formation en (log), les constantes successives de formation ont pu être obtenues à partir des constantes globales.

### ***Fonction réponse***

Grâce à l'utilisation d'une fonction de réponse universelle F applicable à différentes méthodes physico-chimiques, ce programme a pu être utilisé pour différentes techniques expérimentales. Cela a permis un calcul analytique de toutes les dérivées nécessaires permettant d'augmenter la vitesse de ce programme.

$$F = Y_0 + Y_e \cdot \sum_{k=1}^S E_k [C_k] \cdot Y_1 \cdot \text{Log}(\sum_{k=1}^S E_k \cdot [C_k])$$

F : est la valeur mesurée.

S : est le nombre de composés en solution.

[C<sub>K</sub>] : concentration d'équilibre du K-ième composé.

Y<sub>0</sub> : une constante pour une méthode donnée, souvent elle reflète les propriétés du solvant.

Y<sub>1</sub> : facteur massique pour les méthodes potentiométrique.

Y<sub>e</sub> : facteur massique pour les méthodes additives.

E<sub>K</sub> : paramètre physico-chimique du K-ième composé pour les méthodes potentiométriques.

Pour les mesures de pH métrie, nous avons:

Y<sub>e</sub>=0, E<sub>k</sub>=0, Y<sub>0</sub>=0, Y<sub>1</sub>=1 et Eh=α (α est le coefficient d'activité du proton H<sup>+</sup>).

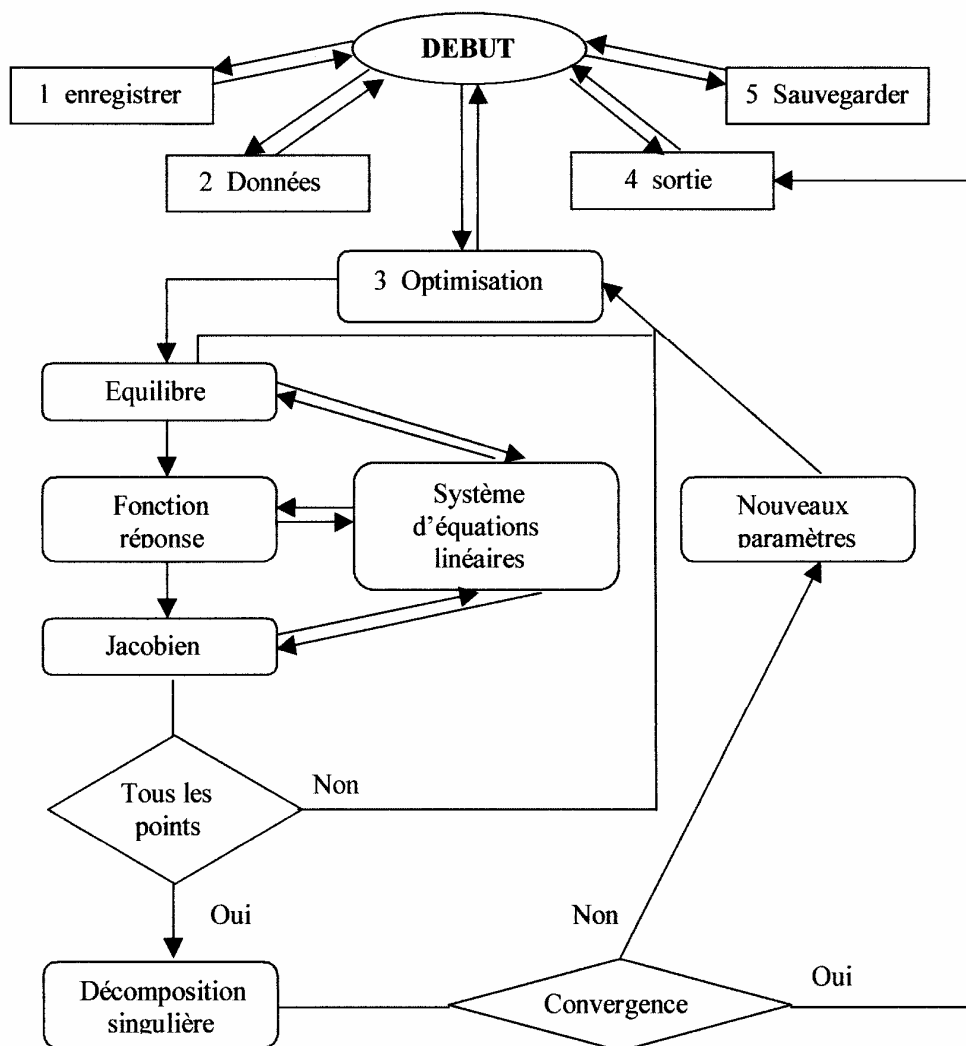
La convergence de cette fonction est vérifiée en utilisant le facteur Hamiltonien R qui doit être inférieur à 5 où le facteur de reliabilité convergeant vers R<sub>lim</sub>.

$$R = [U / \sum_i (W_i) \cdot (F_i^{\text{exp.}})^2]^{1/2}$$

Le facteur  $R_{lim}$  est calculé par le programme, il tient compte de toutes les erreurs commises sur les mesures expérimentales tels que  $C$  et  $V_{mesurés}$ , estimées et introduites dans le programme.

Le meilleur modèle à retenir doit être chimiquement plausible et avoir le facteur  $R$  qui converge le plus vers  $R_{lim}$ .

L'organigramme suivant; résume les différentes étapes d'utilisation du programme *Sirko*:



### **I. 3. Techniques expérimentales d'analyse pour l'étude à l'état solide**

#### **I. 3. a. Analyse élémentaire**

La microanalyse élémentaire du carbone, de l'hydrogène et l'azote ont été réalisés au service central d'analyse de CNRS de Vernaison (France).

#### **I. 3. b. Spectroscopie Infrarouge**

Le spectre d'absorption infrarouge d'un composé est constitué d'un certain nombre de bandes dont l'identification fournit des renseignements précis sur la structure de produit. Il existe des bandes bien définies, leurs emplacements et leurs nombres seront liés très nettement au nombre de coordination et la stéréochimie.

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre IR à transformée de Fourier modèle Jeol JNM-GSX 270 WB, et ce, dans la gamme spectrale 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

Les complexes sont échantillonnés sous forme de pastille KBr ( $\approx 5\%$ ), l'appareil a été calibré au moyen d'un film de polystyrène.

#### **I. 3. c. Spectroscopie électronique d'absorption**

Pour une symétrie donnée des coordonnés, les spectres électroniques d'absorption des composés des éléments de transition possèdent des caractéristiques liées à l'entourage de l'élément, les états d'un ion libre sont perturbés, les spectres nous permettent donc d'en déduire la géométrie d'une molécule.

Ces spectres ont été enregistrés en solution en utilisant des cuves en quartz de 1cm, à l'aide d'un spectromètre UV-Visible 1601-SHIMADZU, connecté à un micro ordinateur.

### I. 3. d. Spectrométrie RPE

#### *Définition*

La spectrométrie RPE permet d'étudier la structure, la distribution électronique, l'ordre de niveau d'énergie et la force du champ des certains coordinats, elle s'applique aux composés chimiques de moment non nul et contenant un ou plusieurs électrons célibataires.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre variant de type E.9, en bandes X en utilisant le DPPH (diphénylpicylhydrazyl) comme référence, dont la valeur **g** est égale à **2,0023**.

La valeur du champ en Gauss a été mesurée à l'aide d'un Gauss-mètre de précision. Pour déterminer les valeurs du facteur **g**, nous avons utilisé la relation suivante:

$$g = g_{\text{DPPH}} \cdot H_{\text{DPPH}} / H$$

**g<sub>DPPH</sub>**: étant égale à la valeur du facteur g de l'électron libre (2,0023).

**H<sub>DPPH</sub>**: étant la valeur du champ magnétique correspondant au DPPH.

**H**: étant la valeur du champ magnétique correspondre au centre de la raie du complexe.

#### *Structure*

##### *\* Structure hyperfine*

L'interaction hyperfine est due au couplage entre les spins électroniques et les spins nucléaires **I** de l'ion considère, elle conduit à des transition RPE comportant **(2I+1)** rais hyperfine de même intensité.

\* Structure superhyperefine

Elle concerne l'interaction du spin électronique de l'ion considéré avec les spins nucléaires  $I$  de  $N$  atomes équivalents voisins. Elle conduit à une décomposition d'une raie hyperfine en  $(2NI+1)$  raies de structure superhyperefine.

***Type de signaux RPE***

Les valeurs des paramètres sont déterminées à partir des relations suivantes :

$$\mathbf{g}_{\perp} = \mathbf{g}_{\text{DPPH}} \cdot \mathbf{H}_{\text{DPPH}} / \mathbf{H}_{\perp} \quad \text{et} \quad \mathbf{g}_{\parallel} = \mathbf{g}_{\text{DPPH}} \cdot \mathbf{H}_{\text{DPPH}} / \mathbf{H}_{\parallel}$$

$H_{\parallel}$  et  $H_{\perp}$  étant la valeur du champ magnétique correspondant aux centres des raies perpendiculaires et parallèles respectivement.

\* Symétrie axiale

La résonance des microcristaux est répartie statistiquement entre les deux valeurs des champs parallèle et perpendiculaire auxquelles correspondent les paramètres  $\mathbf{g}_{\parallel}$  et  $\mathbf{g}_{\perp}$  respectivement. Si l'on considère que  $\mathbf{OZ}$  est l'axe principal de symétrie, on peut alors écrire :

$$\mathbf{g}_{xx} = \mathbf{g}_{yy} = \mathbf{g}_{\perp} \quad \text{et} \quad \mathbf{g}_{zz} = \mathbf{g}_{\parallel}$$

La valeur moyenne  $\mathbf{g}_{\text{iso}}$  du facteur de Landé est donnée par la relation suivante:

$$\mathbf{g}_{\text{iso}} = 1/3 (2\mathbf{g}_{\perp} + \mathbf{g}_{\parallel}).$$

\* Symétrie orthorhombique

Dans ce cas les cristallites sont orientés selon trois axes différents  $x, y, z$  avec trois valeurs de  $\mathbf{g}$  ( $\mathbf{g}_{xx}, \mathbf{g}_{yy}$  et  $\mathbf{g}_{zz}$ ) avec  $\mathbf{g}_{\text{iso}} = (\mathbf{g}_{xx} + \mathbf{g}_{yy} + \mathbf{g}_{zz})$ .

Les expressions  $g_{//}$  et  $g_{\perp}$  nous ont permis de déterminer les valeurs de  $\alpha^2\beta_1^2$  et  $\alpha^2\beta^2$  ou  $\alpha$  et  $\beta$  représentent respectivement les paramètres de liaison métal-ligand  $\delta$  et  $\pi$  dans le plan et  $\beta$  représente la liaison  $\pi$  en dehors du plan,  $\alpha^2\beta_1^2$  et  $\alpha^2\beta^2$  mesurent la covalence des liaisons  $\delta$  et  $\pi$  combinées

Les valeurs des paramètres  $\alpha^2\beta_1^2$  et  $\alpha^2\beta^2$  ont été calculées en utilisant les expressions suivantes [49]:

$$\alpha^2\beta^2 = (g_{\perp} - 2,0036) \Delta E / (\nu(\text{cm}^{-1})).$$

$$\alpha^2\beta_1^2 = (g_{//} - 2,0036) \Delta E / (\nu(\text{cm}^{-1})).$$

$\Delta E$  étant les valeurs des transitions électroniques en  $\text{cm}^{-1}$ .

### I. 3. e. Spectroscopie RX

La diffraction des rayons X, a permis d'observer les différentes phases solides cristallisées, a aussi permis de déterminer la taille des particules.

La collecte des intensités diffractées a été effectuées sur un diffractomètre CAD4 Enraf-Nonins avec la radiation monochromatique  $K\alpha$  du Molybdène ( $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ ), un ensemble de réflexions très intenses permettent de positionner correctement le cristal et d'évaluer ses paramètres linéaire et angulaire. Ces réflexions ont été mesurées pour un angle  $\theta < 25^\circ$ , par la méthode de balayage  $\theta/2\theta$ .

Les complémentaires de structure ont été obtenues par une synthèse de fourrier différence. Ces résultats ont été réalisés au service central d'analyse de CNRS de Vernaison (France).

### I. 3. f. Analyse conductimétrique

Les mesures de conductivité nous renseignent sur la nature électrolytique des complexes, ces mesures ont été effectuées avec un conductimètre type TACUSSEL CD 810 préalablement, étalonné par une solution KCl ( $10^{-2}$  M) à une température de  $25^{\circ}\text{C}$ , la constante de cellule K est égale à 0,98.

Les valeurs de la conductivité molaire des complexes ont été déterminées en appliquant la réaction suivante:

$$\Omega_M = \delta / C_M$$

$\Omega_M$ : Conductivité molaire exprimée en  $\Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ .

$\delta$  : Conductivité spécifique exprimée en  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  (mesure affichée sur le conductimètre)

$C_M$  : Concentration molaire exprimée en mole  $\text{cm}^{-3}$ .

Comme la concentration des complexes dissoute dans le (DMSO) est prise égale à  $10^{-3}\text{M}$ , la relation précédente devient :

$$\Omega_M = \delta / 10^{-6}$$

### I. 3. g. Points de fusion

Les points de fusion ont été mesurés en tubes capillaires à l'aide d'un appareil digital de type Buchi 512, cette dernière ne peut dépasser les  $300^{\circ}\text{C}$ .

## I. 4. Méthode utilisée pour l'étude de la modélisation moléculaire

L'une des méthodes utilisée pour le calcul de l'énergie stérique est la mécanique moléculaire (MM2) regroupée sous l'appellation modélisation moléculaire, elle permet d'une part le calcul de la structure moléculaire modélisée et leur propriété tel que:

Les coordonnées internes (*distance de liaison, angle de valence et angle dièdre*), et la recherche de l'énergie minimale par optimisation de la géométrie d'une autre part.

Par conséquent les calculs sont très compliqués et ne sont réalisables qu'à travers des programmes informatiques.

### I. 4. a. Méthode d'interprétation numérique - programme EMO

Le programme utilisé EMO, basé sur la MM2 nous a été fourni par le professeur Blaive de l'université de Marseille (France) [50, 51].

### I. 4. b. Principe du programme EMO

Le programme EMO comporte trois menus :

**Menu 1 :** Dessin de la molécule s'effectue sur ce menu en introduisant chaque atome par son code atomique, cette molécule est assimilée à un ensemble de points (atomes), liés entre eux par des ressorts (liaisons).

**Menu 2 :** Dans ce menu on trouve toutes les options qui permettent de manipuler la géométrie de la molécule telles que: la rotation, les couleurs et les reliefs.

**Menu 3 :** La minimisation de l'énergie s'effectue sur ce menu, par des mécanismes intramoléculaires (liaison d'hydrogène, répulsion électronique) à prendre en compte lors du calcul de l'énergie dans le champ de force induit par la molécule, la minimisation est arrêtée lorsque le système atteint son minimum d'énergie.

### I. 4. c. Expression mathématique des termes de l'énergie

L'énergie d'une molécule dépend des positions relatives de ses atomes, elle est en fonction de différentes énergies représentant une déformation moléculaire à partir d'une géométrie arbitraire de référence et qui, varie d'un champ de force à un autre. Afin de simplifier les expressions mathématiques des termes de l'énergie et pour, permettre une meilleure compréhension du phénomène, celle-ci peut être approximative comme étant la somme de plusieurs contributions:

$$E_{MM} = E_l + E_\theta + E_\omega + E_{nl} + E_\tau$$

$E_{MM}$ : est parfois appelée l'énergie stérique ou potentiel, elle correspond à la différence d'énergie entre la molécule réelle est une molécule hépothétique dans la quelle toutes les valeurs de la structure comme les longueurs et les angles des liaisons sont exactement à leurs valeurs idéals (valeur d'équilibre).

$E_l$ : représente l'énergie d'élongation (ou de liaison) traduit la compression ou l'extension d'une liaison à partir de sa longueur d'équilibre.

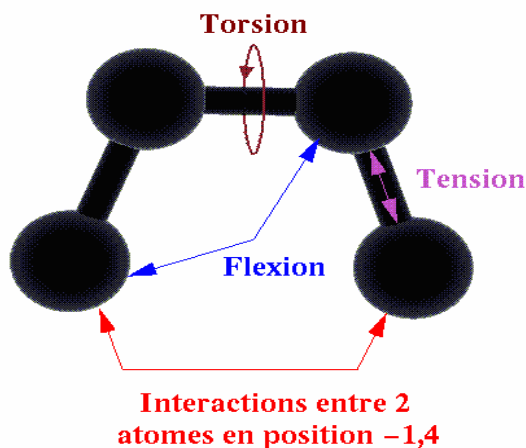
$E_\theta$ : c'est l'énergie de déformation (ou de flexion) est fonction de l'angle de courbure d'une liaison par rapport à sa valeur d'équilibre.

$E_\tau$ : représente l'énergie de torsion; c'est la différence d'énergie relative à la rotation de la liaison par rapport à un plan d'équilibre.

$E_{nl}$ : désigne énergie du Van Der Waals, d'où l'association de divers atomes, la cohésion de cet ensemble résultant des interactions-répulsions et attractif entre les atomes.

$E_\omega$ : ce terme contribue énergie électrostatique est relative à la charge de la molécule, elle augmente avec la polarité des liaisons.

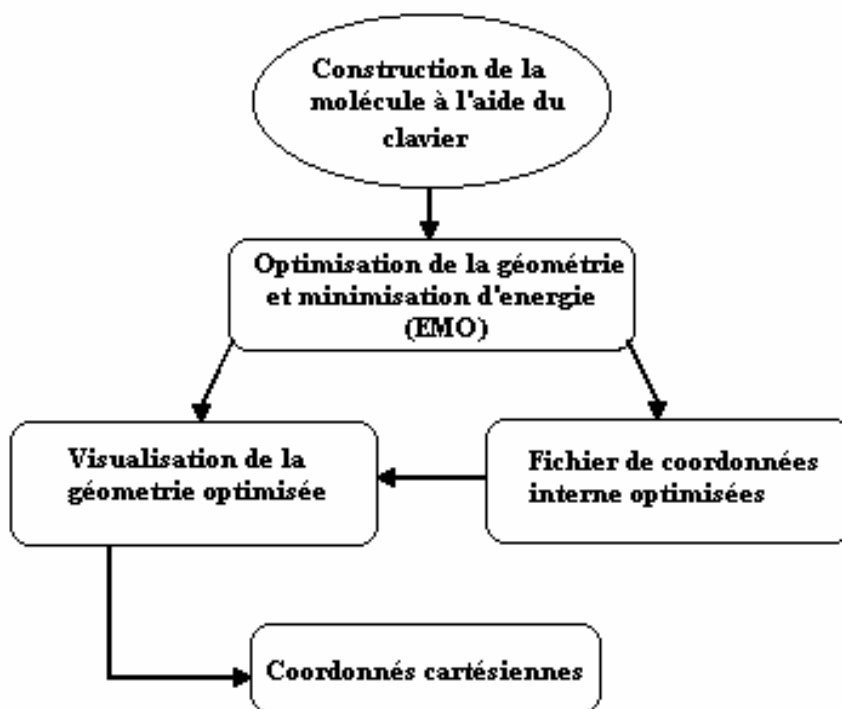
Pour mieux comprendre ces phénomènes (torsion, tension, flexion...) le schéma suivant nous résume les différentes déformations qui s'exercent sur les liaisons d'une molécule simple.



La déformation résultant de l'interaction entre deux atomes liés en position 1-4 traduit l'action de l'attraction de Van Der Waals, de la répulsion stérique de l'attraction / répulsion électrostatique qui s'exerce sur ces deux atomes.

#### I. 4. d. Procédure de calcul

Les procédures de calcul sont rassemblées dans l'organisme suivant:



Le ligand utilisé est synthétisé au laboratoire d'Hydrométallurgie et Chimie Inorganique Moléculaire de la Faculté de Chimie.

## II. 1. Synthèse du ligand

La base de Schiff a été préparée en ajoutant une millimole de salicylaldehyde avec une millimole de triéthylènetétramine dans le méthanol. Le mélange est chauffé pendant deux heures. On acidifie ensuite la solution avec HCl dilué, afin de favoriser la précipitation. Un précipité jaune clair et d'aspect brillant se forme à froid. Cependant, la recristallisation dans l'éthanol à du être effectuée au afin de l'étude structurale. Il est ensuite isolé par filtration et finalement séché sous vide sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Rendement 75%).

## II. 2. Analyse du ligand

### *Analyse élémentaire*

Les résultats expérimentaux de l'analyse élémentaire, les valeurs calculées, ainsi que les propriétés physiques du ligand figurent dans le **tableau I**.

**Tableau I.** Résultats analytiques du ligand *H<sub>3</sub>L*

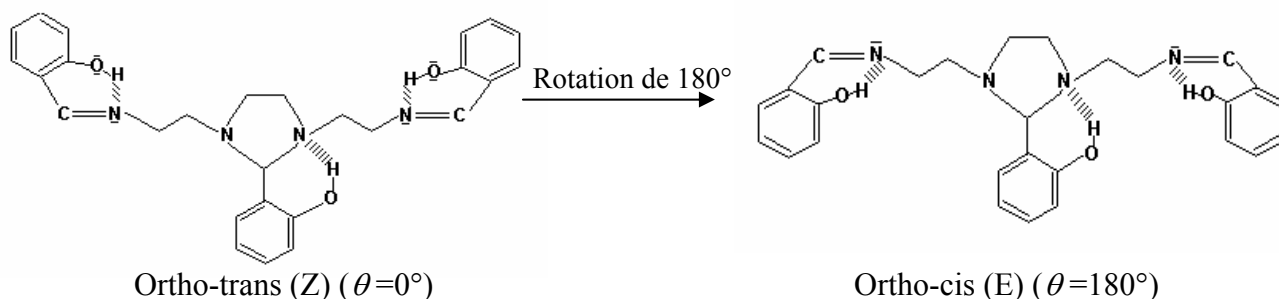
Composé	Aspect et couleur	R (%)	P. F (C°)	Exp. (Cal.) (%)			$\chi$ (DMSO) ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )	Temps de réaction
				C	H	N		
<i>H<sub>3</sub>L</i> C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Brillant, Jaune clair	75	125	70,70 (69,90)	6,54 (6,64)	12,22 (12,31)	5	2 heures

D'après ces résultats, on a constaté que le produit synthétisé correspond bien à la formule du ligand qui peut donc être considéré comme pur.

Le ligand obtenu est soluble dans les solvants organiques apolaires usuels tel que dimethylsulfoxyde (DMSO), diméthylformamide (DMF), chloroforme ( $\text{CDCl}_3$ ), dans les solvants organiques polaires tel que le méthanol, éthanol sont peu soluble; ceci s'explique par le fait que plus les liaisons hydrogène intramoléculaire est grande; plus les molécules (replis sur elles même) ont moins tendance à interagir avec le solvant. Dans l'eau le ligand ( $\text{H}_3\text{L}$ ) est insoluble.

La stœchiométrie du ligand  $\text{H}_3\text{L}$  est formellement établie par diffraction X sur monocristal, vérifié par l'analyse élémentaire, spectroscopies (IR, UV-Visible) et ce, en les comparant à ceux des complexes (voir Chapitre IV). Signalons qu'il n'existe pas dans la littérature un très grand nombre d'article consacré à l'étude structurale sur ce type du ligand.

Les molécules auxquelles nous nous sommes intéressés, sont les dérivés de la hydroxy-benzaldehyde substitué en ortho, qui pourraient présenter deux formes planes distinctes; une forme trans et une forme cis, obtenus à la suite d'une rotation du groupement phényle d'un angle de  $180^\circ$  voir le schéma suivant, avec  $\theta$  = angle de rotation du groupement phényle.



La forme ortho-trans ( $\theta=0^\circ$ ) est plus stable que la ortho-cis ( $\theta=180^\circ$ ), et ce, à cause l'encombrement stérique qui s'exerce sur les trois phényles.

L'établissement d'une liaison hydrogène intramoléculaire de type ( $\text{O-H} \cdots \text{N}$ ) s'accompagne d'une augmentation importante de la densité électronique des hétéroatomes concernés et d'une diminution de la densité électronique

d'hydrogène. Les molécules se trouvent plus isolées les unes des autres, il faut donc moins d'énergie pour les séparer, ceci explique la faible valeur de la température de fusion (125°).

Le ligand  $H_3L$  possède un faible potentiel d'ionisation d'où une faible valeur de la conductivité molaire du ligand dans le DMSO à  $10^{-3}$  M (nature non-electrolytique).

## II. 3. Etude par la radiocristallographie

### II. 3. 1. Détermination de la structure cristalline

L'étude structurale a été effectuée à partir d'un monocristal de forme parallélépipédique. Les conditions d'extinction observées ( $0k0$   $k \neq 2\eta+1$ ,  $h0l$   $l \neq 2\eta+1$  et  $h+k+l \neq 2\eta$ ) conduisent sans ambiguïté au groupe spatial triclinique  $P2_1/C$ . La symétrie monoclinique a été confirmée par une étude sur chambres classiques. Ce composé non centrosymétrique présente quatre molécules organiques par maille ( $Z=4$ ), sa structure a été résolue à l'ambiante par les méthodes directes.

Les données cristallographiques et physiques, les conditions d'enregistrement des intensités diffractées ainsi que les paramètres d'affinement de la structure étudiée ( $H_3L$ ) sont indiquées dans le **tableau II**.

La masse moléculaire expérimentale ( $M_{\text{exp}}=458,00$ ) est en bon accord avec celle calculée pour un nombre de motif par maille  $Z=4$  ( $M_{\text{cal}}=458,57$ ).

Les distances interatomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope équivalent, les angles de liaisons, les coordonnées atomiques isotropes sont données dans le **tableau III - VI**, La structure moléculaire réalisée par  $RX$  est représentée sur les **figures 2 et 3**

### II. 3. 2. Description de la structure cristalline

L'absence d'élément de symétrie au sein de la molécule fait que les deux phényles qui se trouvent aux extrémités ne sont pas identiques.

L'écart entre les longueurs de liaison varie entre (0,050-0,060)Å pour les liaisons C-C et (0,010-0,082)Å pour les liaisons C-H. Entre les angles de valence l'écart est moins significatif. Cependant, pour l'ensemble des cycles, l'écart entre la somme des longueurs de liaisons reste faible; 0,015Å pour le cycle benzénique. Les liaisons C-H sont trouvées légèrement plus courtes que celle attendues (1,084 Å dans le phényle).

Dans les trois cycles phényles, les longueurs de liaison C=C qui présentait un fort caractère éthylénique varient entre (1,363-1,409)Å. La somme des six longueurs de liaison est égale à 8,307Å (8,382Å dans le phényle), indique là aussi, des liaisons fortement aromatiques.

L'examen des distances C<sub>21</sub>-O<sub>3</sub> (1,363Å), C<sub>15</sub>-O<sub>2</sub> (1,350Å) et C<sub>6</sub>-O<sub>1</sub> (1,348Å) du cycle benzénique correspondent à un allongement net pour une simple liaison C-O (1,332Å), ceci nous apparaît être la conséquence de la présence de l'hydrogène qui par liaison hydrogène intramoléculaire influence très fortement la conformation de la molécule.

Par ailleurs chacune des deux liaisons N=C (N<sub>4</sub>=C<sub>13</sub> et N<sub>1</sub>=C<sub>4</sub>) est quasi parallèle au plan des deux cycles phényle auquel elle est rattachée cette structure cristalline, dont la vue stéréoscopique, est représentée par la **figure 2**. Les valeurs des angles internes d'un hexagone plan sont de 120°, prouvent la bonne planéité des cycles.

**Tableau II.** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement du composé  $H_3L$ .

<b><u>Données caractéristiques de la maille</u></b>	
Formule chimique	$C_{27}H_{30}N_4O_3$
Masse molaire du composé	458,57
Système cristallin/ Groupe spatial	Monoclinique/ $P2_1/C$
Paramètre de maille ( $\text{\AA}$ )	$\left\{ \begin{array}{l} a = 22,001 (6)\text{\AA}, \\ b = 05,779 (2)\text{\AA}, \quad \beta = 82,1^\circ(3), \\ c = 19,287 (4)\text{\AA}, \end{array} \right.$
Volume de la maille	2429(1)
Z (nombre de groupements formulaires/maille)	4
Couleur	Jaune
Masse volumique calculée ( $\text{g/cm}^3$ )	1,25
Coefficient d'absorption ( $\text{mm}^{-1}$ )	0,083
<b><u>Mesures d'intensités (conditions d'enregistrement)</u></b>	
Type d'appareil	CAD4 Nonius-Enraf
Solution	méthodes directes
Longueur d'onde, $\lambda(M_0)\text{\AA}$	0,71073 $\text{\AA}$
Température (K)	294
Mode de balayage	$\theta/2\theta$
Index limites $h / k / l$	$-22 \geq 00 / 0 \geq 60 / -25 \geq 26$
Limites en $2\theta$ , deg	2,5 / 24,98
Nombre de réflexions: observer / $I > 3\sigma(I)$	5084/ 2489
Nombre de paramètre affiné	307
<b><u>Affinement de la structure</u></b>	
facteur: $R(F^2) / R_w(F^2)$	0,051 / 0,071
G.o.f (Goodness-of-fit)	1,446
Densité résiduelle $\Delta\rho$ , ( $e\text{\AA}^{-3}$ )	0,239
Schéma de pondération	$4 F_0^2 / (s_2 (F_0^2) + 0,0064 F_0^4)$

En effet les angles de valence  $N_4-C_{13}-C_{14}$  et  $N_1-C_4-C_5$  valent respectivement  $121,0^\circ$  et  $122,4^\circ$  et indiquent clairement que les fonctions azométhine  $N=C$  bénéficient d'une délocalisation relativement importante d'électrons et sert d'intermédiaire de conjugaison entre le système aromatique et la liaison azométhine.

Dans le cycle pentagonal (imidazolidine) la liaison C-C est plus courte qu'une liaison C-C simple standard ( $1,491\text{\AA}$  contre  $1,501\text{\AA}$ ), elle est donc particulièrement forte, tandis que les deux liaisons  $C_2-N_2$  et  $C_{11}-N_3$  ( $1,454\text{\AA}$  et  $1,460\text{\AA}$ ) respectivement sont plus étendues qu'une liaison amide ( $1,300\text{\AA}$ ).

**Tableau III.** Distances interatomiques en Angstrom ( $\text{\AA}$ ) pour le ligand  $H_3L$   
(Les déviations standard sont données entre parenthèse).

<u>Atom 1</u>	<u>Atom 2</u>	<u>Distance</u>	<u>Atom 1</u>	<u>Atom 2</u>	<u>Distance</u>
O1	C6	1.348 (4)	C8	H01	1.103 (3)
O1	H05	1.131 (2)	C9	C10	1.368 (5)
O2	C15	1.350 (4)	C9	H014	1.120 (4)
O2	H025	1.001 (2)	C10	H030	1.102 (3)
O3	C21	1.363 (3)	C11	C12	1.503 (4)
O3	H09	1.111 (2)	C11	H018	0.964 (3)
N1	C3	1.464 (4)	C11	H019	0.995 (3)
N1	C4	1.266 (4)	C12	H016	1.033 (3)
N2	C2	1.454 (4)	C12	H017	0.891 (3)
N3	C11	1.460 (4)	C13	C14	1.465 (4)
N4	C12	1.464 (4)	C13	H08	1.021 (3)
N4	C13	1.271 (4)	C14	C15	1.397 (4)
C1	C20	1.509 (3)	C14	C19	1.395 (4)
C1	H012	1.073 (3)	C15	C16	1.380 (5)
C2	C3	1.518 (4)	C16	C17	1.363 (5)
C2	H010	0.980 (3)	C16	H015	1.042 (3)
C2	H011	0.976 (3)	C17	C18	1.387 (5)
C3	H023	1.154 (4)	C17	H04	1.093 (4)
C3	H024	0.868 (3)	C18	C19	1.385 (5)
C4	C5	1.451 (4)	C18	H013	1.130 (3)
C4	H03	1.089 (3)	C19	H06	1.001 (3)
C5	C6	1.409 (4)	C20	C21	1.406 (4)
C5	C10	1.393 (4)	C22	C23	1.370 (5)
C6	C7	1.393 (5)	C22	H07	0.995 (3)
C7	C8	1.364 (5)	C23	C24	1.375 (5)
C7	H02	1.053 (3)	C23	H020	0.931 (3)
C8	C9	1.380 (5)	C24	C25	1.387 (4)
C24	H021	1.032 (3)	C26	H029	1.149 (4)
C25	H022	1.047 (3)	C27	H026	1.215 (4)
C26	C27	1.496 (4)	C27	H028	1.015 (3)

Tableau V. Facteurs d'agitation thermique anisotrope équivalents pour le ligand  $H_3L$ .

	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
O1	.077(1)	.056(1)	.086(1)	.004(1)	-.019(1)	-.018(1)
O2	.069(1)	.062(1)	.091(1)	.007(1)	-.038(1)	-.008(1)
O3	.086(1)	.041(1)	.069(1)	.015(1)	-.013(1)	-.005(1)
N1	.039(1)	.065(2)	.063(1)	.000(1)	-.007(1)	.002(1)
N2	.039(1)	.057(1)	.046(1)	-.003(1)	-.0071(9)	.004(1)
N3	.050(1)	.046(1)	.042(1)	-.000(1)	-.0139(9)	.004(1)
N4	.056(1)	.057(1)	.051(1)	-.009(1)	-.017(1)	-.001(1)
C1	.045(1)	.039(1)	.043(1)	-.000(1)	-.011(1)	-.001(1)
C2	.044(1)	.061(2)	.053(1)	.004(1)	-.007(1)	.003(2)
C3	.042(1)	.084(2)	.063(2)	-.001(2)	-.008(1)	.017(2)
C4	.040(1)	.046(2)	.063(2)	-.005(1)	-.000(1)	.005(1)
C5	.038(1)	.044(2)	.053(1)	-.006(1)	-.002(1)	.007(1)
C6	.052(1)	.045(2)	.060(2)	-.006(1)	-.002(1)	.006(2)
C7	.065(2)	.052(2)	.085(2)	.011(2)	-.001(2)	.016(2)
C8	.051(2)	.088(2)	.081(2)	-.001(2)	-.014(1)	.027(2)
C9	.061(2)	.085(2)	.080(2)	-.011(2)	-.027(1)	.002(2)
C10	.059(2)	.053(2)	.072(2)	-.010(2)	-.012(1)	.001(2)
C11	.053(1)	.051(2)	.045(1)	.003(1)	-.016(1)	-.001(1)
C12	.059(2)	.062(2)	.050(1)	-.007(2)	-.016(1)	-.006(2)
C13	.054(1)	.054(2)	.043(1)	-.007(1)	-.006(1)	.006(1)
C14	.046(1)	.056(2)	.043(1)	-.009(1)	-.009(1)	.011(1)
C15	.055(1)	.052(2)	.053(1)	-.009(1)	-.018(1)	.009(1)
C16	.080(2)	.058(2)	.069(2)	-.013(2)	-.021(2)	.003(2)
C17	.064(2)	.080(2)	.071(2)	-.023(2)	-.022(1)	.005(2)
C18	.049(1)	.096(2)	.062(2)	-.021(2)	-.019(1)	.017(2)
C19	.051(2)	.071(2)	.054(2)	-.004(2)	-.007(1)	.010(2)
C20	.037(1)	.040(1)	.044(1)	-.008(1)	-.011(1)	-.002(1)
C21	.049(1)	.043(2)	.051(1)	-.004(1)	-.012(1)	-.007(1)
C22	.052(2)	.064(2)	.061(2)	-.001(2)	-.006(1)	-.016(2)
C23	.056(2)	.091(2)	.047(1)	-.018(2)	.001(1)	-.005(2)
C24	.057(2)	.066(2)	.053(1)	-.014(2)	-.012(1)	.011(2)
C25	.044(1)	.048(2)	.048(1)	-.009(1)	-.014(1)	.005(1)
C26	.059(2)	.080(2)	.049(1)	-.011(2)	-.005(1)	.014(2)
C27	.065(2)	.072(2)	.053(2)	-.013(2)	-.012(1)	.016(2)

Tableau IV. Angles de liaison (en degrés) pour le ligand  $H_3L$ . (Les déviations standard sont données entre parenthèse).

<u>Atomes</u>		<u>Angles</u>		<u>Atomes</u>		<u>Angles</u>	
C6	O1	H05	109.6(2)	C4	C5	C10	120.0(3)
C15	O2	H025	106.8(2)	C5	C5	C6	.
C21	O3	H09	103.5(2)	C5	C5	C10	.
C3	N1	C4	117.9(3)	C6	C5	C10	118.5(3)
C12	N4	C13	119.0(3)	O1	C6	C5	120.8(3)
C20	C1	H012	108.8(2)	O1	C6	C6	.
N2	C2	C3	111.0(3)	O1	C6	C7	120.1(3)
N2	C2	H010	112.5(2)	C5	C6	C6	.
N2	C2	H011	111.5(3)	C5	C6	C7	119.0(3)
C3	C2	H010	109.6(3)	C6	C6	C7	.
C3	C2	H011	110.3(2)	C6	C7	C7	.
H010	C2	H011	101.5(3)	C6	C7	C8	120.5(3)
N1	C3	C2	109.8(3)	C6	C7	H02	118.2(3)
N1	C3	C3	.	C7	C7	C8	.
N1	C3	H023	110.9(2)	C7	C7	H02	.
N1	C3	H024	110.6(3)	C8	C7	H02	121.1(3)
C2	C3	C3	.	C7	C8	C8	.
C2	C3	H023	113.3(2)	C7	C8	C9	121.2(3)
C2	C3	H024	108.3(3)	C7	C8	H01	113.2(3)
C3	C3	H023	.	C8	C8	C9	.
C3	C3	H024	.	C8	C8	H01	.
H023	C3	H024	103.7(3)	C9	C8	H01	125.1(3)
N1	C4	C5	122.4(3)	C8	C9	C9	.
N1	C4	H03	123.2(3)	C8	C9	C10	119.0(3)
C5	C4	H03	114.2(3)	C8	C9	H014	120.5(3)

<u>Atomes</u>		<u>Angles</u>		<u>Atomes</u>		<u>Angles</u>	
C4	C5	C5	.	C9	C9	C10	.
C4	C5	C6	121.4(3)	C9	C9	H014	.
C10	C9	H014	120.4(3)	C13	C14	C15	120.8(2)
C5	C10	C9	121.7(3)	C13	C14	C19	120.3(3)
C5	C10	C10	.	C14	C14	C15	.
C5	C10	H030	113.5(3)	C14	C14	C19	.
C9	C10	C10	.	C15	C14	C19	118.9(3)
C9	C10	H030	124.0(3)	O2	C15	C14	121.8(3)
C10	C10	H030	.	O2	C15	C15	.
N3	C11	C12	112.9(2)	O2	C15	C16	118.6(3)
N3	C11	H018	111.6(3)	C14	C15	C15	.
N3	C11	H019	109.6(2)	C14	C15	C16	119.6(3)
C12	C11	H018	103.8(2)	C15	C15	C16	.
C12	C11	H019	108.8(3)	C15	C16	C16	.
H018	C11	H019	110.0(2)	C15	C16	C17	121.1(3)
N4	C12	C11	108.7(2)	C15	C16	H015	120.3(3)
N4	C12	C12	.	C16	C16	C17	.
N4	C12	H016	108.0(3)	C16	C16	H015	.
N4	C12	H017	115.0(3)	C17	C16	H015	118.1(3)
C11	C12	C12	.	C16	C17	C17	.
C11	C12	H016	113.0(3)	C16	C17	C18	120.4(3)
C11	C12	H017	103.3(3)	C16	C17	H04	127.8(3)
C12	C12	H016	.	C17	C17	C18	.
C12	C12	H017	.	C17	C17	H04	.
H016	C12	H017	109.1(3)	C18	C17	H04	110.6(3)
N4	C13	C14	121.0(3)	C17	C18	C18	.
N4	C13	H08	120.2(3)	C17	C18	C19	119.2(3)
C14	C13	H08	118.4(3)	C17	C18	H013	125.2(3)
C13	C14	C14	.	C18	C18	C19	.
C18	C18	H013	.	C24	C23	H020	120.3(3)
C19	C18	H013	115.4(3)	C23	C24	C24	.
C14	C19	C18	120.8(3)	C23	C24	C25	118.8(3)
C14	C19	C19	.	C23	C24	H021	123.9(3)
C14	C19	H06	116.4(3)	C24	C24	C25	.
C18	C19	C19	.	C24	C24	H021	.
C18	C19	H06	122.5(3)	C25	C24	H021	117.0(3)
C19	C19	H06	.	C24	C25	C25	.
C1	C20	C21	121.7(2)	C24	C25	H022	117.7(3)
O3	C21	C20	121.1(2)	C25	C25	H022	.
O3	C21	C21	.	C27	C26	H029	105.2(3)
C20	C21	C21	.	C26	C27	C27	.
C23	C22	H07	127.3(3)	C26	C27	H026	106.3(3)
C22	C23	C23	.	C26	C27	H028	111.6(3)
C22	C23	C24	120.7(3)	C27	C27	H026	.
C22	C23	H020	119.0(3)	C27	C27	H028	.
C23	C23	C24	.	H026	C27	H028	120.6(3)
C23	C23	H020	.				

Plusieurs cycle d'affinement des positions atomiques prennent en compte une agitation thermique isotrope puis anisotrope, ont conduit aux valeurs finals des facteurs de relaiabilité  $R=0,051$  et  $R_w=0,071$ .

Les valeurs entre parenthèse (ecart-type) sont estimées comme étant des déviations standards pour les chiffres de moindre signification.

**Tableau VI.** Coordonnées atomiques et facteur d'agitation thermique isotrope équivalents pour le ligand  $H_3L$  (les déviations standard sont données entre parenthèse).

Atom	x	y	z	U <sub>eqv</sub>
O1	-0.0521 (1)	0.5026 (4)	-0.1107 (1)	0.072 (1)
O2	0.38023 (9)	0.8215 (4)	0.1144 (1)	0.073 (1)
O3	0.3092 (1)	0.7686 (4)	-0.0957 (1)	0.062 (1)
N1	0.0190 (1)	0.1447 (5)	-0.1080 (1)	0.054 (1)
N2	0.16845 (9)	0.0209 (4)	-0.0448 (1)	0.047 (1)
N3	0.25700 (9)	0.0328 (4)	0.0084 (1)	0.046 (1)
N4	0.3797 (1)	0.4439 (5)	0.0438 (1)	0.054 (1)
C1	0.2267 (1)	1.1464 (5)	-0.0472 (1)	0.042 (1)
C2	0.1230 (1)	0.1495 (6)	-0.0771 (1)	0.052 (2)
C3	0.0654 (1)	0.0062 (7)	-0.0793 (2)	0.061 (2)
C4	-0.0066 (1)	0.0575 (5)	-0.1567 (1)	0.049 (1)
C5	-0.0556 (1)	0.1743 (5)	-0.1861 (1)	0.045 (1)
C6	-0.0778 (1)	0.3916 (5)	-0.1610 (1)	0.052 (2)
C7	-0.1276 (1)	0.4890 (6)	-0.1877 (2)	0.066 (2)
C8	-0.1543 (1)	0.3768 (7)	-0.2380 (2)	0.071 (2)
C9	-0.1327 (1)	0.1652 (7)	-0.2639 (2)	0.075 (2)
C10	-0.0841 (1)	0.0662 (6)	-0.2376 (2)	0.061 (2)
C11	0.2919 (1)	0.1934 (5)	0.0461 (1)	0.050 (2)
C12	0.3494 (1)	0.2785 (6)	0.0024 (1)	0.057 (2)
C13	0.4329 (1)	0.3966 (5)	0.0586 (1)	0.050 (1)
C14	0.4645 (1)	0.5539 (5)	0.1015 (1)	0.048 (1)
C15	0.4365 (1)	0.7585 (5)	0.1280 (1)	0.053 (2)
C16	0.4670 (2)	0.9024 (6)	0.1687 (2)	0.068 (2)
C17	0.5242 (1)	0.8487 (7)	0.1835 (2)	0.071 (2)
C18	0.5533 (1)	0.6480 (7)	0.1572 (2)	0.066 (2)
C19	0.5231 (1)	0.5006 (6)	0.1167 (1)	0.058 (2)
C20	0.2636 (1)	1.1349 (5)	-0.1190 (1)	0.040 (1)
C21	0.2996 (1)	0.9409 (5)	-0.1412 (1)	0.047 (1)
C22	0.3274 (1)	-0.0745 (6)	-0.2100 (2)	0.059 (2)
C23	0.3209 (1)	0.1004 (7)	-0.2564 (1)	0.062 (2)
C24	0.2881 (1)	0.2963 (6)	-0.2352 (2)	0.058 (2)
C25	0.2598 (1)	0.3108 (5)	-0.1665 (1)	0.047 (1)
C26	0.1492 (1)	0.9788 (7)	0.0295 (1)	0.061 (2)
C27	0.2079 (1)	0.9098 (6)	0.0549 (2)	0.063 (2)
H01	-0.1968	0.4605	-0.2495	0.0507
H02	-0.1414	0.6572	-0.1715	0.0507
H03	0.0031	-0.1165	-0.1769	0.0507
H04	0.5564	0.9613	0.2060	0.0507
H05	-0.0093	0.4079	-0.1005	0.0507
H06	0.5396	0.3448	0.1013	0.0507
H07	0.3548	-0.2116	-0.2176	0.0507
H08	0.4522	0.2390	0.0458	0.0507
H09	0.2910	0.8421	-0.0437	0.0507
H010	0.1388	0.2026	-0.1244	0.0507
H011	0.1127	0.2959	-0.0531	0.0507
H012	0.2198	1.3246	-0.0326	0.0507
H013	0.5991	0.5836	0.1697	0.0507
H014	-0.1566	0.0700	-0.3029	0.0507
H015	0.4492	1.0648	0.1835	0.0507
H016	0.3801	0.1473	-0.0131	0.0507
H017	0.3356	0.3378	-0.0351	0.0507
H018	0.3066	0.1199	0.0855	0.0507
H019	0.2658	0.3290	0.0622	0.0507
H020	0.3403	0.0871	-0.3022	0.0507
H021	0.2795	0.4285	-0.2685	0.0507
H022	0.2341	0.4596	-0.1518	0.0507
H023	0.0744	-0.1650	-0.1098	0.0507
H024	0.0520	-0.0385	-0.0370	0.0507
H025	0.3689	0.7122	0.0780	0.0507
H026	0.2188	0.7136	0.0342	0.0507
H027	0.1160	-0.1537	0.0343	0.0507
H028	0.2076	0.9502	0.1061	0.0507
H029	0.1367	1.1552	0.0551	0.0507
H030	-0.0690	-0.1139	-0.2479	0.0507

D'après ces résultats (tableau V et VI); on constate que la disposition des molécules du ligand  $H_3L$  est soumise à peu d'agitation thermique.

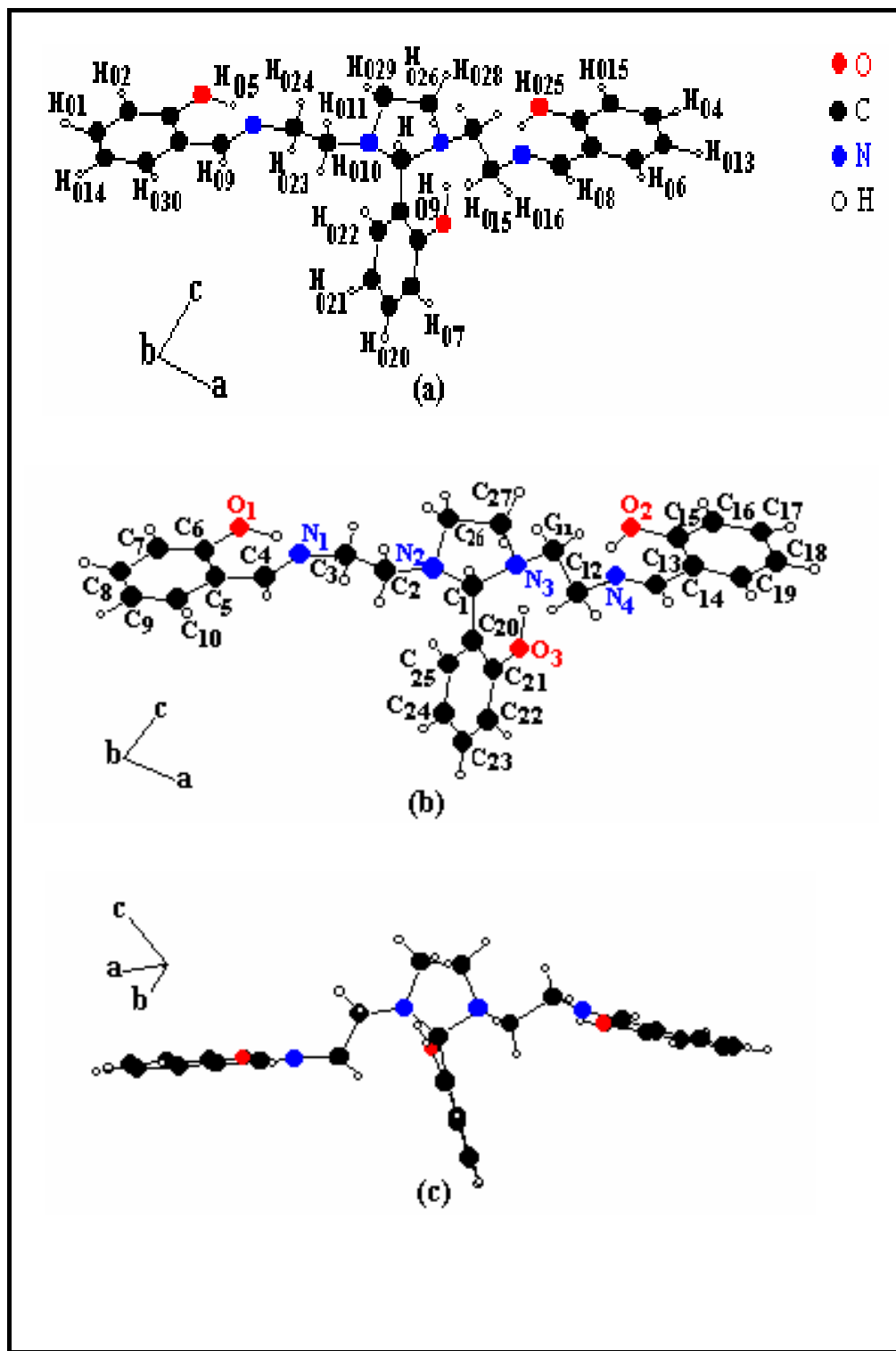
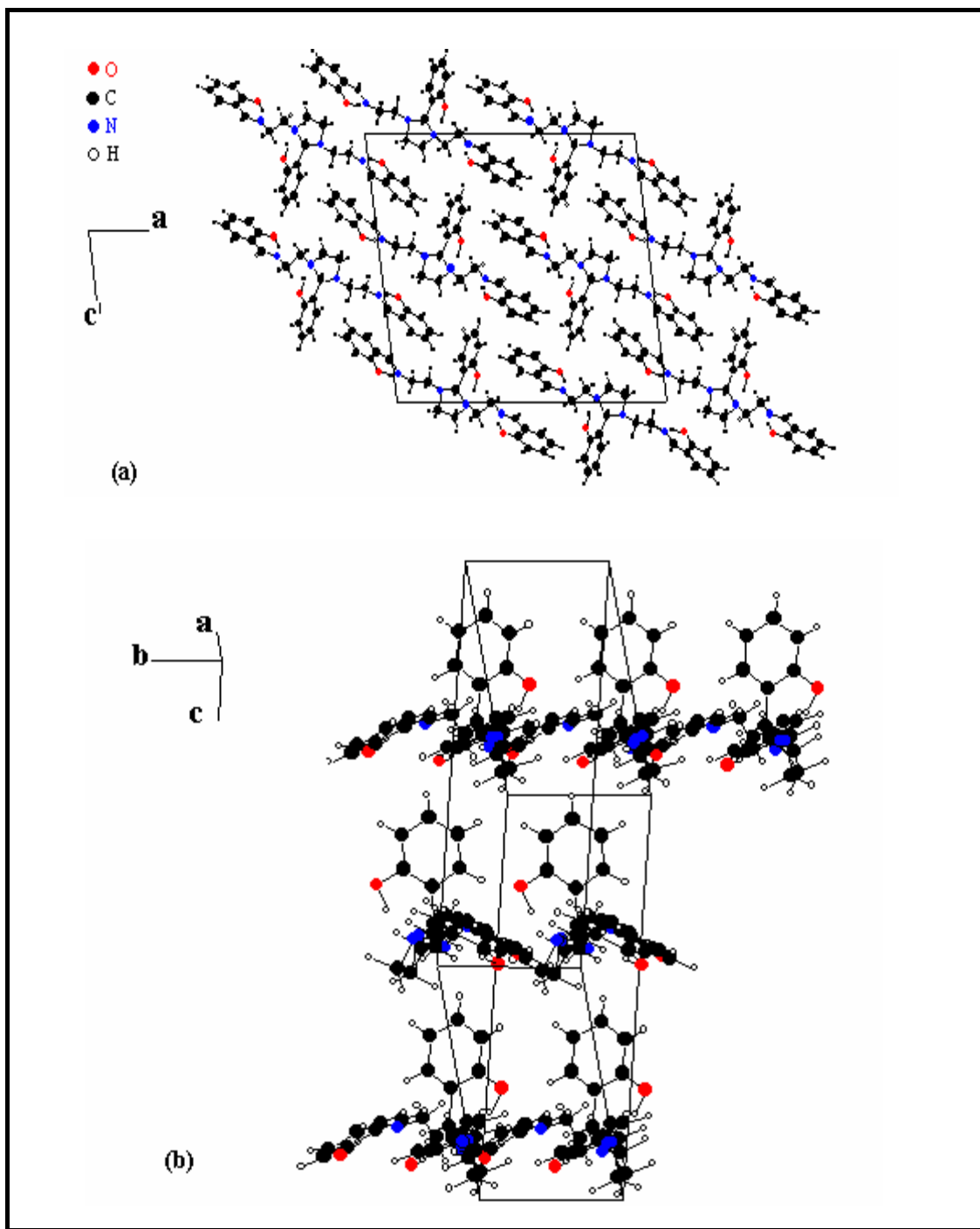


Fig. 2. Représentation spatiale du ligand  $H_3L$  dans sa configuration.  
- vue stéréoscopique-

Une représentation, en projection dans le plan (010) (ac) est donnée en **figure 3 a**, elle montre le caractère compact de l'empilement des molécules.

La **figure 3b** montre la projection de la maille bidimensionnel (contenue de la maille élémentaire) séparées comme l'indique.



**Fig. 3.** Une projection du ligand: (a) - projection de la structure en plan (ac), (b) - vue en perspective du ligand

## II. 4. Etude spectroscopique

Des mesures en spectroscopie (IR, UV-Visible) ont été étudiées pour la conformation la plus stable (ortho-trans ( $\theta=0^\circ$ )) dans le but de les comparées avec ceux des complexes (voir Chapitre IV)

### II. 4. 2. Spectroscopie IR

Le spectre IR du ligand  $H_3L$  est représenté sur la **figure 4**, pour plus de clarté on a classé les différentes vibrations enregistrées en trois catégories:

- Celle relatives à la fonction azomethine.
- Celles qui correspond au cycle imidazolidine.
- Celle qui se rapporte au noyau benzénique.

Le **tableau VII** englobe toutes les bandes de vibration infrarouge du ligand  $H_3L$ .

#### *La fonction azomethine*

Dans le domaine des faibles énergies apparaît un épaulement autour de  $3550\text{cm}^{-1}$  affectée à la vibration de la liaison OH du phényle lié à la fonction azomethine [52].

La vibration d'élongation du groupement OH libre apparaît vers  $3600\text{ cm}^{-1}$ . L'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire affaiblit la liaison OH, sa bande caractéristique se trouve ainsi déplacée vers les faibles nombres d'ondes. Plus la liaison hydrogène est forte, plus le déplacement de la bande OH est important.

La bande intense caractéristique de la liaison C=N du groupement azomethine est localisée autour de  $1490\text{ cm}^{-1}$  [53, 54]. Les pics apparaissant dans le domaine compris entre  $1300$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$  illustre les vibrations d'élongation des liaisons C-N. La liaison C-O<sub>1</sub> donnant lieu à une vibration située à  $1050\text{cm}^{-1}$ .

### *Le cycle imidazolidine*

Dans le domaine des faibles énergies apparaît une bande large vers  $3480\text{cm}^{-1}$  rapporté à la vibration d'élongation du groupement OH phényle lié au groupement imidazolidine.

Les bandes de vibrations des liaisons C-H des deux groupements  $\text{CH}_2$  du pont éthylène diamine apparaissent dans le domaine  $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ . On a constaté aussi, l'apparition de la bande de vibration du groupement C-N du cycle imidazolidine entre  $1280\text{ cm}^{-1}$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$ . La bande de vibration du groupement OH du cycle imidazolidine apparaît à  $1025\text{ cm}^{-1}$ .

### *Le noyau benzénique*

Des bandes de faibles intensités dues aux vibrations de la liaison C-H dans les groupements CH et  $\text{CH}_2$  apparaissent dans la région  $(3100 - 2500)\text{ cm}^{-1}$ . La zone  $(1635\text{-}1580)\text{ cm}^{-1}$  est le siège des vibrations de déformation du groupement OH, celles situées dans la zone  $(1460\text{-}1421)\text{ cm}^{-1}$  concernent les vibrations d'élongation des liaisons C=C [55].

$(1280\text{ à }1000)\text{ cm}^{-1}$ , c'est le domaine de vibrations de déformation des liaisons C=C-H dans le plan, celle qui s'effectuent hors du plan apparaissent entre  $1000$  et  $675\text{ cm}^{-1}$ .

Les pics apparaissant dans le domaine compris entre  $1000$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$  illustrent les vibrations d'élongation dans le plan pour un cycle benzénique disubstitué [56]. Les vibrations en phase des hydrogènes hors du plan d'un cycle ortho-disubstitué apparaissent entre  $900$  et  $660\text{ cm}^{-1}$  [57].

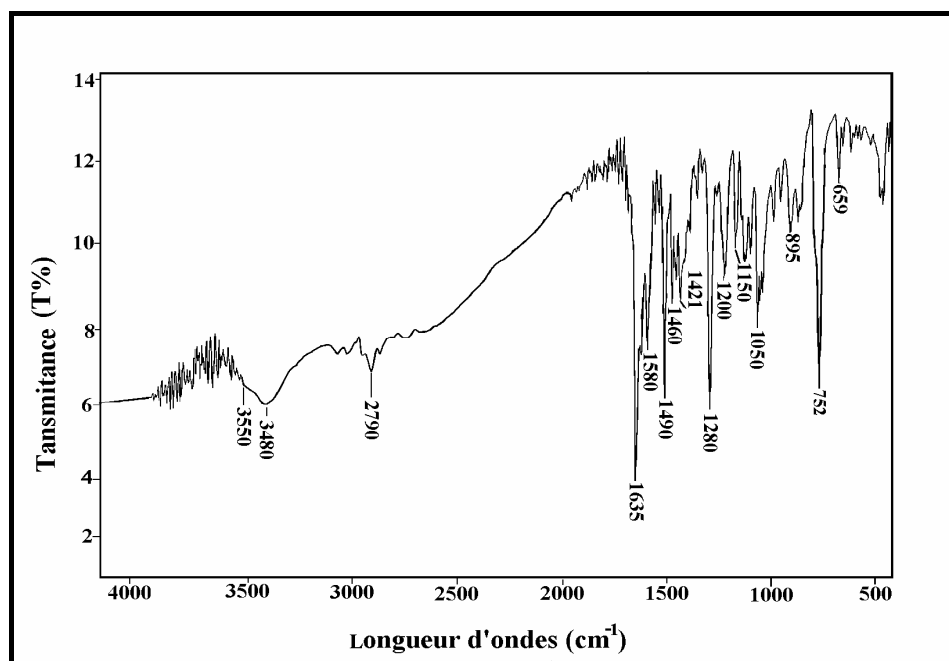


Fig. 4. Spectre Infrarouge du ligand  $H_3L$ .

Tableau VII. Principales bandes de vibration IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) du ligand  $H_3L$ .

	$\nu(\text{OH})_1$	$\nu(\text{O-H})_2$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-N})_a$	$\nu(\text{C-N})_b$	$\nu(\text{C-N})_c$	$\nu(\text{C-N})_d$	$\nu(\text{C-O})_1$	$\nu(\text{C-O})_2$
$H_3L$	3550l	3480é	1490m	1280i	1200m	1150m	1120i	1050m	1025m

l=large; é: épaulement;; m=moyenne; i=intense,  $\nu$ =fréquence;

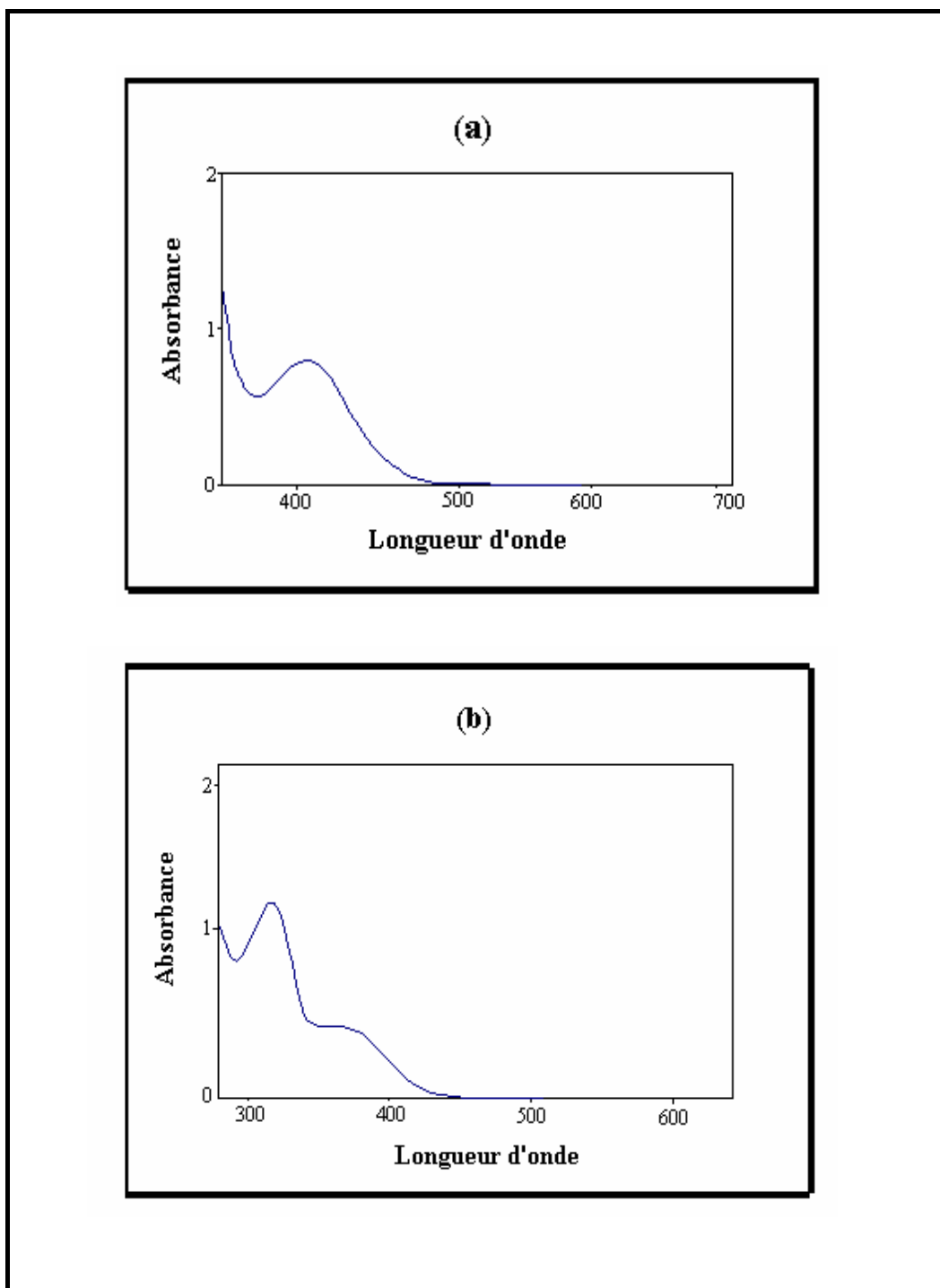
a:  $\phi$ -C-N-C; b: N-C-C-N; c: C-C=N; d: C-N=C; 1:  $\phi_{\text{azo}}$ -C-OH; 2:  $\phi_{\text{imi}}$ -C-OH.

### II. 4. 3. Spectroscopie UV-Visible

Les spectres électroniques d'absorptions du ligand  $H_3L$  sont représentés sur la figure 5.

Ces spectres contiennent une bande (Fig.5a) large caractéristique à  $24000\text{cm}^{-1}$  ( $\lambda = 410\text{ nm}$ ,  $\epsilon = 800\text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) moyennement intense qui correspond à la transition électronique  $n \longrightarrow \pi^*$  [58] et deux bandes (Fig. 5b) situées, l'une autour de  $27000\text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 370\text{nm}$ ,  $\epsilon = 500\text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) et l'autre intense à

$32000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 312 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 1200 \text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) attribuées aux transitions électronique permises  $\pi \longrightarrow \pi^*$  qui provienne du groupement azométhine et du noyau benzénique [59,60].



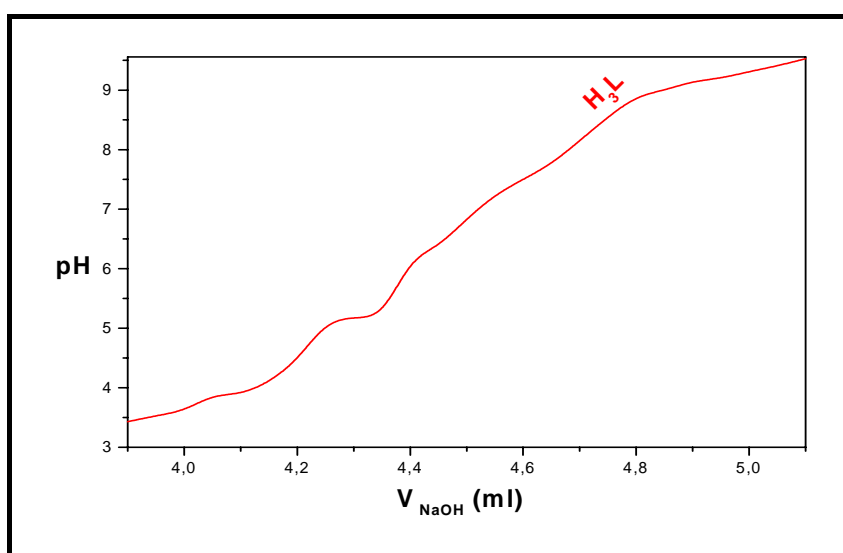
**Fig. 5.** Spectre UV du ligand  $H_3L$  en solution dans le l'éthanol  
Cuve = 1cm, (a):  $C = 10^{-3} \text{ M}$  (b):  $C = 10^{-4} \text{ M}$ .

### III. 1. Etude en solution du ligand $H_3L$

#### III. 1. 1. Interprétation de la courbe de titrage pH-métrique du ligand

La courbe de titrage  $pH=f(V_{NaOH})$  (**Fig. 6**) obtenue pour la solution du ligand  $H_3L$  ( $10^{-3}M$ ) en absence de l'ion métallique et qui devient  $H_5L^{+2}$  après protonation, montre cinq points d'inflexion bien distincts.

Les deux premiers points correspondent à la neutralisation des groupements amines protoné  $C=N$ , tandis que les trois derniers points sont attribués à la déprotonation des groupements  $OH$  phénoliques [61].



**Fig. 6.** Courbe de titrage du ligand  $H_3L$  dans eau-éthanol (90/10 %vol./vol.) à  $T=25^{\circ}C$ ,  $[H_3L]=10^{-3}$ ,  $I=0,2M$  dans  $NaCl$ ,  $[NaOH]_{titrante}=0,1M$ .

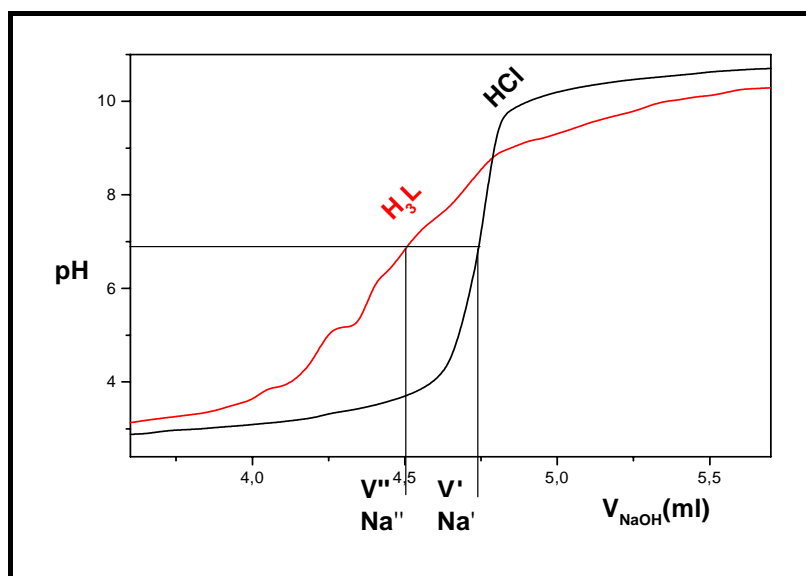
#### III. 1. 2. Calcul des constantes de protonation du ligand par la méthode d'Irving et Rossotti

Dans notre étude on a utilisé un ligand polydentate noté  $H_3L$ , ces constantes de protonation sont déterminées par la méthode d'Irving et Rossotti. C'est une bonne méthode graphique qui repose sur des équations générales simples. Celle-ci a pour but de déterminer le degré de formation du complexe proton-ligand noté  $\eta_a$ .

### III. 1. 3. Détermination des constantes de protonation

Le ligand  $H_3L$  est un produit nouveau (ligand original); aucune étude préalable de ce ligand en solution n'a été entreprise jusqu'à présent. Selon les valeurs de  $n_a$  on a déterminé les valeurs approximatives des  $pk_i$  aux points de demi-neutralisation.

La **figure 7** représente la courbe de titrage de l'acide HCl seul et la courbe de titrage de l'acide en présence du ligand  $H_3L$ .



**Fig. 7.** Courbe de titrage de HCl et du ligand  $H_3L$  dans eau-éthanol (90/10%vol./vol.) à  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $[H_3L]=[HCl]=10^{-3}$  M,  $I=0,2$ M, dans NaCl,  $[NaOH]_{\text{titrante}}=0,1$  M.

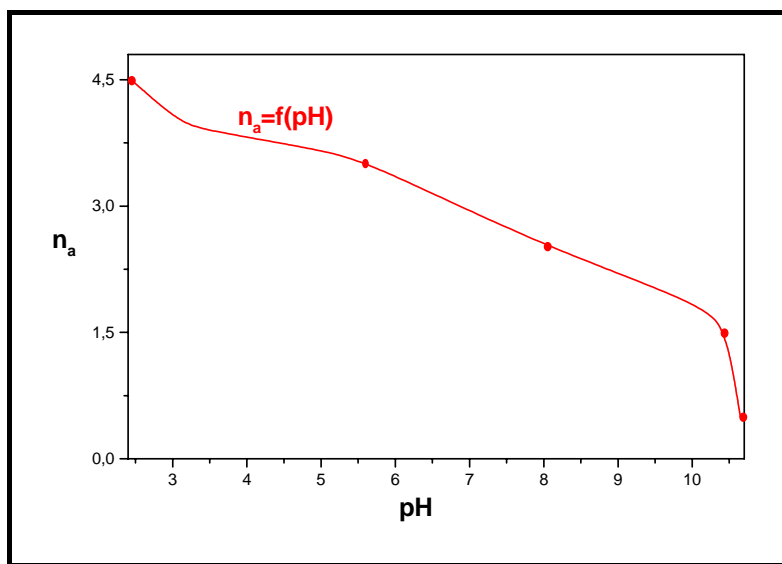
Lorsque:	$n_a=0,5$	alors	$\text{pH}=\text{pk}_1$
	$n_a=1,5$	alors	$\text{pH}=\text{pk}_2$
	$n_a=2,5$	alors	$\text{pH}=\text{pk}_3$
	$n_a=3,5$	alors	$\text{pH}=\text{pk}_4$
	$n_a=4,5$	alors	$\text{pH}=\text{pk}_5$

Ces valeurs sont ensuite traitées et affinées par le programme *Sirko* [48].

On obtient donc la formule :  $n_a = [2 \cdot T_L^0 + (V' - V'') \cdot N / V_0] / T_L^0$  ..... (6).

La courbe  $n_a$  en fonction du pH, a été tracé selon les valeurs de  $n_a$ , les valeurs approximatives des  $pK_i$  aux points de demi-neutralisation a été ensuite déterminé.

La **figure 8** représente la courbe de  $n_a$  en fonction du pH pour le ligand  $H_3L$ .



**Fig. 8.** Courbe du degré de protonation du ligand  $H_3L$  en fonction du pH.

Les résultats obtenus après calcul sont regroupés dans le **tableau VIII**.

**Tableau VIII.** Constantes de protonation du ligand  $H_3L$  calculées par la méthode d'Irving et Rossotti

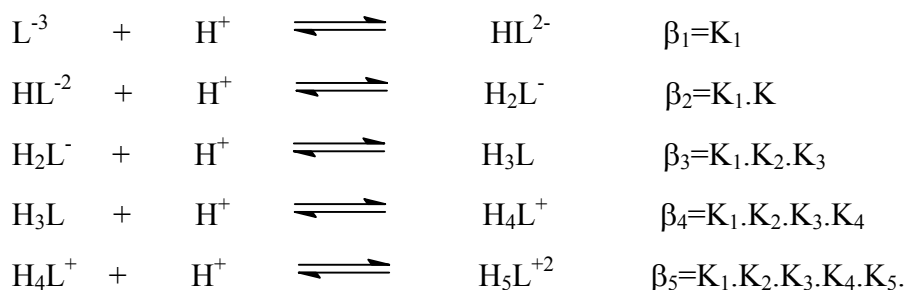
Equilibres	$H_4L^+/H_5L^{2+}$	$H_3L/H_4L^+$	$H_2L^-/H_3L$	$HL^{2-}/H_2L^-$	$L^{-3}/HL^{2-}$
$\log k_i$	$\log k_5$	$\log k_4$	$\log k_3$	$\log k_2$	$\log k_1$
	2,44	5,69	8,04	10,40	10,65

### III. 1. 4. Détermination des constantes de protonation du ligand par le programme *Sirko*

Le calcul des constantes de protonation du ligand a été fait à la base des données des titrages du ligand seul qui a fait l'objet d'une étude analytique.

Pour chaque espèce considérée, nous avons introduit (en log) les constantes globales de protonation approximatives  $k_r$  ( $r=1-5$ ) donc, un système à cinq équilibres correspondant aux protonations successives du ligand totalement déprotonés. Ces modèles de réactions choisis semblent bien être acceptés par le programme *Sirko*, qui nous donne un bon affinement des données expérimentales, ce modèle correspond au facteur de reliabilité **R** convergeant vers le facteur  $R_{lim}$ .

Notre ligand est susceptible de se protoné selon les équilibres suivants:



Les constantes de protonation du ligand sont reportées dans le **tableau IX**.

**Tableau IX.** Constantes de protonation du ligand  $H_3L$  calculées par le programme *Sirko*, dans eau-éthanol (90/10%vol./vol.),  $I=0,2$  M à  $T=25^\circ\text{C}$  dans NaCl.

Equilibres	$H_4L^+/H_3L^{2+}$	$H_3L/H_4L^+$	$H_2L^-/H_3L$	$HL^{2-}/H_2L^-$	$L^{-3}/HL^{2-}$	<b>R%</b>	$R_{lim}$
$\log k_i$	$\log k_5$	$\log k_4$	$\log k_3$	$\log k_2$	$\log k_1$	<b>1,69</b>	<b>0,30</b>
	3,81(0,09)	6,49 (0,04)	8,77 (0,04)	10,43 (0,05)	10,64 (0,03)		

### III. 1. 5. Discussions et comparaison des résultats du ligand $H_3L$

Les valeurs des constantes de protonation du ligand  $H_3L$  correspondant d'une part, à la protonation des imines et à la déprotonation des groupements phénoliques d'une autre part.

Les valeurs de  $pk_i$  les plus faibles correspondent à la basicité du groupement imine protoné au début du titrage en milieu acide, et les plus élevées correspondent au groupement OH phénolique [62].

L'écart entre les constantes d'équilibre est moins significatif en milieu basique cependant, il est important au alentour de pH acide.

Les valeurs des constantes de protonation globales  $\log k_i$  du ligand obtenues par la méthode d'Irving et Rossotti sont rapportées dans le **tableau X**, Ces constantes sont conformes à celle obtenues par le programme *Sirko*, ceci montre que les résultats donnés par le programme est tout à fais acceptable.

**TableauX.** Les valeurs des constantes de déprotonation du ligand  $H_3L$ .

Equilibres	$H_4L^+/H_3L^{2+}$	$H_3L/H_4L^+$	$H_2L^-/H_3L$	$HL^{2-}/H_2L^-$	$L^{-3}/HL^{2-}$
$\log k_i^s$	3,81(0,09)	6,49(0,04)	8,77 (0,04)	10,43 (0,05)	10,64 (0,03)
$\log k_i^m$	2,44	5,69	8,04	10,40	10,65
	( $\log k_5$ )	( $\log k_4$ )	( $\log k_3$ )	( $\log k_2$ )	( $\log k_1$ )

s:  $\log k_i$  déterminé par le programme *Sirko*.

m:  $\log k_i$  déterminé par la méthode d'Irving et Rossotti.

D'après ces résultats la deuxième constante d'acidité  $K_i$  est presque toujours plus petite que  $K_{i-1}$  (donc  $pk_i$  est en général plus grand que  $pk_{i-1}$ ), la diminution de  $k_i$  est cohérente avec le modèle électrostatique de ligand  $H_3L$ .

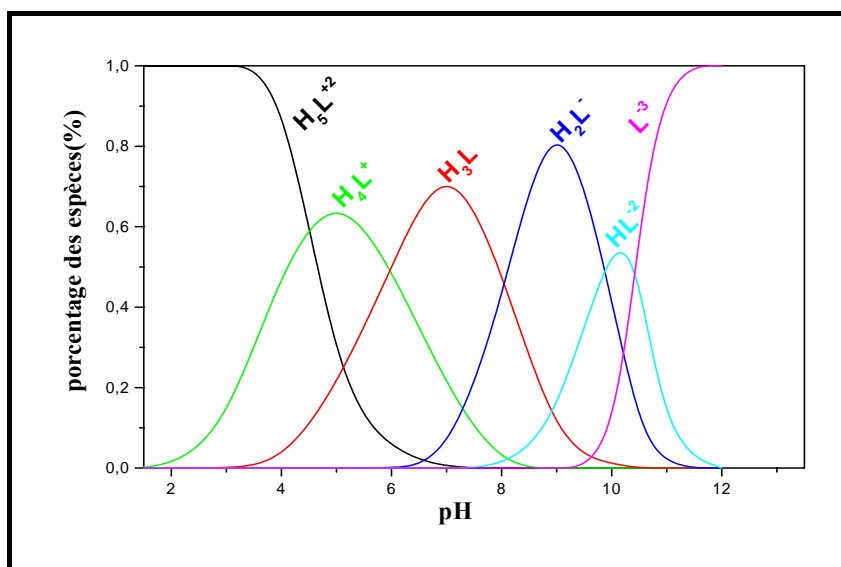
### III. 1. 6. Interprétation de la courbe de répartition du ligand $H_3L$

La répartition en fonction de pH des espèces formées en solution du ligand  $H_3L$  est représentée par la **figure 9**.

Si  $\text{pH} < \text{pk}_5$ , cela correspond à une concentration élevée de  $H_3L^{+2}$  protonée qui prédomine dans ce domaine.  $H_3L^{+2}$  perd ses protons successivement, et les déprotonation successives sont de moins en moins favorables.

Si  $\text{pH} > \text{pk}_1$ , on a une concentration négligeable de  $H_3L^{+2}$ , l'espèce prédominante est l'ion complètement déprotoné  $L^{-3}$ .

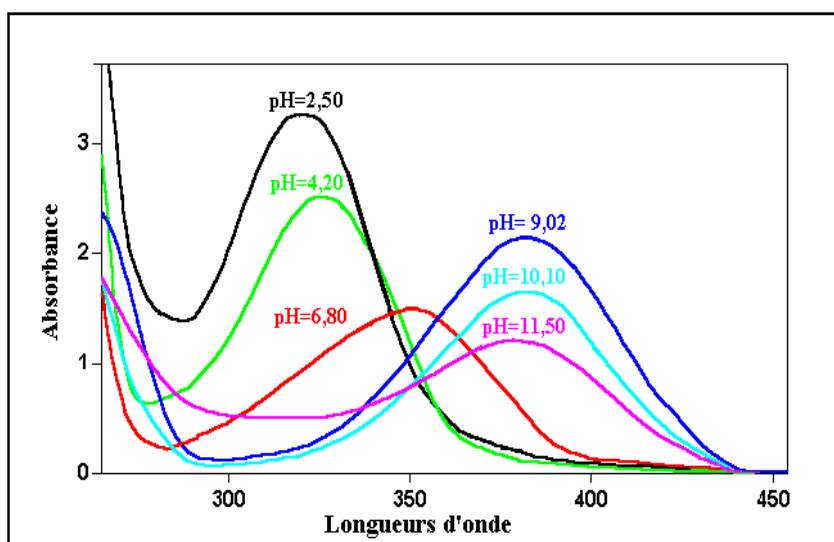
Les espèces intermédiaires sont prédominantes à des valeurs du pH qui se trouvent entre les  $\text{pk}_i$  concernés.



**Fig. 9.** Courbe de distribution des espèces du système  $H_3L$

### III. 1. 7. Caractérisation par spectroscopie électronique d'absorption du ligand $H_3L$

A la lumière des résultats obtenues en spectroscopie UV-visible, les différents types des transitions électroniques du ligand, dans l'éthanol à  $10^{-3}M$  à différent pH (**Fig. 10**), indique une seule bande large. Cette bande subit un déplacement hypersochrome par rapport à l'espèce  $H_3L$  d'une part; qui signifie que les espèces  $[H_5L]^{+2}$  et  $[H_4L]^+$  se sont effectivement protonées et un effet bathochrome expliquant la déprotonation des trois autres espèces  $[H_2L]^-$ ,  $[HL]^{-2}$  et  $[L]^{-3}$  successives en solution. Cette bande est due à la transition électronique d'absorption  $n \longrightarrow \pi^*$ .



**Fig. 10.** Spectres électroniques d'absorption du système  $H_3L$ ,  $C=10^{-3}M$ , Cuve=1cm.

L'évolution de cette bande indiquée ci-dessus montre que le pH optimal de formation est au alentour de pH acide ceci, confirme la synthèse (mode opératoire) du ligand à l'état solide.

La solution de l'espèce  $H_3L$  est stable à l'air, du couleur jaune foncé, devient de plus en plus clair lors de l'acidification ( la protonation  $H_5L^{+2}$  et  $H_4L^+$ ); par contre elle se s'intensifie dès l'addition de NaOH indiquant la déprotonation des trois OH phénolique ( $H_2L^-$ ,  $HL^{-2}$  et  $L^{-3}$ ) [63].

## III. 2. Etude en solution des complexes par le programme *Sirko*.

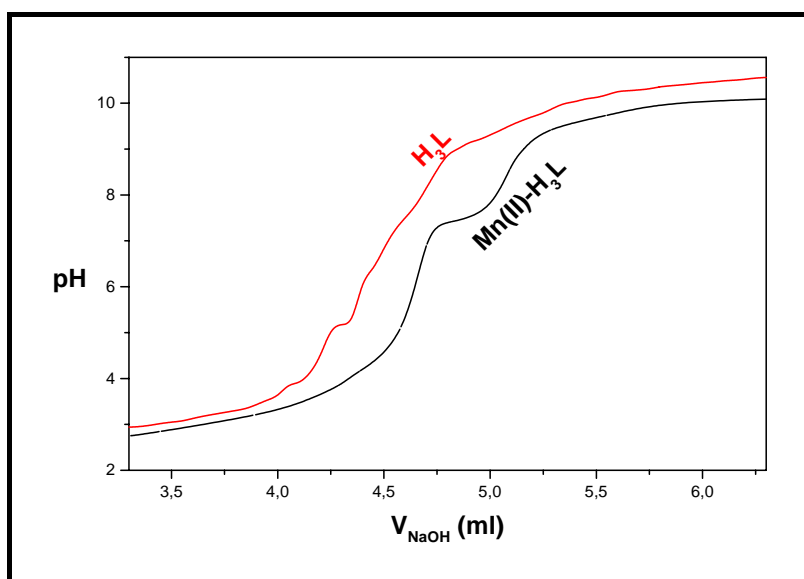
### III. 2. 1. Complexes du système Mn(II)-H<sub>3</sub>L

#### *Interprétation de la courbe de titrage*

Au cours du dosage, la solution du système Mn(II)-H<sub>3</sub>L change à partir de pH~7 du transparente à du jaune foncé, elle devient marron clair lorsque le pH atteint la valeur 10,5.

La courbe de titrage du chélatant H<sub>3</sub>L en présence de l'ion métallique Mn(II) (Fig.11) possède deux points d'inflexion bien distinct, ce qui permis de supposer que le deuxième complexe ne se forme qu'après la formation totale du premier. Le premier point se situe à pH=6 tandis que le deuxième se trouve au environ de pH=8,5.

La courbe de titrage de H<sub>3</sub>L en présence de Mn(II) dans un rapport 1/1 montre que la zone la plus acide, indique que la nature de la solution de mesure en présence du métal ne change pas par rapport au ligand seul. Cela peu être expliquer par le fait que le complexe n'a pas été formé.



**Fig. 11.** Courbe de titrage du système Mn(II)-H<sub>3</sub>L dans eau-éthanol, (90/10% vol./vol.), à T=25°C, I=0,2 M dans NaCl [NaOH]<sub>titrante</sub>=0,1M.

La divergence des deux courbes est observée dès le début du titrage, cette divergence est moins importante dans le domaine de pH acide et devient de plus en plus importante vers les pH basique, ceci reflète la formation de nouvelles espèces en solution, la convergence des deux courbes est attribuée à l'absence de l'ion métallique libre ou à l'excès des ions OH<sup>-</sup> libre provenons du titrant.

Au cours de notre manipulation on avait remarqué la présence des particules solides au environ de pH=11,5, ceci est éventuellement soit l'hydroxyde de manganèse ou bien un amphotère qui se polymérise et précipite généralement au milieu basique.

### ***Calcul des constantes globales de stabilité***

Lors de calcul des constantes de stabilité des complexes du système Mn(II)-H<sub>3</sub>L par le programme *Sirko*, les espèces métalliques formées en solution ont été prisent en considération en maintenant leurs constantes globales de formations, ces constantes correspondantes au meilleur modèle procuré par le programme qui symbolise les valeurs (111, 1-11) constituent des complexes [MnHL] et [MnL(OH)<sup>-2</sup>] respectivement.

L'espèce monomère notée (111) correspond au complexe [MnHL] avec la constante globale de formation β<sub>111</sub> laquelle caractérise l'équilibre suivant (en considérant le ligand totalement déprotoné):



L'espèce monomère notée (1-11) correspond au complexe hydroxylé [MnL(OH)<sup>-2</sup>] d'où sa constante globale de formation β<sub>1-11</sub>, caractérise l'équilibre suivant:



La formation du complexe hydroxylique peut être expliquée par le fait que la liaison Mn-O dans le ligand est indubitablement fragile qu'elle se brise en milieu basique par l'attaque de OH<sup>-</sup>, celle-ci à une concentration assez élevée dans ce domaine [61].

La protonation d'une molécule d'eau qui chélate le manganèse a été donnée par l'équilibre suivant:



Cette valeur ( $\log k_c$ ) est liée aux constantes de formation globale des complexes par la relation suivante:  $\log k_c = \log \beta_{101} - \log \beta_{1-11}$ .

Les valeurs des constantes de stabilité des complexes du système Mn(II)-H<sub>3</sub>L sont rapportées dans le **tableau XI** (avec les intervalles d'erreur et les valeurs du facteur R et  $R_{lim}$ ).

**Tableau XI.** Constantes de stabilité des complexes du système Mn(II)-H<sub>3</sub>L.

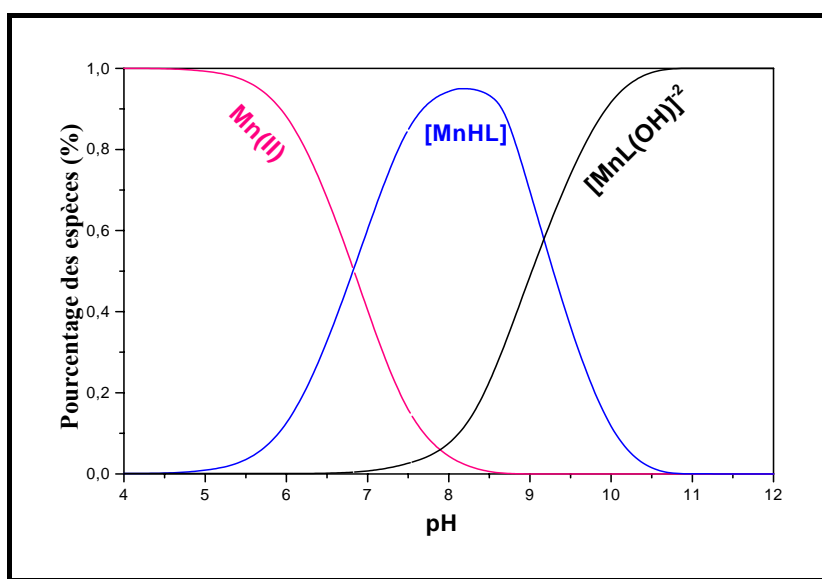
Complexes	pqr	espèces	$\log \beta_{pqr}$	$\log k_{pqr}$	<b>R%</b>	$R_{lim}$
	111	[MnHL]	4,78 ± 0,03	4,78		
Mn(II)-H <sub>3</sub> L	1-11	[MnL(OH)] <sup>-2</sup>	15,14 ± 0,10	10,36	<b>0,68</b>	0,43

La valeur de  $\log k_c$  (10,36) est nettement inférieure à la constante de déprotonation obtenue par titration du ligand libre  $\log k_3$  (10,43), ceci peut être dû à la présence de métal.

### *Interprétation de la courbe de répartition*

La courbe de distribution des espèces du système Mn(II)-H<sub>3</sub>L (**Fig. 12**) indique que la zone de pH comprise entre pH= 6 et pH= 10, le complexe [MnHL] se forme et atteint un taux de formation maximal de 95% à pH=8,25.

Le complexe [MnL(OH)]<sup>-2</sup> commence à se former à pH=8 prédomine en milieu basique et devient l'unique espèce à pH=10,5 où elle atteint 100% de formation.



**Fig. 12.** Courbe de répartition des espèces du système Mn(II)-H<sub>3</sub>L.

L'espèce protonée [MnHL] et hydroxylé [MnL(OH)]<sup>-2</sup> ont un degré maximal de formation plus grande que celui des autres complexes cela est peu être expliquer par la création de nouveaux sites favorables à la complexation.

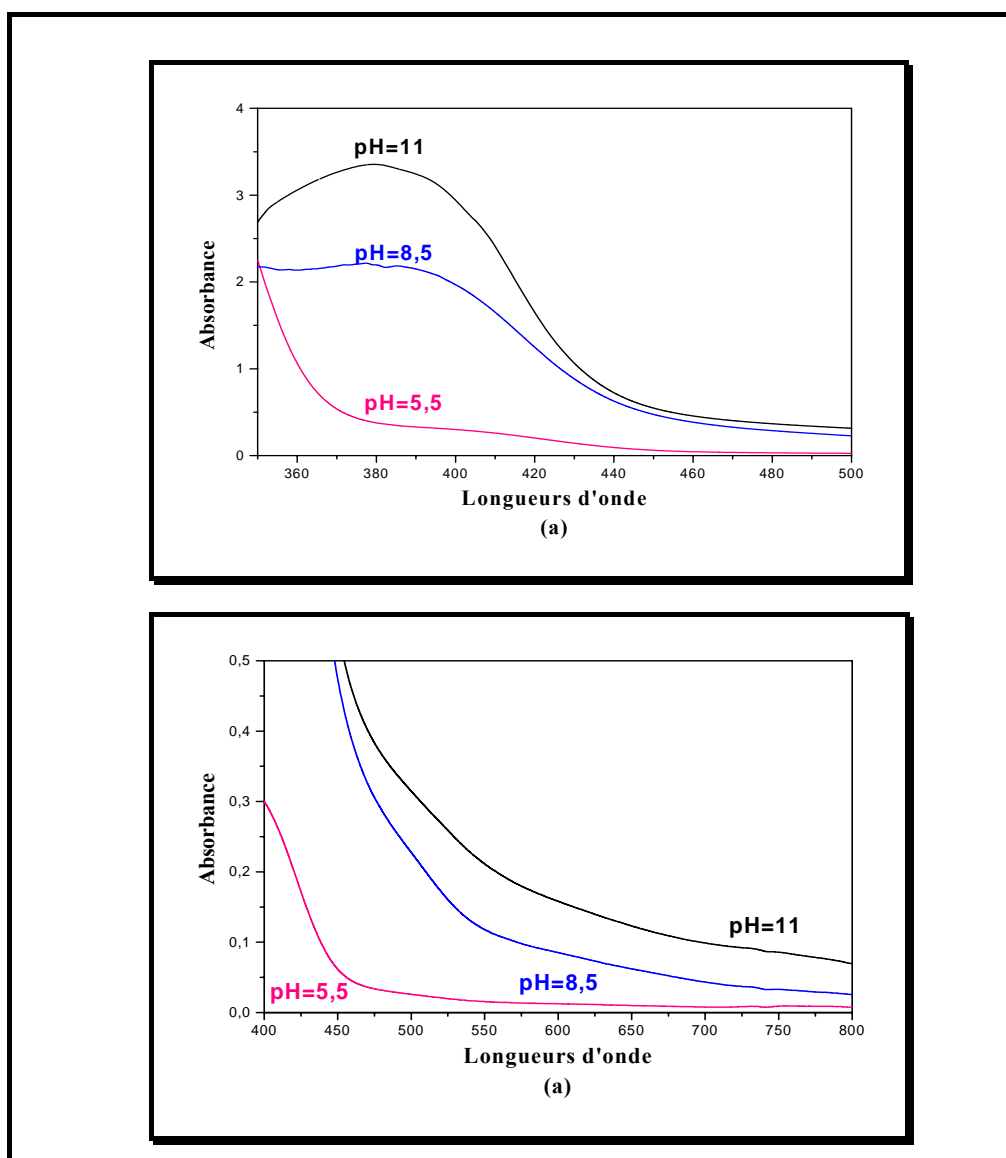
### *Caractérisation par spectroscopie électronique d'absorption*

Au cours de notre présent travail sur la complexation du manganèse par le chélatant H<sub>3</sub>L, on a déterminé la composition de ce complexe à 10<sup>-3</sup> M formé en solution à l'aide de la potentiométrie, la **figure 13** représente les spectres électroniques d'absorption du système Mn(II)-H<sub>3</sub>L à différent pH.

A pH=4,5 (**Fig.13.b**) on observe l'apparition d'un épaulement de faible intensité. Dans ce domaine de pH le taux de complexation est très faible.

A pH=8,25 un déplacement bathochrome de 30nm a été observé pour la bande qui est probablement attribuée à une transition intraligand  $\pi \longrightarrow \pi^*$ , elle est située à  $\lambda = 380\text{nm}$  ( $\epsilon = 2120\text{m}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) (**Fig.13.a**). L'apparition d'un épaulement entre 490 et 530 nm est très probablement attribuable à l'espèce [MnHL] [73, 64],.

Cette bande et cet épaulement intensifient à pH=11 suivit d'un léger déplacement bathochrome; ceci peut être attribué à la formation du complexe hydroxylé [MnL(OH)]<sup>-2</sup>.



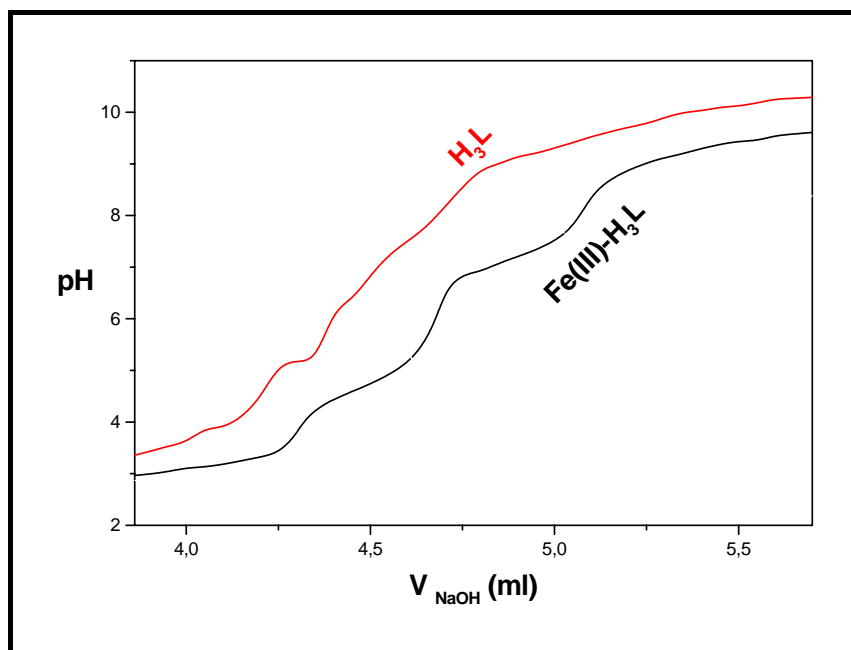
**Fig. 13.** Spectres électroniques d'absorption des complexes Mn(II)-H<sub>3</sub>L, cuve = 1cm. (a) dans l'UV. (b) dans le visible

### III. 2. 2. Complexes du système de Fe(III)-H<sub>3</sub>L

#### *Interprétation de la courbe de titrage*

La solution du chélatant **H<sub>3</sub>L** tend vers le marron clair dès l'addition du l'ion Fe(III), devient jaune pâle à partir de pH~ 4 et jaune foncé à partir de pH~5,50. A pH~ 6, la solution tend vers l'orange très clair et ce jusqu'à la fin du titrage.

L'examen des courbes de titrage du ligand **H<sub>3</sub>L** en présence de l'ion métallique Fe(III) au rapport molaire 1/1 (**Fig. 14**) montre trois points d'inflexions, ce qui confirme les changements des couleurs lors du dosage. Le premier point se situe à pH=3,8, le deuxième point d'inflexion se trouve au environ de pH=5,8, alors que le troisième point se trouve à pH=8.



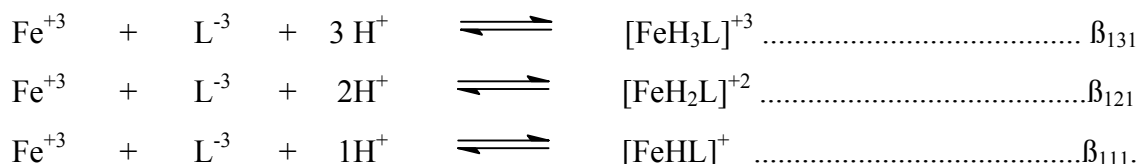
**Fig. 14.** Courbe de titrage du système Fe(III)-H<sub>3</sub>L dans eau-éthanol (90/10% vol./vol.), à T=25°C, I=0,2 M, dans NaCl [NaOH]<sub>titrante</sub>=0,1M.

La superposition des deux courbes vers la zone la plus acide s'explique par la non formation du complexe.

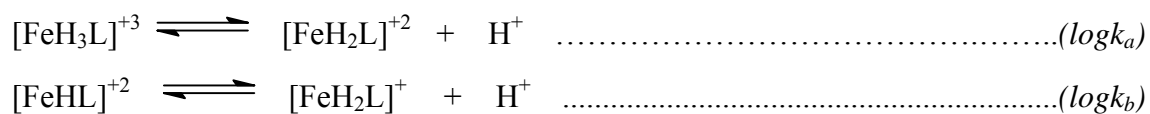
La zone de divergence reflète la formation de trois nouvelles espèces en solution tandis que la convergence peut être attribuée à l'absence du métal libre, car dans ce cas la complexation est peut être considérée comme totale. Lors de notre dosage, aucun précipité n'a été observé.

### *Calcul des constantes globales de stabilité*

C'est le modèle à trois complexes qui a conduit à la petite valeur de R, le calcul par le programme *Sirko* nous a donné les valeurs (131, 121, 111) constituent des complexes ( $[\text{FeH}_3\text{L}^{+3}]$ ,  $[\text{FeH}_2\text{L}^{+2}]$  et  $[\text{FeHL}^+]$ ) respectivement auxquelles caractérisent les équilibres suivants:



Les constantes globales de formation sont respectivement  $\log\beta_{131}$ ,  $\log\beta_{121}$  et  $\log\beta_{111}$ , pour ce complexe on considère les constantes de déprotonation  $\log k_a$  et  $\log k_b$  sont liées aux constantes de formation  $\log\beta_{pqr}$  et qui correspondent respectivement aux équilibres suivants:



Avec  $\log k_a = \log\beta_{131} - \log\beta_{121}$  et  $\log k_b = \log\beta_{121} - \log\beta_{111}$ .

On a rassemblé toutes les constantes de stabilité du chélate  $\text{H}_3\text{L}$  en présence du Fe(III) dans le **tableau XII**.

**Tableau XII.** Constantes de stabilité des complexes du système Fe(III)-H<sub>3</sub>L

Complexes	pqr	espèces	$\log\beta_{pqr}$	$\log k_{pqr}$	<b>R%</b>	$R_{lim}$
Fe(III)-H <sub>3</sub> L	131	[FeHL] <sup>+3</sup>	15,81 ± 0,03	5,13	<b>0,95</b>	0,43
	121	[FeH <sub>2</sub> L] <sup>+2</sup>	10,68 ± 0,02	5,28		
	111	[FeH <sub>3</sub> L] <sup>+</sup>	5,40 ± 0,03	5,40		

Les valeurs  $\log k_{pqr}$  varient très peu entre les trois espèces (au maximum 0,15 unité log), ceci s'explique par le fait que les constantes de stabilité  $\log\beta_{pqr}$  varient de façon à peu près parallèles.

Les valeurs calculées pour  $\log k_a$  (5,13) et  $\log k_b$  (5,28) sont inférieures aux constantes de déprotonation obtenues par titration du ligand libre  $\log k_3$  (8,77) et  $\log k_2$  (10,43) correspondante, ceci est probablement dû à la présence de métal, ceci indique que l'ajout du métal trivalent provoque une baisse du pH du milieu [63].

### *Interprétation de la courbe de répartition*

La courbe de distribution de chaque espèce du système Fe(III)-H<sub>3</sub>L (**Fig. 15**) indique que dans le domaine de pH allant de pH=4,5 à pH=5,8 il y a coexistence des espèces [FeH<sub>3</sub>L]<sup>+3</sup>, [FeH<sub>2</sub>L]<sup>+2</sup> et [FeHL]<sup>+</sup>.

Le complexe [FeH<sub>3</sub>L]<sup>+3</sup> commence à se former à pH=4,5 et atteint un taux de formation de 47% à pH=5,2.

Le complexe [FeH<sub>3</sub>L]<sup>+3</sup> se déprotonne pour donner l'espèce [FeH<sub>2</sub>L]<sup>+2</sup> qui commence à se former dès pH=5 et atteint un degré maximal de formation de 88% à pH=5,3 son domaine de prédominance est 5,10 < pH < 5,45.

L'espèce [FeH<sub>2</sub>L]<sup>+2</sup> se déprotonne à son tour et fait surgir l'espèce [FeHL]<sup>+</sup> qui domine et devient l'unique espèce à pH=5,8 où elle atteint 100% de formation.

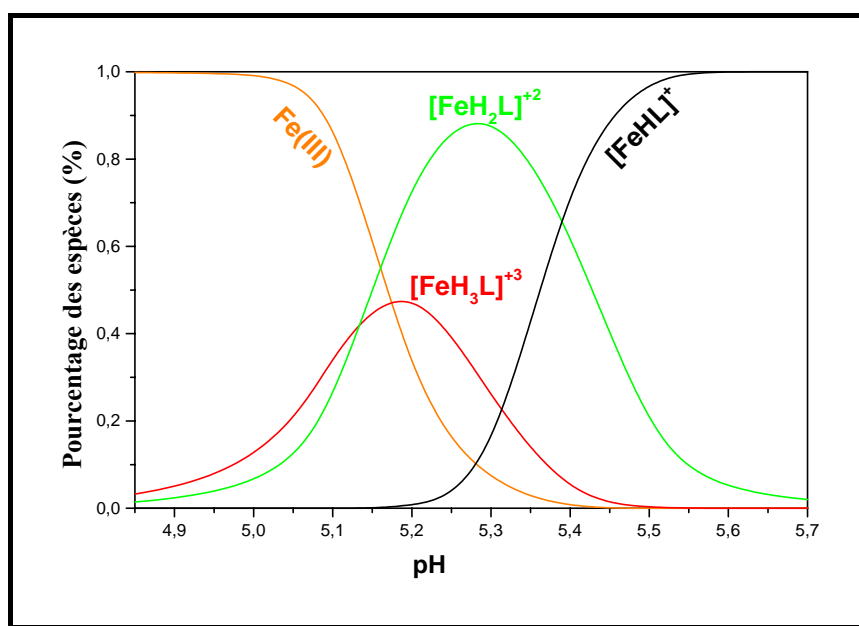


Fig. 15. Courbe de répartition des espèces du système Fe(III)-H<sub>3</sub>L.

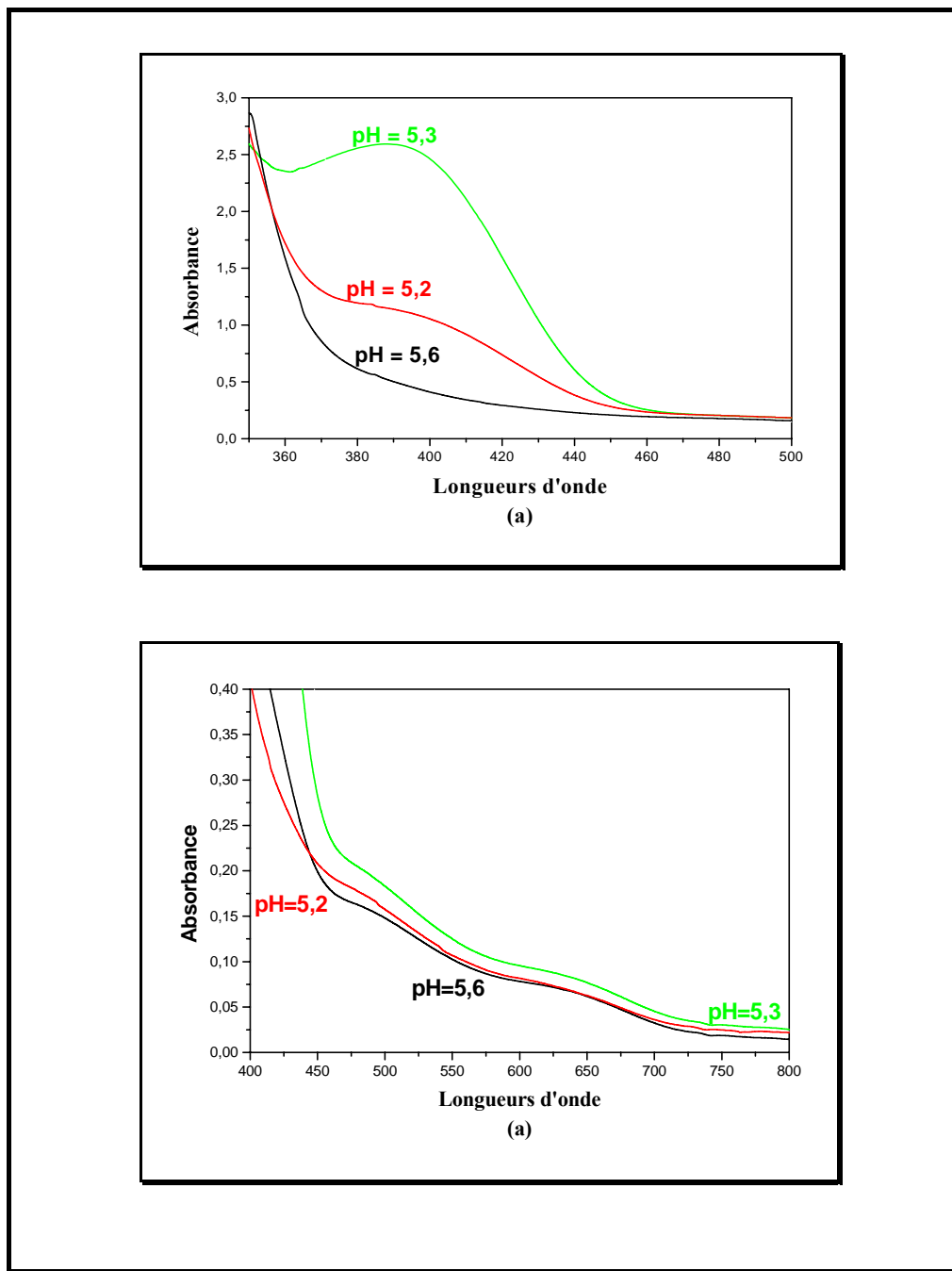
### *Caractérisation par spectroscopie-électronique d'absorption*

L'étude de la complexation du Fe(III) par le ligand **H<sub>3</sub>L** a été enregistrée dans le domaine UV-visible où la longueur d'onde comprise entre (355-900)nm à 10<sup>-3</sup>M.

Dans le domaine (355-450) nm, le spectre des complexes Fe(III)-H<sub>3</sub>L (**Fig. 16a**) présentent une série de bandes large situées au environ de  $\lambda = 390$ nm avec évolution de l'intensité ainsi un déplacement bathochrome et ce, en le comparant avec le spectre du ligand seul, ceci confirme l'existence de nouvelles espèces. Cette bande est due au transition de transfère du charge  $d \longrightarrow \pi^*$ .

Dans la zone du visible (400-800) nm (**Fig. 16. b**) et à pH = 5,2 il y a apparition de deux bandes autour de  $\lambda = 640$ nm et  $\lambda = 500$ nm qui sont de types d-d que l'on peut l'assigner aux transitions: ( ${}^6A_{1g}(G) \longrightarrow {}^4T_{1g}(G), \longrightarrow {}^4T_{2g}(G)$ ) [64-67]. Ces transitions indiquent que le Fe(III) peut donner une géométrie octaédrique avec le ligand **H<sub>3</sub>L**.

A pH=5 et 5,45, on a observé un léger déplacement vers les faibles énergie vis-à-vis du spectre enregistré à pH= 5,2 et une augmentation de l'intensité des bandes. Ces résultats révèlent la formation des espèces  $[\text{FeH}_3\text{L}]^{+3}$  et  $[\text{FeH}_2\text{L}]^+$ ,



**Fig. 16.** Spectres électroniques d'absorption des complexes Fe(III)-H<sub>3</sub>L, cuve = 1cm. (a) dans l'UV. (b) dans le visible

### III. 2. 3. Complexes du système de Cu(II)-H<sub>3</sub>L

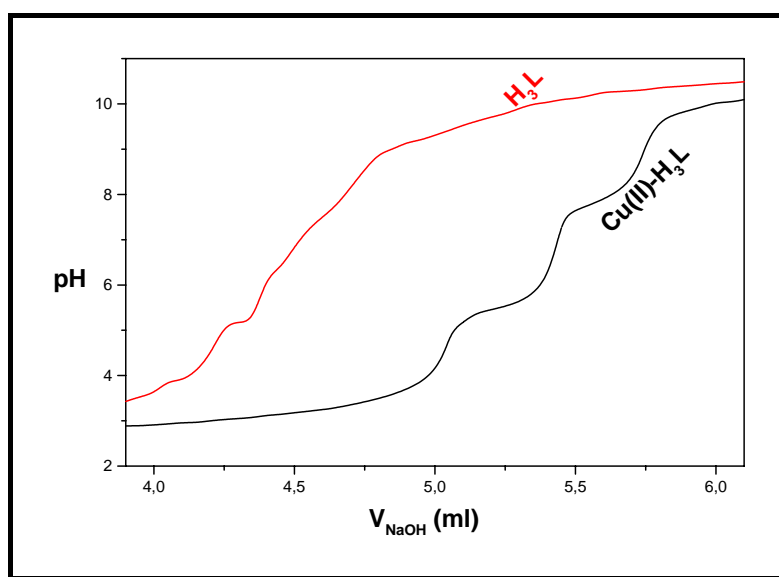
#### *Interprétation de la courbe de titrage*

Lors du dosage, la solution du système Cu(II)-H<sub>3</sub>L conserve la même couleur que celle du chélatant seul jusqu'à pH~ 5,1 ensuite elle vire au jaune pâle à partir de pH~ 7,5, puis au jaune foncé à pH~ 9,7. Au cours du dosage aucun précipité n'a été observé.

La courbe de titrage (**Fig.17**) présente trois points d'inflexion; le premier se situe à pH= 4,3, le deuxième point se situe au environ de pH= 6,5, tandis que le troisième point se trouve à pH= 8,8.

La zone la plus acide indique que la nature de la solution de mesure en présence du métal n'a pas changé par rapport à celle du ligand seul. L'explication de ce phénomène nous permet d'avancer deux hypothèses:

- La première est que la formation du complexe se fait à la même acidité que celle de l'une des espèces protonées du ligand.
- La deuxième hypothèse est que le complexe n'a pas été encore formé.



**Fig. 17.** Courbe de titrage du système Cu(II)-H<sub>3</sub>L dans eau-éthanol (90/10%vol./vol.), à T=25°C, I=0,2 M dans NaCl [NaOH]<sub>titrante</sub>=0,1M.

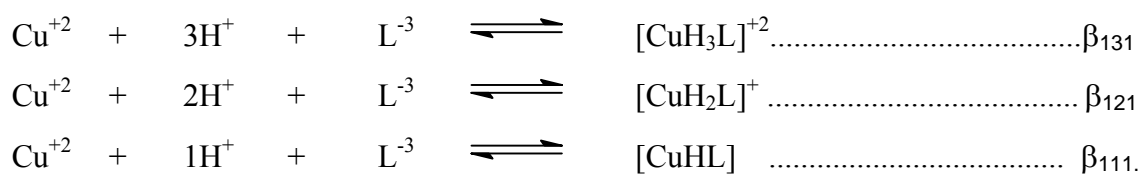
Le décalage de la courbe du système Cu(II)-H<sub>3</sub>L par rapport à celle du ligand seul H<sub>3</sub>L a été observé avant le début du dosage. La variation devient de plus en plus considérable chaque fois que les valeurs du pH évoluent. Cette divergence révèle la formation d'une ou plusieurs espèces en solution avec consommation du métal.

La convergence des deux courbes vers la zone la plus basique où les valeurs de pH varie peu, est peut être attribuées à la formation d'une solution tampon soit à l'absence du métal, donc la complexation est considérée comme totale.

### *Calcul des constantes globales de stabilité*

On a testé plusieurs modèles susceptibles de révéler la formation des complexes du système Cu(II)-H<sub>3</sub>L formés en solution et la détermination de leurs constantes de stabilités, le modèle qui répond au programme de calcul est le (131, 121, 111) et qui correspond aux complexes [CuH<sub>3</sub>L]<sup>+2</sup>, [CuH<sub>2</sub>L]<sup>+</sup> et [CuHL] respectivement.

Les constantes globales de formation sont β<sub>131</sub>, β<sub>121</sub> et β<sub>111</sub>; caractérisent les équilibres suivants :

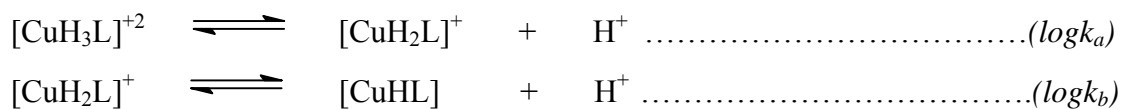


La déprotonation de ces complexes au cours du titrage est attribuées aux déprotonations du ligand, leurs constantes de déprotonations sont assimilées à celles du ligand libre.

Les valeurs de  $\log k_a$  et  $\log k_b$  sont obtenus par les équations suivantes:

$$\log k_a = \log \beta_{131} - \log \beta_{121} \quad \text{et} \quad \log k_b = \log \beta_{121} - \log \beta_{111}.$$

Ces constantes correspondent aux équilibres suivants:



Les constantes de stabilité calculées pour les complexes du système Cu(II)-H<sub>3</sub>L sont rapportées dans le **tableau XIII**.

**Tableau XIII.** Constantes de stabilité des complexes du système Cu(II)-H<sub>3</sub>L.

Complexes	pqr	espèces	$\log\beta_{pqr}$	$\log k_{pqr}$	<b>R%</b>	<i>R<sub>lim</sub></i>
	131	[CuH <sub>3</sub> L] <sup>+2</sup>	19,38 ± 0,03	5,25		
Cu(II)-H <sub>3</sub> L	121	[CuH <sub>2</sub> L] <sup>+</sup>	14,13 ± 0,02	5,95	<b>0,85</b>	<i>0,43</i>
	111	[CuHL]	8,18 ± 0,03	8,18		

Les valeurs de  $\log k_a$  (5,25) et  $\log k_b$  (5,95) sont nettement inférieures aux constantes de déprotonation obtenues par titration du ligand libre  $\log k_3$  (8,77) et  $\log k_2$  (10,43), ceci est dû à l'affinité du métal pour les atomes d'oxygènes et d'azote [63].

### ***Interprétation de la courbe de répartition***

La courbe de répartition (**Fig. 18**) des complexes du système Cu(II) avec le chélatant **H<sub>3</sub>L** montre que l'espèce [CuH<sub>3</sub>L]<sup>+2</sup> existe entre pH= 4 et pH= 7 avec un taux maximal de formation de 58% à pH=5,6, celle ci se déprotonne pour donner la deuxième espèce [CuH<sub>2</sub>L]<sup>+</sup> qui prédomine dans la zone de pH (4,5-8,5) et atteint un pourcentage de formation de 83% à pH=6,5.

Dans la zone de pH>7,5 après déprotonation, le complexe [CuHL] est majoritaire et devient l'unique espèce à pH=9,5 où elle atteint 100% de formation.

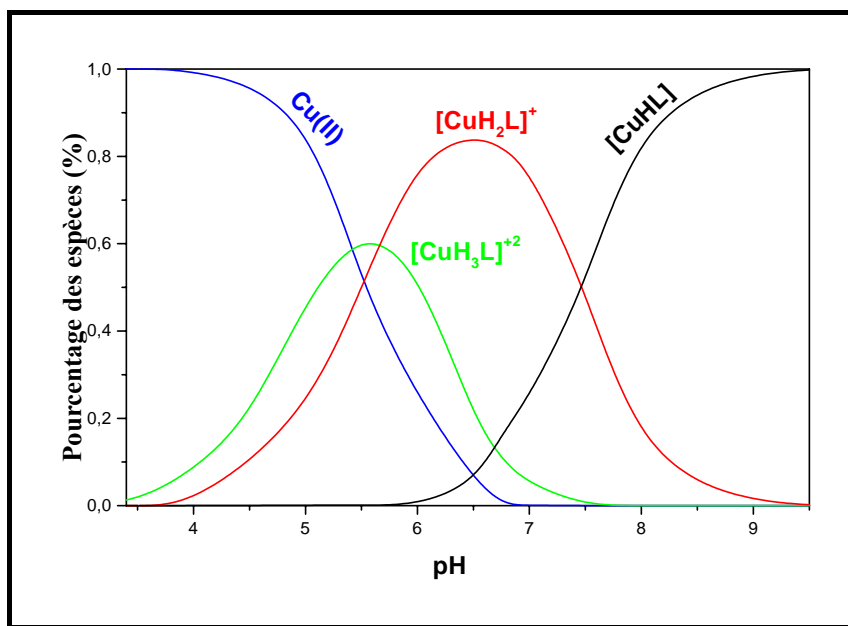


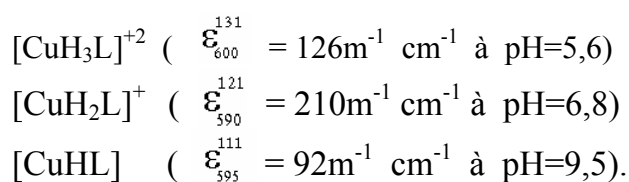
Fig. 18. Courbe de répartition des espèces du système Cu(II)-H<sub>3</sub>L.

### *Caractérisation par spectroscopie électronique d'absorption*

Les résultats fournis par le UV-visible constituent un complément pour les résultats obtenus par la potentiométrie la **figure19** représente les spectres enregistrés à différent pH.

Les spectres électroniques d'absorption (**Fig.19a**) montrent une seule bande, large représentant une enveloppe de plusieurs transition d-d, qui ont subi un déplacement hypersochrome entre pH=3,25 et pH=9,50 avec les valeurs de  $\lambda_{\max}$  variant de 590nm à 600nm.

Ces valeurs sont comparables avec une structure octaédrique déformée et qu'elles sont attribuées aux transitions:  ${}^2B_{1g} \leftarrow {}^2A_{1g}$  et  ${}^2B_{1g} \leftarrow {}^2E_g$ , indiquant la formation des complexes suivants [62,76]:



L'évolution de la bande indiquée ci-dessous montre que le pH optimal de complexation est au alentour de 3.

On observe ultérieurement une bande large au environ  $\lambda = 410\text{nm}$  à  $\text{pH}=9,50$  ( $\epsilon = 2120\text{m}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), (Fig.19b) ceci est attribué au transfère de charge  $d \longrightarrow \pi$ .

Cette bande s'est déplacé vers les champs forts de 60nm une fois le complexe est formé.

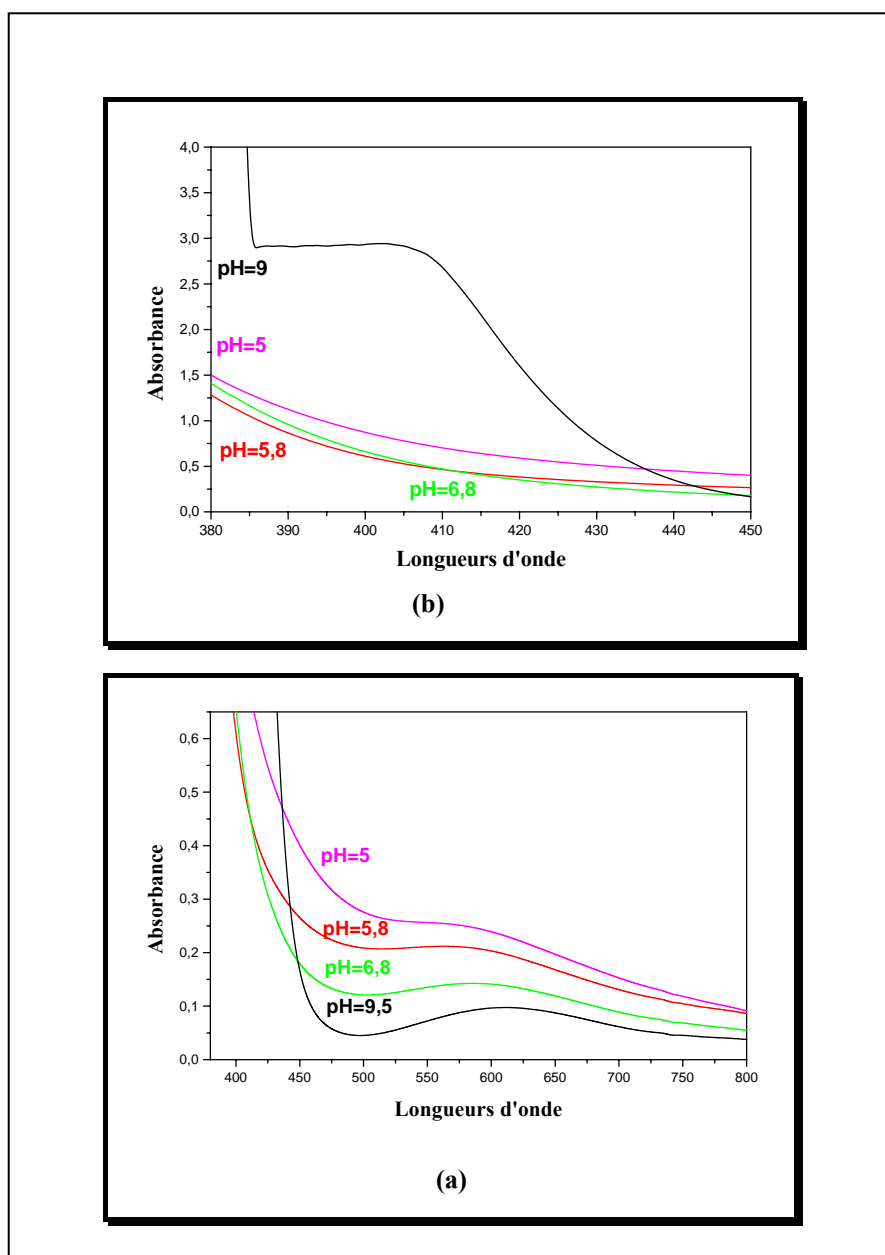


Fig. 19. Spectres électroniques d'absorption des complexes Cu(II)-H<sub>3</sub>L, Cuve=1cm. (a) dans l'UV. (b) dans le visible

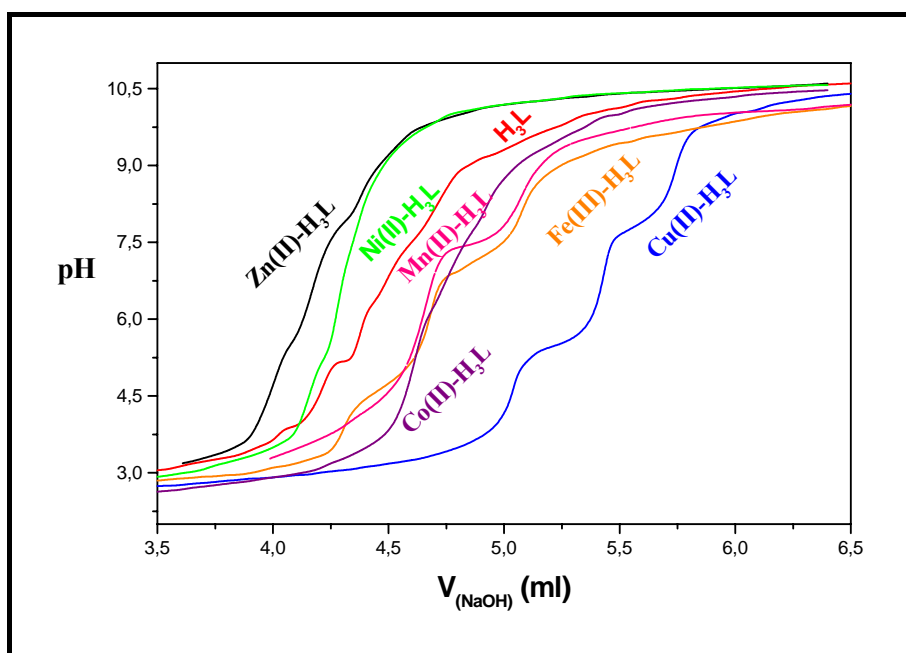
### III. 3. Propriétés et stabilisation du chélatant $H_3L$

Le titrage des systèmes  $H_3L$  en absence et présence des cations Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) effectués à l'aide de titrant NaOH ont permis de tracer et de superposer les courbes de pH en fonction de  $V_{(NaOH)}$  des six systèmes.

Les titrages des complexes de Co(II), Ni(II) et Zn(II) ont été réalisés dans notre laboratoire [69].

Selon la **figure 20**, on constate que les courbes de titrage du chélatant  $H_3L$  en présence du Mn(II), Fe(III), Co(II), et Cu(II) sont clairement inférieures à celle de chélatant seul, ceci indique que la quantité des protons  $H^+$  libéré en présence de Cu(II) est plus importante que celle libéré en présence de Mn(II), Fe(III) et Co(II).

Par contre, le courbe de Ni(II)- $H_3L$  et Zn(II)- $H_3L$  se situent en dessus de la courbe du ligand seul, ceci peut être expliquer par le fait que les espèces du ligand formées en solution sont relativement plus acides que celles du système de Ni(II)- $H_3L$  et Zn(II)- $H_3L$ .



**Fig. 20.** Courbe de titrage du chélatant  $H_3L$  en absence et en présence des cations Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II).

Il faut indiquer que l'ajout du métal provoque une baisse du pH au milieu cela est peu être attribué au libération de protons provenant des protonation de l'espèce, ces constatations sont traduites par les divergences plus au moins importantes entre les courbes de titrage de six systèmes formant avec le chélatant  $H_3L$ .

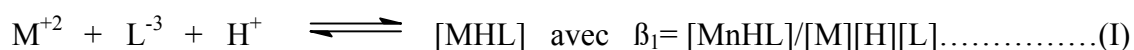
Notant que le cation trivalent Fe(III) se complexe par le chélatant dans le domaine d'acidité plus forte (pH faible) que celle des cations bivalents, ceci mène à conclure qu'il est doté d'un caractère polarisant important (rayon ionique faible) et que celui-ci peut être utilisé pour la récupération des métaux de nombre d'oxydation élevés dont la complexation nécessite des milieux d'acidité assez forte.

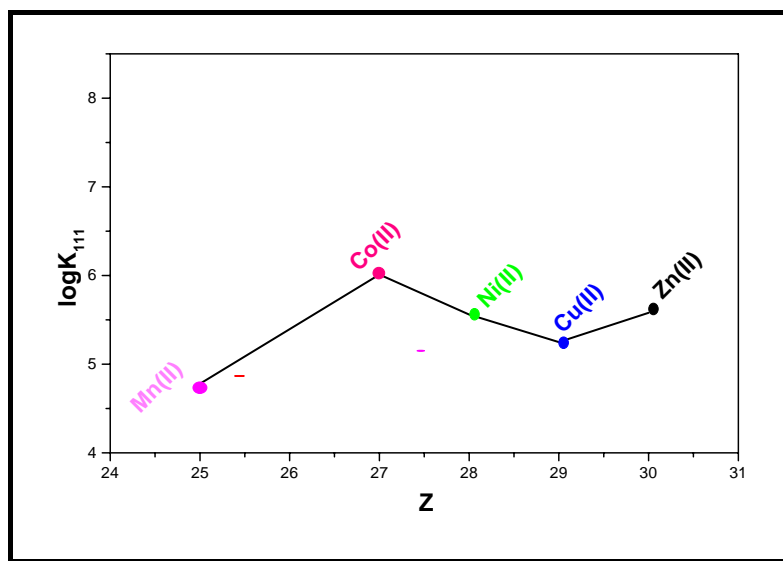
Le **tableau XIV** montre que le nombre, la nature et la stabilité des complexes mononucléaires diffère d'un cation à un autre.

La stabilité donc suit l'ordre suivant:  $Co(II) > Zn(II) > Ni(II) > Cu(II) > Mn(II)$ .

Cet ordre n'est pas en accord avec la série d'Irving et Williams [70] ceci est probablement du au tendance des métaux de transition Ni(II) et Co(II) à former des complexes octaédriques comme dans le cas de leurs complexes ternaires formés avec la bipyridine et le N-Sulfonyl amino acide [71, 72].

La **figure 21** donne les valeurs de la première constante de stabilité  $\log k_{111}$  pour les complexes des ions bivalents M(II) qui est relatif à l'équilibre (I) et le nombre atomique du métal ( $Z$ ) [73, 74].





**Fig. 21.** Logarithmes de la première constante de stabilité pour les cations bivalents

Toutefois, après Mn(II), la valeur de  $\log k_1$  augmente brusquement pour Co(II), la stabilité du complexe de Cu(II) est inférieure à celle des autres cela est une conséquence de l'influence stabilisatrice de l'effet Jahn-Teller.

La faible stabilité du complexe du manganèse(II) est due aux propriétés de l'ion Mn(II) (configuration  $3d^5$  à haut spin, rayon ionique élevé, faible caractère acide, énergie de stabilité nulle dans un champ octaédrique).

**Tableau XIV.** Constantes de stabilité des complexes de chélatant  $H_3L$  avec Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II).

pqr	$\log\beta_{pqr}$					
	Mn(II)	Fe(III)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
113	-	15,81 ± 0,03	-	-	19,38 ± 0,05	-
112	-	10,68 ± 0,02	-	-	14,13 ± 0,02	20,61 ± 0,07
111	4,78 ± 0,03	5,40 ± 0,03	15,08 ± 0,06	12,58 ± 0,08	8,18 ± 0,03	14,58 ± 0,09
110	-	-	9,07 ± 0,07	7,02 ± 0,07	-	9,00 ± 0,05
11-1	15,14 ± 0,10	-	-	-	-	-
Espèces $\log k_{pqr}$						
		[FeH <sub>3</sub> L] <sup>+3</sup> 5,13			[CuH <sub>3</sub> L] <sup>+2</sup> 5,25	
		[FeH <sub>2</sub> L] <sup>+2</sup> 5,28			[CuH <sub>2</sub> L] <sup>+</sup> 5,95	[ZnH <sub>2</sub> L] <sup>+</sup> 9,00
[MnHL]	4,78	[FeHL] <sup>+</sup> 5,40	[CoHL] 6,01	[NiHL] 5,56	[CuHL] 8,18	[ZnHL] 5,58
	-		[CoL] <sup>-</sup> 15,08	[NiL] <sup>-</sup> 12,58	-	[ZnL] <sup>-</sup> 6,03
[MnL(OH)] <sup>-2</sup>	10,36					

### III. 4. Conclusion

L'utilisation de la potentiométrie nous a permis d'étudier la base de Schiff  $H_3L$  et nos complexes sur un large domaine du pH à température et à force ionique constante.

L'examen des courbes de titrage des complexes se fait par comparaison à celle de ligand seul, les constantes de déprotonation de celle-ci calculées par la méthode d'Irving et Rossotti se rapprochent à celle données par le programme *Sirko*.

Ce programme nous donne les constantes de stabilités pour chaque système, ce qui nous révèle la formation des complexes monomères qui ne semble pas suivre l'ordre de stabilité croissance de la série d'Irving et Williams.

L'interprétation des mesures potentiométriques a données pour Mn(II) deux systèmes  $[MnHL]$  et  $[MnL(OH)]^{-2}$ , tandis que la formation de trois systèmes  $[MH_3L]$ ,  $[MH_2L]$  et  $[MHL]$  pour le Fe(III) et Cu(II), ainsi leur degré de formation qui est procuré par la courbe de répartition des espèces en distinguant le domaine de pH de présence et prédominance pour chaque complexe.

Les spectres électroniques d'absorption nous ont fourni des informations sur la structure de nos complexes (type de géométrie, taux d'absorbance de nouvelles espèces formées en solution ainsi de préciser le domaine de pH optimum de complexation de chaque espèce formée).

Les grandes valeurs de  $\epsilon$  pour le complexe du Mn(II) et Fe(III) peuvent suggérer une géométrie octaédrique déformée.

Les résultats spectrométriques complètent bien ceux du potentiométrique, ce qui valide l'exactitude des résultats obtenus en étudiant le pouvoir complexant du ligand  $H_3L$  avec les cations Mn(II), Fe(III) et Cu(II) respectivement.

#### IV. 1. Synthèse, propriétés physiques et Analyse élémentaire

La formation des complexes de manganèse(II), fer(III) et cuivre(II) à lieu en mélangeant une millimole de métal sous forme de chlorures de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  avec une millimole du ligand  $H_3L$  dissout dans un minimum d'éthanol en respectant l'ordre de l'ajoute de l'ion métallique au ligand et ce, dans le but de favoriser la formation des complexes monomères.

Le complexe de cuivre(II) et fer(III) précipitent instantanément lors du mélange, sauf pour le manganèse(II) qui précipite à pH basique. Ces précipités ont pour couleur vert et marron foncé. On a obtenu également une couleur jaune très intense pour le complexe du manganèse(II), le pH est ajusté ente 9 et 10 par addition de quelques gouttes de la soude concentrée (NaOH) afin de favoriser la précipitation et de réduire le risque de former d'hydroxyde.

Les complexes isolés à l'état de poudre ont été maintenus sous agitation magnétique à température ambiante pendant 48 heures afin d'obtenir le maximum de complexation, ils ont été ensuite filtrés puis lavés abondamment à l'éthanol; pour éliminer les traces de ligand libre, à l'eau bidistillé; pour chasser l'excès de sel métallique celui-ci peut adhérer aux complexes. Les produits définitifs sont séchés dans l'étuve à  $50^\circ\text{C}$  pendant plusieurs mois et finalement conservés sur  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans un dessiccateur sous vide.

Tous les complexes obtenus sont stables à l'air et à température ambiante, ils sont solubles dans l'eau et dans les solvants organiques usuels tel que le chloroforme, la diméthyleformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'éthanol, le rendement de la préparation des complexes est faible à cause de leur solubilité dans l'eau.

Les valeurs de la conductivité molaire des complexes dans le DMSO à  $10^{-3}$  M, sont faibles indiquant la nature non-électrolytique [75]. Le point de fusion du complexe du cuivre (II) est inférieur à  $300^\circ\text{C}$ , ceux des manganèse(II) et fer(III)

sont supérieurs à 300°C. Les résultats de l'analyse élémentaire et les mesures physiques sont regroupés dans le **tableau XV**.

Il y a une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et celles calculées par les formules brutes proposées.

**Tableau XV.** Propriété physique et analyse élémentaire des complexes

Composé	Aspect couleur	M (g/mole)	P. F (C°)	R (%)	Exp.(Cal.)(%)				$\Omega_{\text{DMSO}}$ $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$
					C	H	N	M	
[Mn(H <sub>2</sub> L)(H <sub>2</sub> O)(OH)] C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> MnN <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	Poudre Noir	546,94	>300°	40	59,23 (60,03)	5,89 (5,94)	10,23 (10,62)	10,03 (10,06)	<b>50</b>
[Fe(HL)(H <sub>2</sub> O)(OH)] C <sub>27</sub> H <sub>31</sub> FeN <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	Poudre Marron Foncé	546,85	>300°	25	59,24 (61,30)	5,67 (5,55)	10,24 (10,82)	10,20 (10,76)	<b>40</b>
[Cu(HL)(H <sub>2</sub> O)] C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	Poudre Vert Foncé	537,54	240°	50	60,27 (60,30)	5,58 (5,65)	10,41 (10,52)	11,82 (11,76)	<b>45</b>

## IV. 2. Caractérisation des complexes

### IV. 2. 1. Spectres Infra-rouge

L'étude se fait par comparaison des spectres des complexes avec celui du ligand seul. Le **tableau XVI** regroupe les bandes les plus importantes correspondant aux complexes du Mn(II), Fe(III) et Cu(II).

#### *Complexe de Manganèse(II)*

Le spectre IR du complexe Mn(II)-H<sub>3</sub>L (**Fig.22**) présente des bandes de vibration dans la région (3500-3000) cm<sup>-1</sup>, avec des maximums au alentours de 3400 cm<sup>-1</sup>, 3350 cm<sup>-1</sup> et 3200 cm<sup>-1</sup> attribuées au groupement phénolique protoné liée à la

fonction azométhine, à l'eau coordinée et à la vibration du groupement hydroxylique.

La bande de forte intensité apparaît au alentour de  $1540\text{ cm}^{-1}$  spécifique au vibration d'élongation de la liaison C=N de la fonction azométhine [76].

Un très faible glissement vers les faibles nombre des fréquences de vibration des liaisons (C-N)<sub>a</sub> suggère que le ligand s'est pas coordiné au métal central à travers l'azote du cycle imidazolidine.

Les bandes de vibration des liaisons C-O<sub>1</sub> et C-O<sub>2</sub> qui apparaît au  $1030\text{ cm}^{-1}$  et  $1040\text{ cm}^{-1}$  se sont déplacées vers les grandes énergies après leur coordination [77].

Outre, les déplacements significatifs enregistrés sur le spectre du complexes Mn(II)-H<sub>3</sub>L, cinq nouvelles bandes apparaissent autour de  $(460-950)\text{cm}^{-1}$  attribuable à la coordination avec le ligand [78,79].

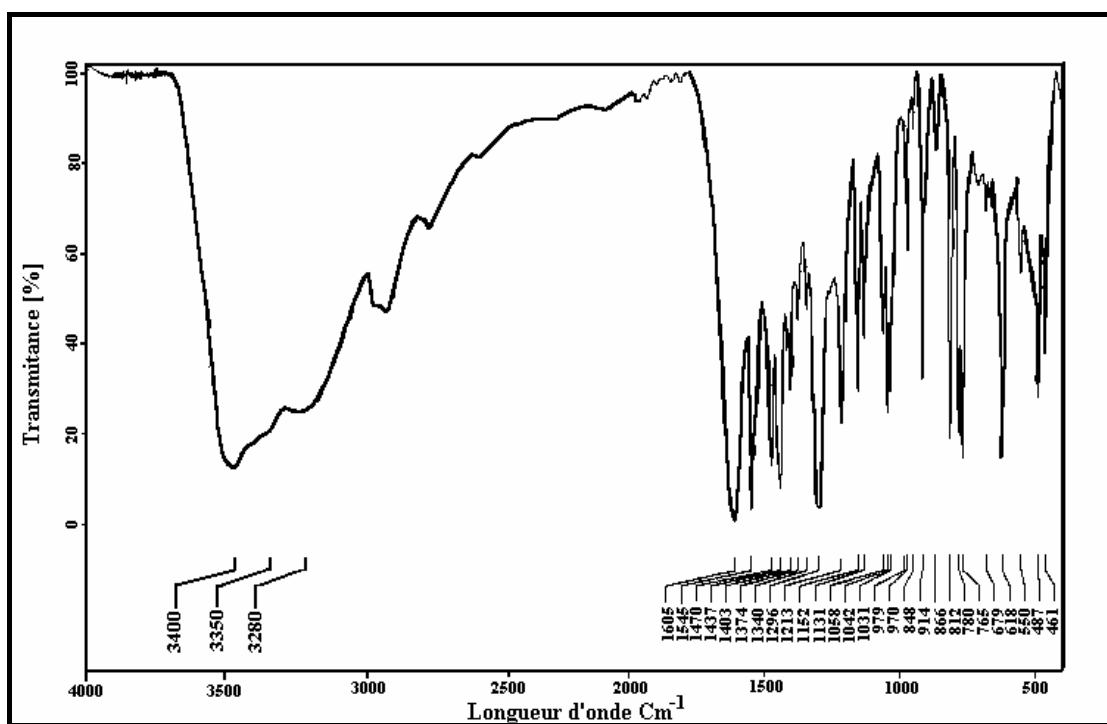


Fig. 22. Spectre Infrarouge du complexe Mn(II)-H<sub>3</sub>L.

### ***Complexe du Fer(III)***

Le spectre IR (**Fig.23**) du complexe de Fe(III)-H<sub>3</sub>L, montre:

- Des bandes autour de 3450 cm<sup>-1</sup> et 3360 cm<sup>-1</sup> qui peuvent être assignées au OH du groupement phénolique protoné lié au groupement imidazolidine, à H<sub>2</sub>O de liée, également à 3301 cm<sup>-1</sup>, cette dernière est assigné au groupement OH hydroxylique.
- Un glissement de la bande du groupement C=N vers les faibles fréquences de 40 cm<sup>-1</sup>[76], les bandes assignables à  $\nu(\text{C-N})$  liée au groupement azométhine se trouvent également déplacée vers la région des faibles énergies.
- Aussi le spectre du ligand montre deux bandes situées aux 1050cm<sup>-1</sup> et 1025cm<sup>-1</sup> affectées à la vibration des liaisons C-O<sub>1</sub> et C-O<sub>2</sub>, dans le complexe ces bandes apparaissent par contre à des fréquences plus élevées, 1107cm<sup>-1</sup> et 1060 cm<sup>-1</sup> respectivement [77].
- Autour de 1277cm<sup>-1</sup> réapparaît la vibration d'élongation de la liaison C-N du cycles imidazolidine qui a subi aucun déplacement, ceci confirme l'hypothèse que le cycle imidazolidine ne participe pas dans la formation du complexe du Fer(III).
- La coordination du ligand au métal central est aussi confirmé par l'apparition de nouvelles bandes dans le domaine 500-400cm<sup>-1</sup>, qui peuvent être attribuées à  $\nu(\text{Fe-O})$  et  $\nu(\text{Fe-N})$ .

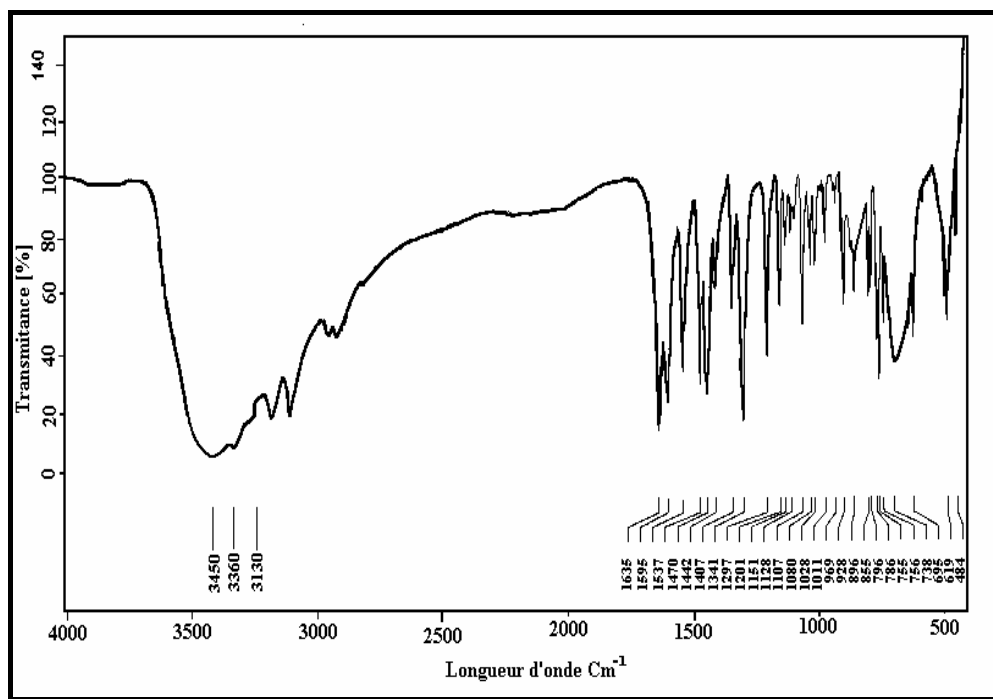


Fig. 23. Spectre Infrarouge du complexe Fe(III)-H<sub>3</sub>L.

### Complexe de Cuivre(II)

Le spectre IR du complexe de cuivre(II) (Fig.24) fait apparaître des bandes autour de 3400 cm<sup>-1</sup> qui peuvent être attribuées à la présence de OH du groupement phénolique proton lié au cycle imidazolidine ceci indique que l'engagement de celle-ci se fixe sans se déprotoner et une autre bande vers 3270 cm<sup>-1</sup> attribué à la molécule d'eau liée.

On observe également un déplacement d'environ 40 cm<sup>-1</sup> vers les forts nombres d'ondes de la vibration de la liaison C=N [76].

Lors de la complexation du ligand à l'atome de cuivre(II), les liaisons C-O se trouvent renforcées, ces bandes de vibrations se sont déplacées de 45cm<sup>-1</sup> pour le C-O<sub>1</sub> et de 20cm<sup>-1</sup> pour le C-O<sub>2</sub> vers les grandes fréquences par rapport à celle du ligand libre [79,80].

La coordination du ligand au métal entraîne l'apparition de nouvelles bandes correspondant à la vibration des liaisons métal-ligand. La bande de forte intensité située entre  $580\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de la liaison Cu-N, la liaison Cu-O est caractérisée par une bande de faible intensité également située entre  $450\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  [80,81].

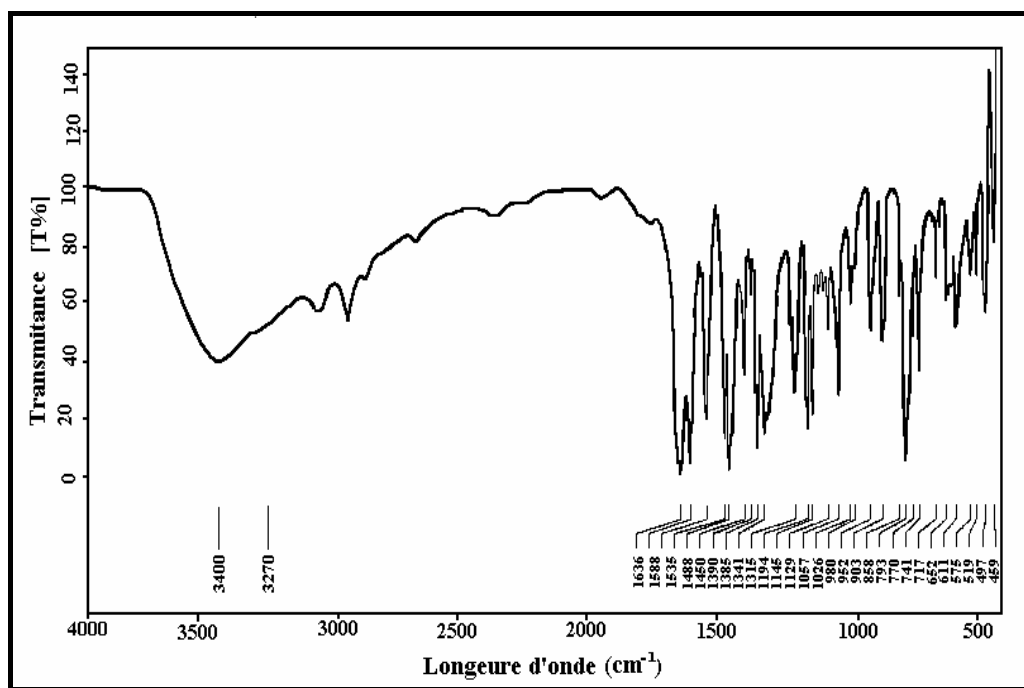


Fig. 24. Spectre Infrarouge du complexe Cu(II)-H<sub>3</sub>L.





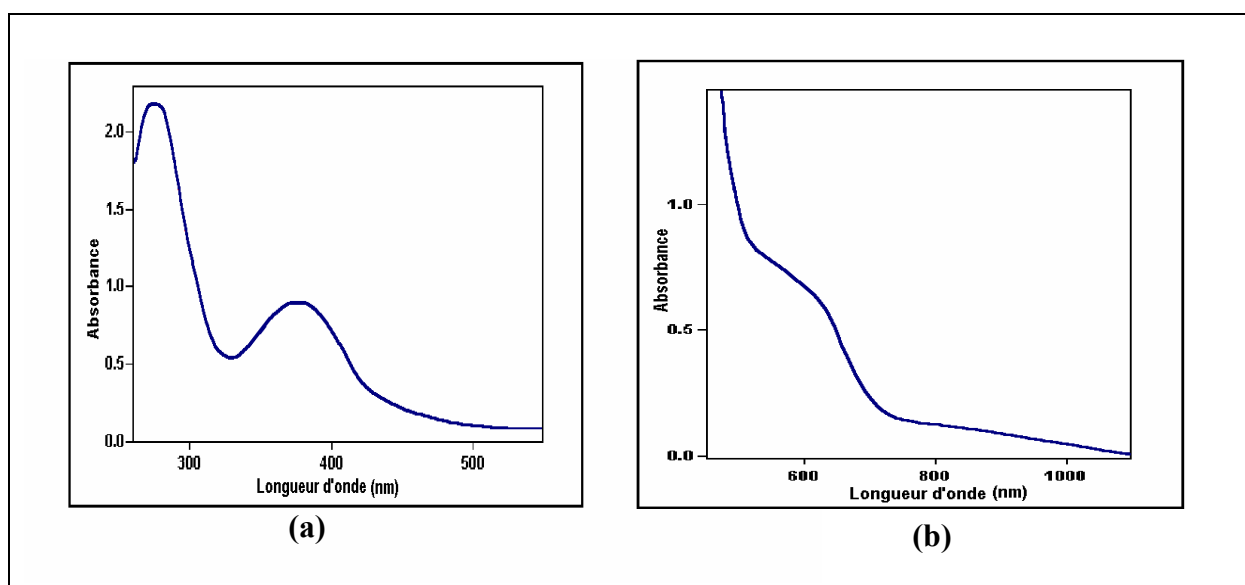
## IV. 2. 2. Spectre électronique d'absorption

La spectrophotométrie UV Visible nous a renseigné sur l'environnement des ions de Mn(II), Fe(III) et Cu(II) dans les chélates.

### *Complexe de Manganèse(II)*

Le spectre électronique d'absorption du complexe de Mn(II)-H<sub>3</sub>L en solution dans l'eau (**Fig. 25a**) présente deux bandes larges dans le domaine de l'ultraviolet qui sont dues à des transitions intra ligand  $\pi \longrightarrow \pi^*$  et  $n \longrightarrow \pi^*$  qui proviennent du groupement azométhine et du noyau benzénique.

Dans la région du visible (**Fig.25b**) et dans le cadre d'une symétrie octaédrique, la bande observée à 580nm est attribuée au transition de transfert de charge [78,82-83]



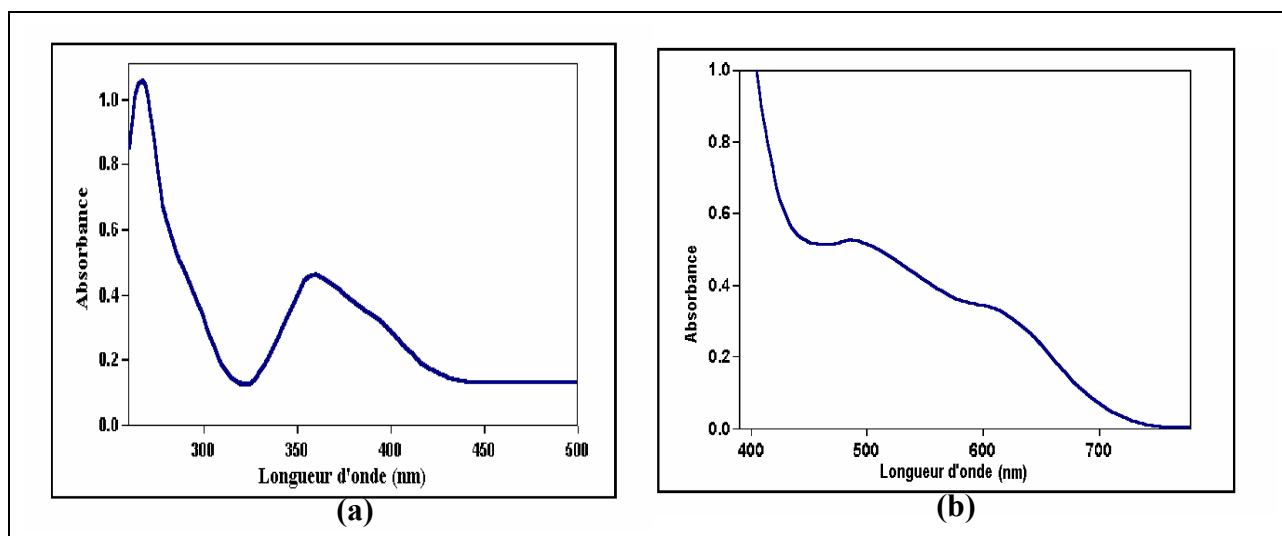
**Fig. 25.** Spectres électroniques d'absorption du complexe Mn(II)-H<sub>3</sub>L, Cuve=1cm, a) C=10<sup>-5</sup> M, b) C=10<sup>-4</sup> M.

### *Complexe du Fer(III)*

Dans le domaine de l'UV-Visible, le spectre électronique d'absorption du complexe Fe(III)-H<sub>3</sub>L en solution dans l'eau (**Fig.26a**) présente une bande à 255 nm, un épaulement à 290 nm qui sont attribuées aux transitions intraligand  $\pi \longrightarrow \pi^*$ , deux autres bandes situées aux 360 nm et 410 nm dues aux

transitions  $n \longrightarrow \pi^*$  et  $n \longrightarrow d$ , cette dernière met cause une transition de transfère de charge métal ligand [84].

Les bandes d-d (**Fig.26b**) située à  $\lambda = 500\text{nm}$  et  $\lambda = 640\text{nm}$  affectées à la transition interdite de spin  ${}^6A_{1g} \longrightarrow {}^4T_{2g}(G)$  et  ${}^6A_{1g} \longrightarrow {}^4T_{1g}(G)$  [64-67,85,86], ces dernières bandes sont indexées en utilisant les diagrammes de tanabé-sugano [87] dans le cadre d'une symétrie octaédrique.



**Fig. 26.** Spectres électroniques d'absorption du complexe Fe(III)-H<sub>3</sub>L, Cuve=1cm, **a)** C=10<sup>-5</sup> M, **b)** C=10<sup>-4</sup> M.

La présence de deux bandes d-d dans le spectre électronique du fer(III) permet la détermination de Dq (paramètre de champ cristallin) et  $\beta$  (paramètre de Racah), en prenant pour valeur du paramètre  $\beta$  de l'ion libre correspondant. Il est possible de calculer le paramètre néphelauxétique  $\beta$  par le rapport

$$\beta = \beta_c^* / \beta_{\text{ion libre}} \quad \text{avec } \beta_c^* \text{ est le paramètre néphelauxétique du complexe.}$$

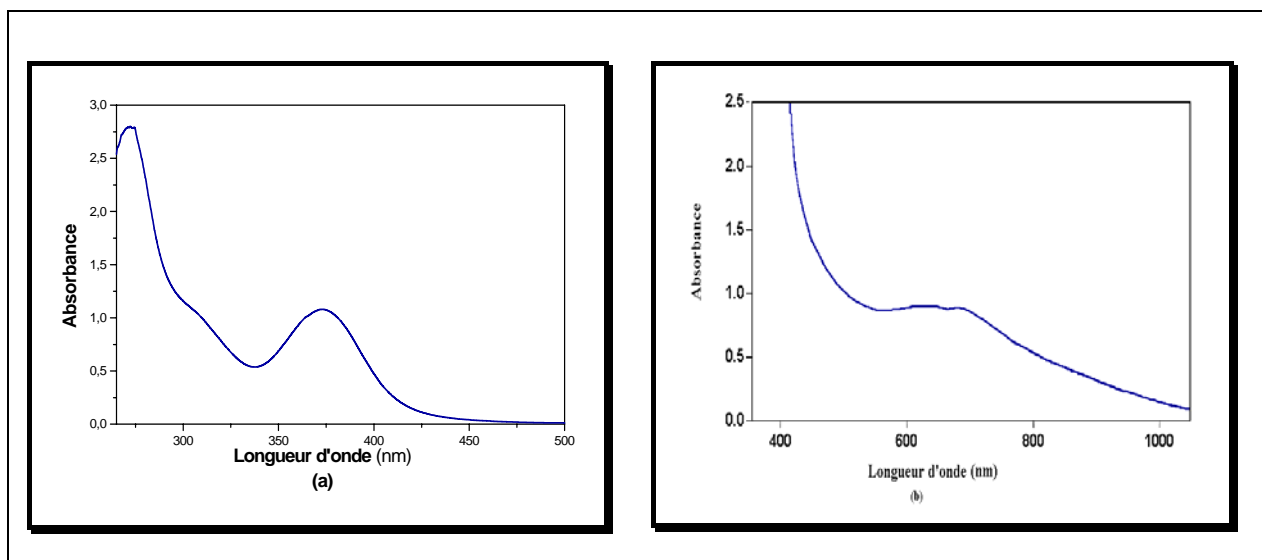
Les paramètres de champ cristallin ont été déterminés graphiquement à partir des digrammes de tanabé-sugano. Les différents paramètres de champ cristallin (10Dq, B, b) calculés pour le complexe de fer(III) indiquant un caractère covalent considérable pour les liaisons métal ligand.

### Complexe de Cuivre(II)

Les spectres électroniques d'absorption du chélate du cuivre(II) enregistré dans l'eau sont représentés sur la **figure 27**.

Dans le domaine de l'ultra violet (**Fig.27a**) apparaît trois bandes intra ligands bien résolus, deux bandes de forte intensité sont dues au transition  $\pi \longrightarrow \pi^*$  attribuée au noyau benzénique qui apparaît vers 265nm, celle attribuées au groupement azométhine apparaît vers 310nm, la troisième bande large est localisé à 365nm est due probablement à la transition intraligand  $n \longrightarrow \pi^*$ [88-90].

Dans le domaine du visible (**Fig.27b**) le spectre électronique d'absorption a fait apparaître deux bandes larges situées au alentour de 600 nm, 630nm, met en cause la transitions d-d ( ${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2B_{2g}$ ,  ${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2E_g$ ). Elles sont spécifiques d'une structure octaédrique [76, 80, 91].



**Fig. 27.** Spectres électroniques d'absorption du complexe Cu(II)-H<sub>3</sub>L, Cuve=1cm, **a)** C=10<sup>-5</sup> M, **b)** C=10<sup>-4</sup> M.

Le **tableau VII** regroupe les nombres d'ondes, les coefficients molaires d'absorption ainsi, que les transitions électroniques permises et non permise de spin dans les complexes du Mn(II), Fe(III) et Cu(II).

Tableau XVII. Propriété électronique des complexes du chélatant  $H_3L$  avec Mn(II), Fe(III) et Cu(II).

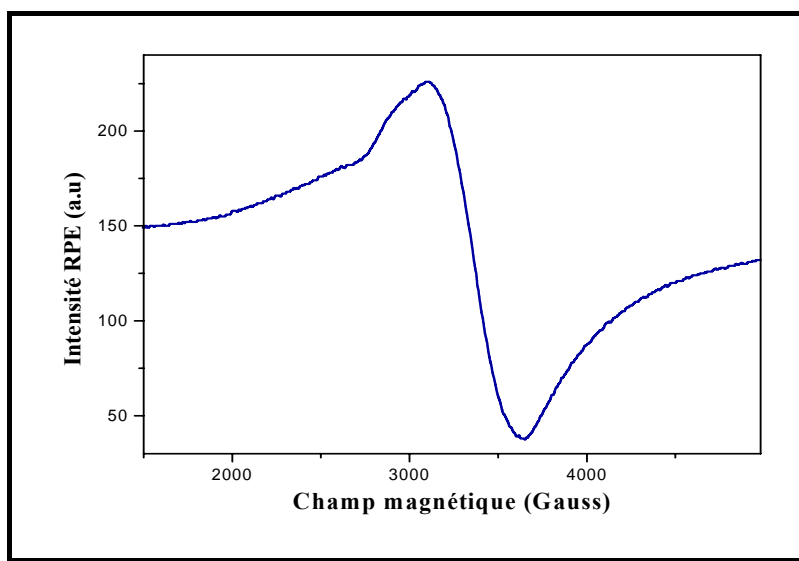
Complexe	Nombre d'ondes $\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Longueurs d'ondes $\lambda$ (nm)	Coefficient d'absorption molaire ( $\epsilon$ : l.mole $^{-1}$ .cm $^{-1}$ )	Transition électroniques	$\bar{\nu}_1/\bar{\nu}_2$	10Dq	B	$\beta$
Mn (II)- $H_3L$	38 461	260	215	$\left\{ \begin{array}{l} \pi \longrightarrow \pi^* \\ n \longrightarrow \pi^* \\ \text{(transfert de charge)} \end{array} \right.$				
	26 666	375	80					
	17 241	580	37					
Fe (III)- $H_3L$	37 037	255	11 50	$\left\{ \begin{array}{l} \pi \longrightarrow \pi^* \\ \pi \longrightarrow \pi^* \\ n \longrightarrow \pi^* \\ \text{(transfert de charge)} \end{array} \right.$	1,28	7500	6250	0,48
	35 714	290	400					
	27 777	360	430					
	25 316	410	850					
Cu (II)- $H_3L$	20 000	500	50	$\left\{ \begin{array}{l} {}^2T_{2g} \longrightarrow {}^6A_{1g} \\ {}^4T_{2g} \longrightarrow {}^4T_{1g} \text{ (G)} \end{array} \right.$				
	15 625	640	35					
	37 735	265	27 50	$\left\{ \begin{array}{l} \pi \longrightarrow \pi^* \\ \pi \longrightarrow \pi^* \\ n \longrightarrow \pi^* \end{array} \right.$				
	32 258	310	10 20					
	27 397	365	10 80					
16 129	600	82	$\left\{ \begin{array}{l} {}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2B_{2g} \\ {}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2E_g \end{array} \right.$					
14 705	680	75						

### IV. 3. Spectres RPE

A l'état de poudre, tous les complexes ont donné un signal RPE qui a révélé une anisotropie. Dans ce type de symétrie, la résonance des microcristaux est répartie statistiquement entre les deux valeurs des champs parallèle et perpendiculaire auxquelles correspondent les paramètres  $g_{//}$  et  $g_{\perp}$  (voir chapitre I).

#### *Complexe de Manganèse(II)*

A l'état de poudre et à l'ambiante (**Fig.28**), le complexe du manganèse(II) présente un signal RPE qui est intense centré autour de la valeur de  $g = 2$  accompagné d'un épaulement faible et large qui apparaît dans la région de  $g \approx 2,3$  et qui correspond à une stéréochimie axiale (octaèdre déformé) autour du manganèse(II) [92-93].

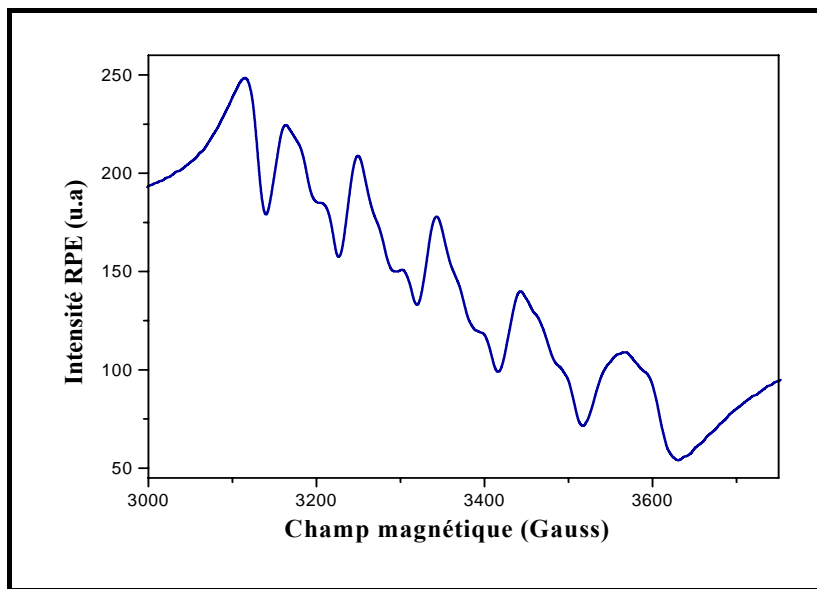


**Fig. 28.** Spectres RPE du complexe Mn(II)-H<sub>3</sub>L à l'état de poudre, T=298K.

Le spectre RPE du complexe de manganèse(II) en solution dans le DMSO est caractéristique de complexe monomère composé de six raies hyperfines ( $^{55}\text{Mn}$ ,

$I=3/2$ ). Chaque raie hyperfine est constituée de trois raies superhyperfines (**Fig.29**).

La structure superhyperfine est attribuée à l'interaction du manganèse (II) avec un noyau d'azote équivalent ( $I_N=1$ ). Ceci confirme la coordination du ligand à travers un seul atome d'azote [92,94].



**Fig. 29.** Spectres RPE du complexe Mn(II)-H<sub>3</sub>L en solution (DMSO), T=110K.

### *Complexe de Fer(III)*

Les spectres RPE du complexe du fer(III) à l'état solide (**Fig.30**) à température ambiante révèlent une anisotropie à symétrie orthorhombique [95] d'où dévoilent trois valeurs de  $g$   $g_{xx}=1,997$ ,  $g_{yy}=1,867$  et  $g_{zz}=1,807$ . La valeur de  $\sum g^2$  est 10,738.

En prend par convention  $g_{zz}$  suivant l'axe z les valeurs de  $g$  peuvent être utilisées pour le calcul des énergies relatives des orbitales  $t_{2g}$ , leur tétragonale  $\Delta/\lambda$  et leur rhomboédrique  $V/\lambda$ . Ces paramètres se décomposent selon:

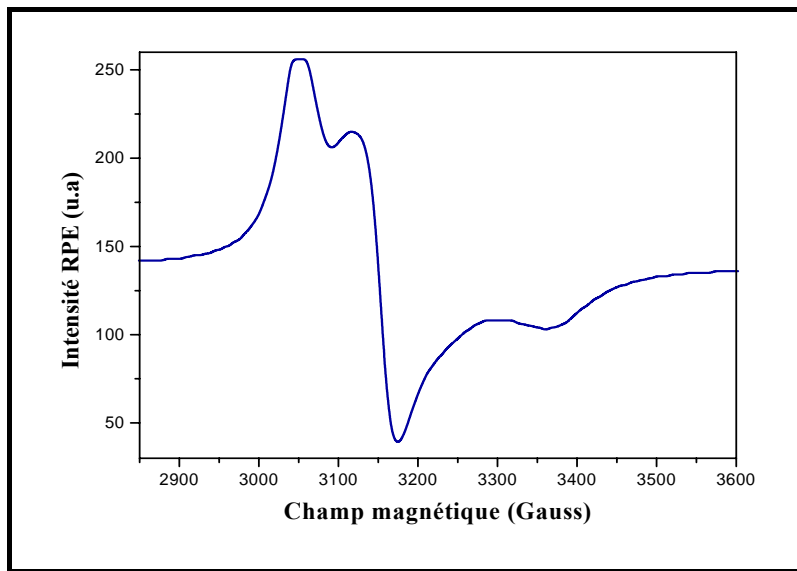
$$V/\lambda = g_{xx} / (g_{zz} + g_{yy}) + g_{yy} / (g_{zz} - g_{xx})$$

$$\Delta/\lambda = g_{xx} / (g_{zz} + g_{yy}) + g_{zz} / (g_{yy} - g_{xx}) - 1/2 V/\lambda$$

Avec  $\lambda$  : est la constante de couplage spin-orbite.

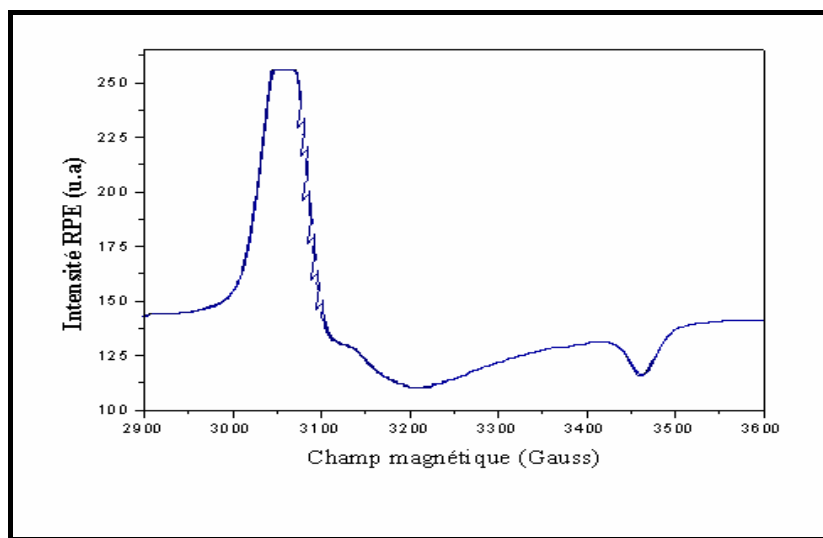
Les calculs ont donné les valeurs suivantes:

$V/\lambda = 0,535$  et  $\Delta/\lambda = -9,958$ . Ces résultats prouvent que le complexe adopte une configuration  $(d_{xy}, d_{zx})^4 (d_{xz})^2$  [96,97] (état fondamental), est caractéristique d'une structure tétragonale octaédrique déformée de nature monomérique.



**Fig. 30.** Spectres RPE du complexe Fe(III)-H<sub>3</sub>L à l'état de poudre, T=298K

En solution, dans le DMSO et à T=110K, le spectre RPE du complexe du fer(III) (**Fig.31**) a mis en relief la présence de huit raies de la structure hyperfine correspondant à l'interaction entre l'électron célibataire du fer(III) et le spin nucléaire de son noyau  $I_{Fe}=7/2$ . Ces raies sont de différentes intensités et sont plus clairement résolues vers les champs forts.



**Fig. 31.** Spectres RPE de complexe Fe(III)-H<sub>3</sub>L, en solution, T=110K.

### ***Complexe de Cuivre(II)***

Le spectre RPE du complexe du cuivre(II) à l'état solide (**Fig.32**) à T=298K révèle une anisotropie à symétrie axiale, les valeurs observées pour les paramètres se situent entre 2,410-2,051 (**tableau. XIX**) indiquant que l'électron célibataire occupe l'orbital  $d_{x^2-y^2}$  de l'ion cuivre(II) [98].

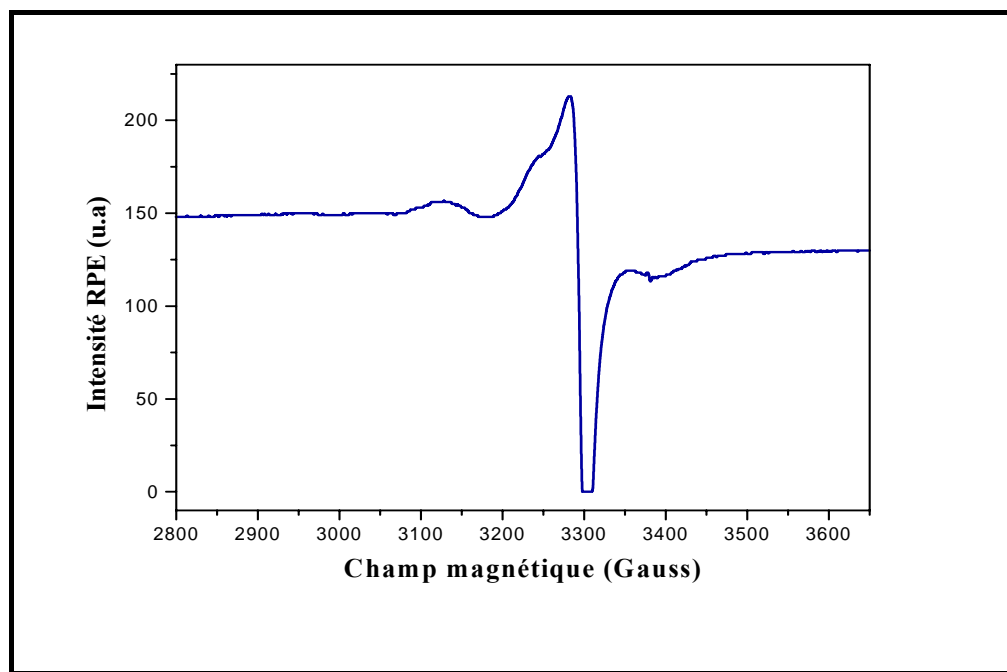
Néanmoins, les valeurs de  $g_{\perp}$  sont supérieures à  $g_{\parallel}$  caractéristique d'une géométrie octaédrique autour de l'atome de cuivre(II) avec un état fondamental non dégénéré [99].

En solution, dans le même solvant et à T=110K (**Fig.33**) a mis en relief la présence de quatre raies de la structure hyperfine correspondant à l'interaction entre l'électron célibataire du cuivre (II) et le spin nucléaire de son noyau ( $S=1/2$ ,  $I_{Cu}=3/2$ ).

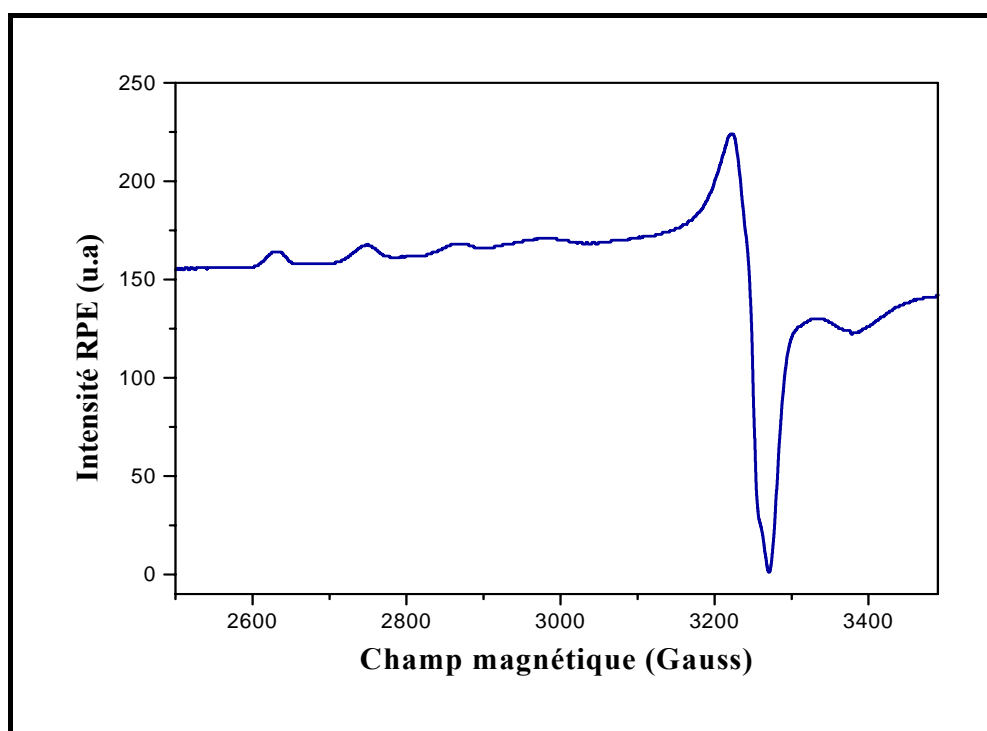
Les résultats RPE ont montré que  $g_{\parallel}$  est inférieur à 2,3 dans tous les cas et suggèrent que les complexes du cuivre sont de nature covalente. Ces valeurs de  $\alpha^2\beta_1^2$  et  $\alpha^2\beta^2$  mesurent la covalence des liaisons  $\delta$  et  $\pi$  combinées, elles sont comprises entre 1 et 0,2 (ces paramètres représentent respectivement le caractère ionique et covalent à 100%).

Ces valeurs indiquent que le caractère covalent des liaisons métal ligand dans ces complexes est considérable dans le plan, par contre, il s'avère faible en dehors du plan.

Les valeurs de  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  et  $g_{iso}$  obtenues pour les complexes fer(III) et cuivre(II) aux températures de 300°K et 70°K sont portées dans le **tableau XVIII**.



**Fig. 32.** Spectres RPE du système Cu(II)-H<sub>3</sub>L à l'état de poudre  
T=298K



**Fig. 33.** Spectres RPE du système Cu(II)-H<sub>3</sub>L en solution,  
(DMSO), T=110K.

**Tableau XVIII.** Les valeurs des tenseurs  $g$ ,  $\alpha^2\beta_1^2$  et  $\alpha^2\beta^2$  des complexes du Fe(III) et Cu(II).

Complexes	110K			300K			$\alpha^2\beta_1^2$	$\alpha^2\beta^2$
	$g_{//} = g_{zz}$	$g_{\perp} = g_{xx}$	$g_{\perp} = g_{yy}$	$g_{//} = g_{zz}$	$g_{\perp} = g_{xx}$	$g_{\perp} = g_{yy}$		
<b>Fe(III)-H<sub>3</sub>L</b>	1,997	1,867	1,807	1,902	1,831	1,831	<b>0,510</b>	<b>0,200</b>
<b>Cu(II)-H<sub>3</sub>L</b>	2,410	2,083	2,083	2,085	2,051	2,051	<b>0,553</b>	<b>0,290</b>

La concordance de tous les résultats spectroscopiques corrélés à ceux de l'analyse élémentaire a permis de dresser une image détaillée de la molécule respective des complexes.

Ces données confèrent aux complexes d'une structure monomérique dans laquelle l'atome de métal répond à une coordinence de type octaédrique.

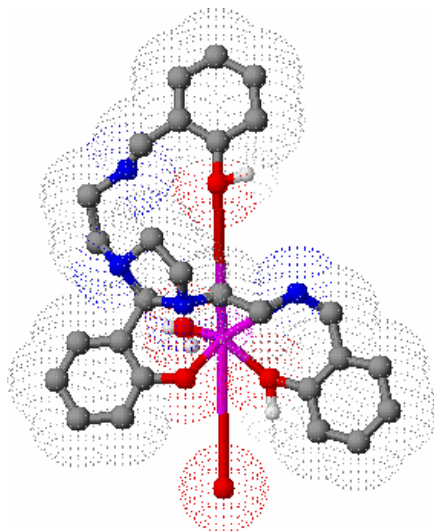


Fig. 34. Structure proposée pour le complexe  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]$

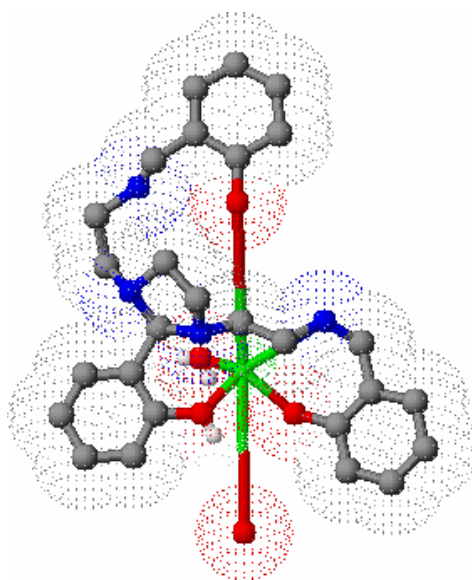


Fig. 35. Structure proposée pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]$

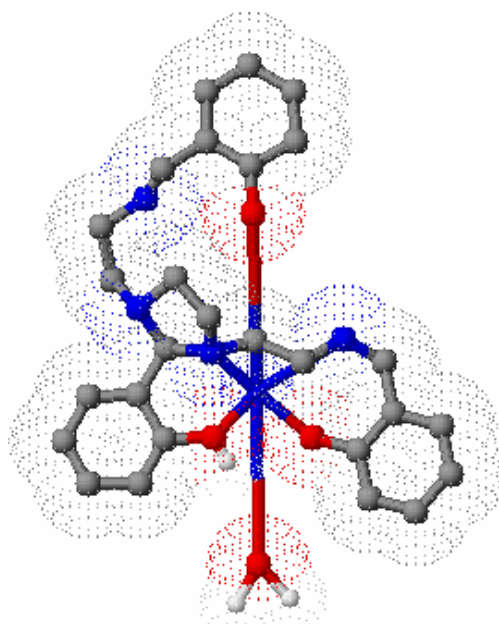


Fig. 36. Structure proposée pour le complexe  $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})]$

### IV. 3. Conclusion

La synthèse à l'état solide des complexes s'est effectuée par des réactions de précipitation. Leur caractérisation structurale par les méthodes d'analyse (Analyse élémentaire, la conductimétrie, IR, UV visible, RPE) ont montré que dans chacun des complexes, l'ion métallique adopte une coordination de type octaédrique.

La conductimétrie révèle que tous les complexes sont de nature non-électrolytes. Ces complexes sont solubles dans l'eau.

L'étude des spectres IR des complexes à l'état solide, nous a montré que la base de Schiff se lie au métal d'une manière tétradentate pour le manganèse(II) et fer(III) et d'une manière pentadentate pour le complexe de cuivre(II).

Les spectres électroniques d'absorption ont permis de confirmer la coordinence six pour tous les complexes.

La description d'un ion dans un environnement donné est rendue possible grâce aux valeurs du tenseur  $g$  et aux paramètres du champ cristallin par l'intermédiaires de la RPE, celle-ci nous certifié le paramagnétisme des structures proposées.

La résonance paramagnétique électronique a montré aussi que ces complexes sont de nature monomère.

La modélisation moléculaire a atteint grâce à l'utilisation des moyens informatiques pour des calculs de minimisation d'énergie, ainsi de simuler les mouvements moléculaires (optimisation de la géométrie), elle a pour but de prédire l'énergie associée à une conformation donnée, bien que cette énergie n'ait aucun sens physique, les différentes conformations d'une molécule peuvent être comparées aux propriétés physiques observables expérimentalement.

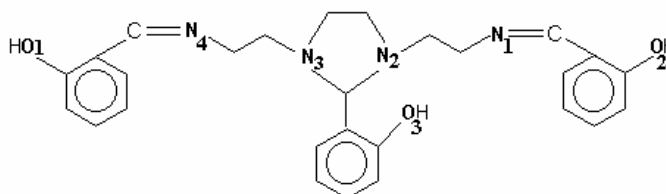
Nous avons jugé utile de déterminer l'ensemble des géométries au moyen d'une optimisation complète en méthode MM2 sachant que cette méthode reproduit généralement de manière correcte les géométries expérimentales de diverses classes de molécules organiques (base de Schiff) et inorganique (complexes).

Le calcul de ce type de structure; par la modélisation moléculaire, a été utilisé dans de nombreux travaux [69, 100-103]

Dans notre cas plusieurs calculs ont été effectués pour chaque complexe avec différentes géométries de départ. Nous nous sommes intéressés à l'hypothèse du champ fort et champ faible dès qu'il y a plusieurs électrons  $d$ , on a cherché la configuration de plus basse énergie en suivant le principe de Pauli (deux électrons au maximum dans une orbitale) et s'il y a plusieurs orbitales dégénérées disponibles (la règle selon laquelle les électrons occupent d'abord des orbitales différentes avec des spins parallèles).

### V. 1. Modélisation moléculaire des complexes

La coordination des complexes mononucléaires et binucléaires peut être effectuée par différentes combinaisons d'atomes donneurs (N et O), le schéma suivant montre tous les sites possibles de se coordonner avec le métal noté **M**.



Les chélates des métaux de transition formés avec la base de Schiff (schéma au-dessus) ont la capacité de se lier par plusieurs modes de coordination (Coordination **4**, **5** et **6**), le **tableau XIX** rassemble tout les cas possibles de complexation, ces comportements ont été nettement illustrés dans l'examen des résultats de la modélisation des complexes du Mn(II), Fe(III) et Cu(II) (**tableau XX-XXII**).

On a jugé utile de considérer la coordination six en complétant la sphère de coordination par des molécules d'eau, elle peut être effectuée par différentes combinaisons.

**Tableau XIX.** Les différentes possibilités de chélations, avec le métal de transition M, M = [Mn(II), Fe(III) et Cu(II)]

	Coord <b>4</b>	Coord <b>5</b>	Coord <b>6</b>
C* <sub>m</sub>	$MN_1O_1N_4O_2$ (C* <sub>41</sub> ) $MN_4O_2N_1O_3$ (C* <sub>42</sub> ) $MN_4O_2O_3O_1$ (C* <sub>43</sub> ) $MN_4O_2N_3O_3$ (C* <sub>44</sub> )	$MN_4O_2N_1O_1O_3$ (C* <sub>5(c,t)</sub> ) $MN_4O_2N_3O_3O_1$ (C* <sub>5'(c',t')</sub> )	$MN_1O_1N_4O_2 + 2H_2O$ (C* <sub>61</sub> ) $MN_4O_2N_1O_3 + 2H_2O$ (C* <sub>62</sub> ) $MN_4O_2O_3O_1 + 2H_2O$ (C* <sub>63</sub> ) $MN_4O_2N_3O_3 + 2H_2O$ (C* <sub>64</sub> ) $MN_4O_2N_1O_1O_3 + H_2O$ (C* <sub>6</sub> ) $MN_4O_2N_3O_3O_1 + H_2O$ (C* <sub>6'</sub> ) $MN_2O_2N_3O_3N_1O_1$ (C* <sub>6''</sub> )
C* <sub>b</sub>	$MN_4O_2O_3MN_1O_1 + H_2O$ (C* <sub>b4</sub> )	-	$MN_4O_2O_3MN_1O_1 + 7H_2O$ (C* <sub>b6</sub> )

C\*<sub>m</sub>: complexes mononucléaires; C\*<sub>b</sub>: complexes binucléaires  
 c, c' pyramide à base carrée, t, t': bipyramide à base triangulaire.

La structure d'une molécule est déterminée par sa configuration et sa conformation mais il apparaît mieux adapter de la décrire par une représentation dans l'espace (**Fig. 37 - 41**), qui nous permet de visualiser les interactions intramoléculaires, l'encombrement stérique au voisinage d'un

groupement de la molécule et de mieux comprendre les phénomènes d'interactions et répulsions électrostatiques.

La difficulté pour obtenir une géométrie précise augmente avec la taille et la flexibilité de la molécule.

**Tableau X.** Energies stériques calculées (en KJ/mole) pour les complexes du Mn(II)-H<sub>3</sub>L

	Energie, d'élongation	Energie, de déformation	Energie, de torsion	Energie, de VDW	Energie, électrostatique	Energie, stérique
Mn <sup>(II)</sup> <sub>41</sub>	12,21	91,86	-46,68	140,13	00,00	197,52 <sup>f</sup>
	12,73	83,89	-34,13	00,00	00,00	196,45 <sup>b</sup>
Mn <sup>(II)</sup> <sub>42</sub>	10,46	106,85	-16,93	120,01	-14,88	205,49 <sup>f</sup>
	12,23	94,01	-25,58	182,29	00,00	202,94 <sup>b</sup>
Mn <sup>(II)</sup> <sub>43</sub>	13,11	84,67	-36,73	143,85	-31,19	173,72 <sup>f</sup>
	11,35	91,38	-59,18	133,17	16,13	160,58 <sup>b</sup>
Mn <sup>(II)</sup> <sub>44</sub>	09,20	59,23	-61,33	115,49	00,00	122,00 <sup>f</sup>
	11,61	61,08	-45,86	107,41	-15,90	118,34 <sup>b</sup>
Mn <sup>(II)</sup> <sub>5c</sub>	14,60	122,31	-21,20	132,20	00,00	247,92 <sup>f</sup>
	20,71	132,97	-49,70	154,41	-14,19	244,20 <sup>b</sup>
Mn <sup>(II)</sup> <sub>5t</sub>	14,10	106,85	-06,03	143,76	00,00	258,67 <sup>f</sup>
	14,46	93,07	03,09	142,15	00,00	252,77 <sup>b</sup>
Mn <sup>(II)</sup> <sub>5c'</sub>	21,35	124,69	-21,67	156,07	00,00	280,43 <sup>f</sup>
	14,48	167,65	-42,78	138,70	00,00	278,05 <sup>b</sup>
Mn <sup>(II)</sup> <sub>5t'</sub>	15,62	192,39	-23,78	154,45	00,00	338,68 <sup>f</sup>
	21,85	129,25	-03,14	153,31	00,00	301,26 <sup>b</sup>
Mn <sup>(II)</sup> <sub>61</sub>	24,69	314,23	-2,05	200,45	-11,56	542,97
Mn <sup>(II)</sup> <sub>62</sub>	69,54	351,69	02,36	159,32	-15,69	567,22
<b>Mn<sup>(II)</sup><sub>63</sub></b>	<b>20,26</b>	<b>204,45</b>	<b>100,59</b>	<b>180,36</b>	<b>-32,16</b>	<b>473,50</b>
Mn <sup>(II)</sup> <sub>64</sub>	36,29	360,59	-26,36	185,12	-42,36	513,36
Mn <sup>(II)</sup> <sub>6</sub>	30,45	348,91	50,65	198,56	-15,23	612,84
Mn <sup>(II)</sup> <sub>6'</sub>	80,62	410,56	50,23	240,69	-25,23	756,87
Mn <sup>(II)</sup> <sub>6''</sub>	67,85	367,42	36,20	191,46	00,00	662,92
(Mn <sub>b</sub> ) <sub>4</sub>	26,08	259,99	-37,72	115,27	-12,34	351,28
(Mn <sub>b</sub> ) <sub>6</sub>	84,29	389,98	12,66	199,13	-77,07	608,98

f: champ fort (bas spin), b: champ faible (haut spin)

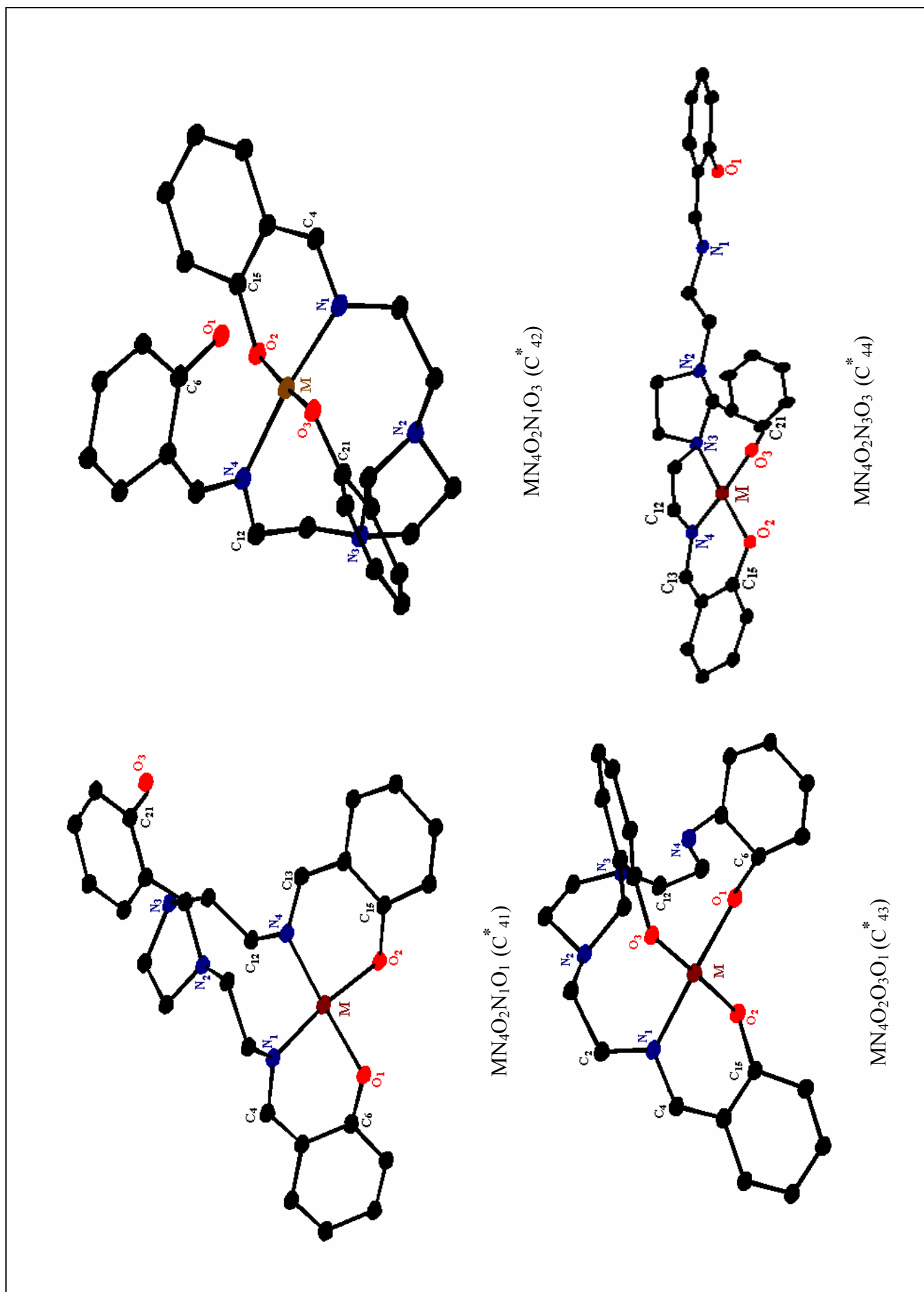
**Tableau XI.** Energies stériques calculées (en KJ/mole) pour les complexes du Fe(III)-H<sub>3</sub>L

	Energie, d'élongation	Energie, de déformation	Energie, de torsion	Energie, de VDW	Energie, électrostatique	Energie stérique
Fe <sup>(III)</sup> <sub>41</sub>	12,08	83,11	-46,70	139,60	00,00	188,09 <sup>f</sup>
	13,43	84,84	-37,22	143,96	-31,26	173,74 <sup>b</sup>
Fe <sup>(III)</sup> <sub>42</sub>	11,04	105,84	-15,11	121,58	-15,07	208,27 <sup>f</sup>
	10,84	79,88	-24,35	126,58	00,00	192,92 <sup>b</sup>
Fe <sup>(III)</sup> <sub>43</sub>	15,05	77,04	-36,61	147,21	-32,00	170,68 <sup>f</sup>
	13,15	78,49	-42,00	134,55	-16,38	167,80 <sup>b</sup>
Fe <sup>(III)</sup> <sub>44</sub>	08,88	64,04	-45,78	106,49	-15,88	117,75 <sup>f</sup>
	08,19	62,29	-46,94	109,00	-15,90	116,64 <sup>b</sup>
Fe <sup>(III)</sup> <sub>5c</sub>	15,80	90,25	-36,26	155,65	-15,23	210,21 <sup>f</sup>
	14,76	92,04	-25,75	148,80	-16,30	213,55 <sup>b</sup>
Fe <sup>(III)</sup> <sub>5t</sub>	11,93	116,71	-24,05	131,06	00,00	239,63 <sup>f</sup>
	14,86	134,28	-24,48	136,19	-29,27	231,57 <sup>b</sup>
Fe <sup>(III)</sup> <sub>5c'</sub>	13,78	105,43	-07,64	131,47	00,00	243,03 <sup>f</sup>
	10,47	112,56	07,30	121,85	-15,53	236,60 <sup>b</sup>
Fe <sup>(III)</sup> <sub>5t'</sub>	20,67	134,62	-38,74	162,72	00,00	279,26 <sup>f</sup>
	22,16	134,59	-39,93	161,07	00,00	277,87 <sup>b</sup>
Fe <sup>(III)</sup> <sub>61</sub>	68,84	328,37	-00,76	173,94	-38,80	531,59
Fe <sup>(III)</sup> <sub>62</sub>	25,36	344,69	-7,68	214,36	-41,56	535,17
Fe <sup>(III)</sup> <sub>63</sub>	<b>19,60</b>	<b>242,36</b>	<b>-37,65</b>	<b>180,71</b>	<b>-44,43</b>	<b>360,59</b>
Fe <sup>(III)</sup> <sub>64</sub>	41,65	355,05	-52,43	213,37	-29,19	528,46
Fe <sup>(III)</sup> <sub>6</sub>	25,30	356,09	53,43	191,85	-43,84	582,83
Fe <sup>(III)</sup> <sub>6'</sub>	78,07	456,88	01,60	245,67	-26,31	755,92
Fe <sup>(III)</sup> <sub>6''</sub>	24,48	574,21	02,66	210,48	-16,66	795,17
(Fe <sup>(III)</sup> <sub>b</sub> ) <sub>4</sub>	30,56	301,03	-39,84	111,18	-11,11	391,82
(Fe <sup>(III)</sup> <sub>b</sub> ) <sub>6</sub>	85,56	372,26	59,03	203,29	-88,56	631,58

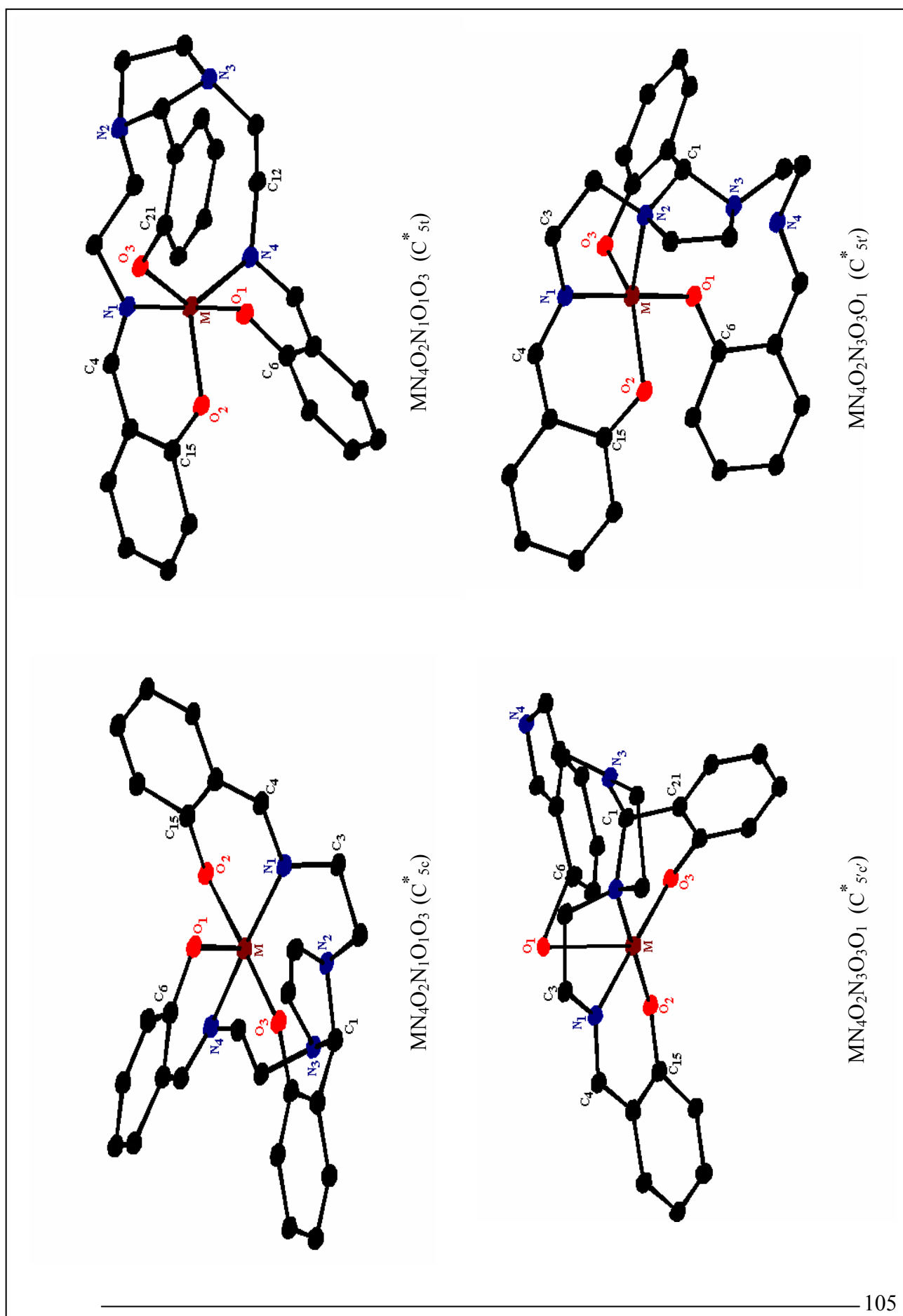
f: champ fort (bas spin), b: champ faible (haut spin)

**Tableau XII.** Energies stériques calculées (en KJ/mole) pour les complexes du Cu(II)-H<sub>3</sub>L

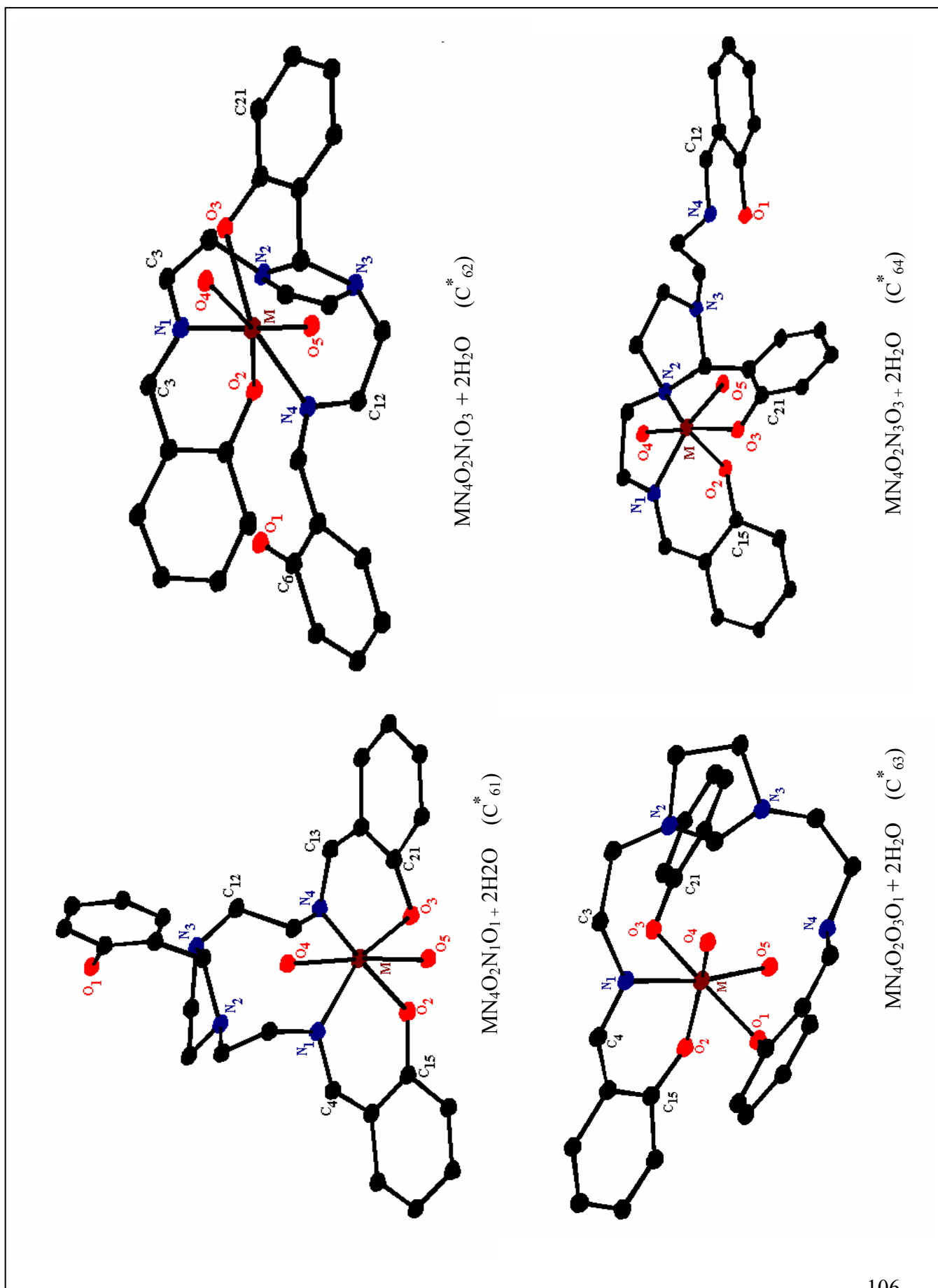
	Energie, d'élongation	Energie, de déformation	Energie, de torsion	Energie, de VDW	Energie, électrostatique	Energie, stérique
Cu <sup>(II)</sup> <sub>41</sub>	10,03	108,63	-57,55	142,17	-53,83	149,44
Cu <sup>(II)</sup> <sub>42</sub>	13,65	76,79	-38,03	151,80	-32,01	172,21
Cu <sup>(II)</sup> <sub>43</sub>	7,08	61,97	-28,52	107,41	-15,90	132,04
Cu <sup>(II)</sup> <sub>44</sub>	8,04	57,13	-46,93	107,46	-16,54	109,16
Cu <sup>(II)</sup> <sub>5s</sub>	14,41	105,13	-54,95	155,17	-10,91	208,85
Cu <sup>(II)</sup> <sub>5t</sub>	12,32	81,03	-22,32	130,74	00,00	201,30
Cu <sup>(II)</sup> <sub>5s'</sub>	11,89	103,13	-41,21	137,74	00,00	211,55
Cu <sup>(II)</sup> <sub>5t'</sub>	11,28	112,12	-12,34	120,15	-27,23	203,97
Cu <sup>(II)</sup> <sub>61</sub>	39,83	337,37	-23,62	214,16	-45,98	521,76
Cu <sup>(II)</sup> <sub>62</sub>	31,83	328,69	-00,23	218,28	-13,77	564,79
<b>Cu<sup>(II)</sup><sub>63</sub></b>	<b>10,74</b>	<b>205,83</b>	<b>3,31</b>	<b>185,50</b>	<b>-75,54</b>	<b>329,84</b>
Cu <sup>(II)</sup> <sub>64</sub>	69,42	320,88	06,79	186,33	-83,16	500,25
Cu <sup>(II)</sup> <sub>6</sub>	30,23	359,56	-05,90	236,07	-46,56	573,40
Cu <sup>(II)</sup> <sub>6'</sub>	29,80	349,41	52,37	201,08	-13,71	681,94
Cu <sup>(II)</sup> <sub>6''</sub>	79,98	393,41	75,11	255,00	724,25	779,29
(Cu <sub>b</sub> ) <sub>4</sub>	21,80	262,67	-35,49	114,24	-12,58	350,53
(Cu <sub>b</sub> ) <sub>6</sub>	84,50	389,19	15,86	194,45	-79,24	604,76



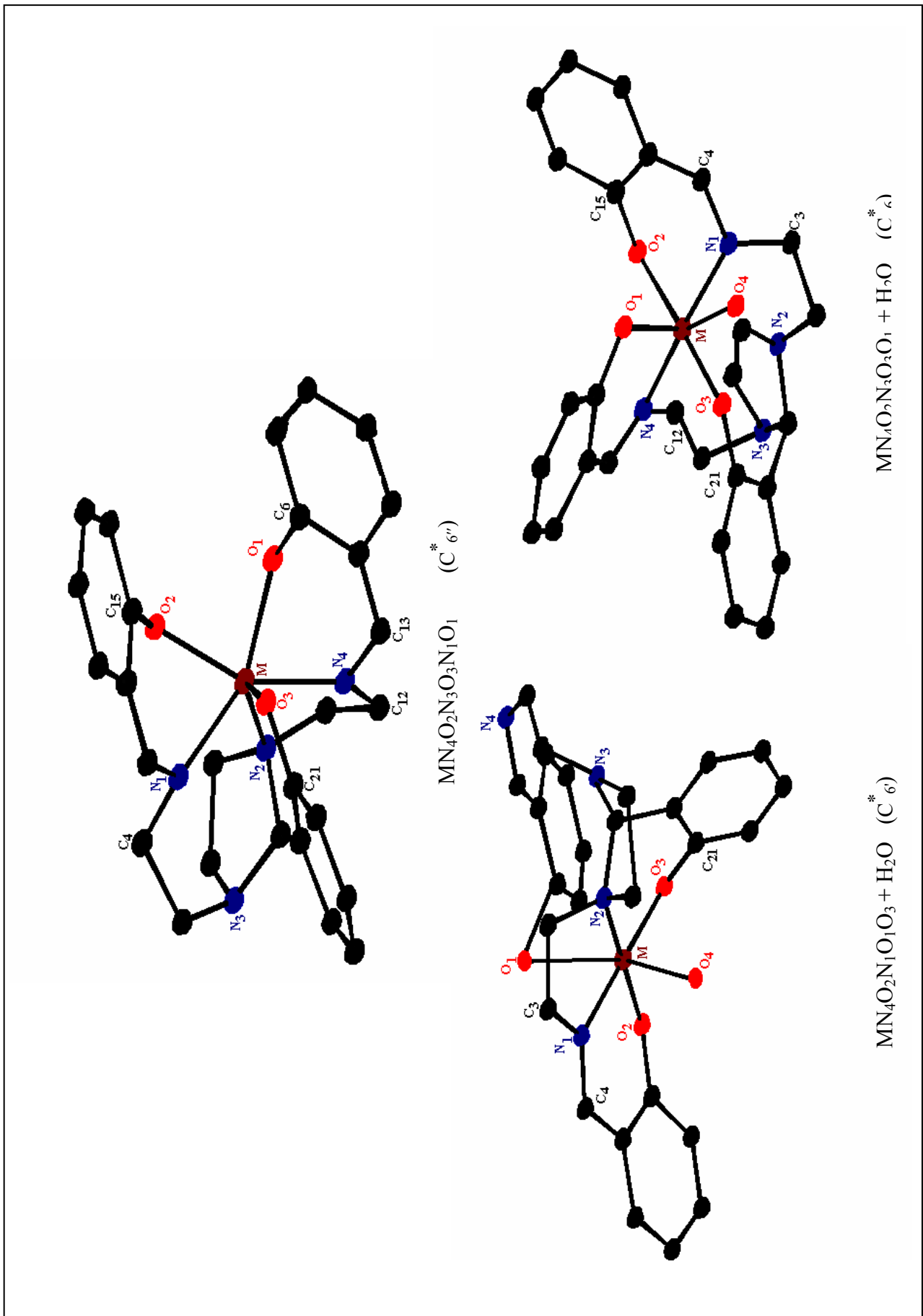
**Fig. 37.** Ortep des complexes mononucléaires à coordination quatre,  $M = [Mn(II), Fe(III) \text{ et } Cu(II)]$



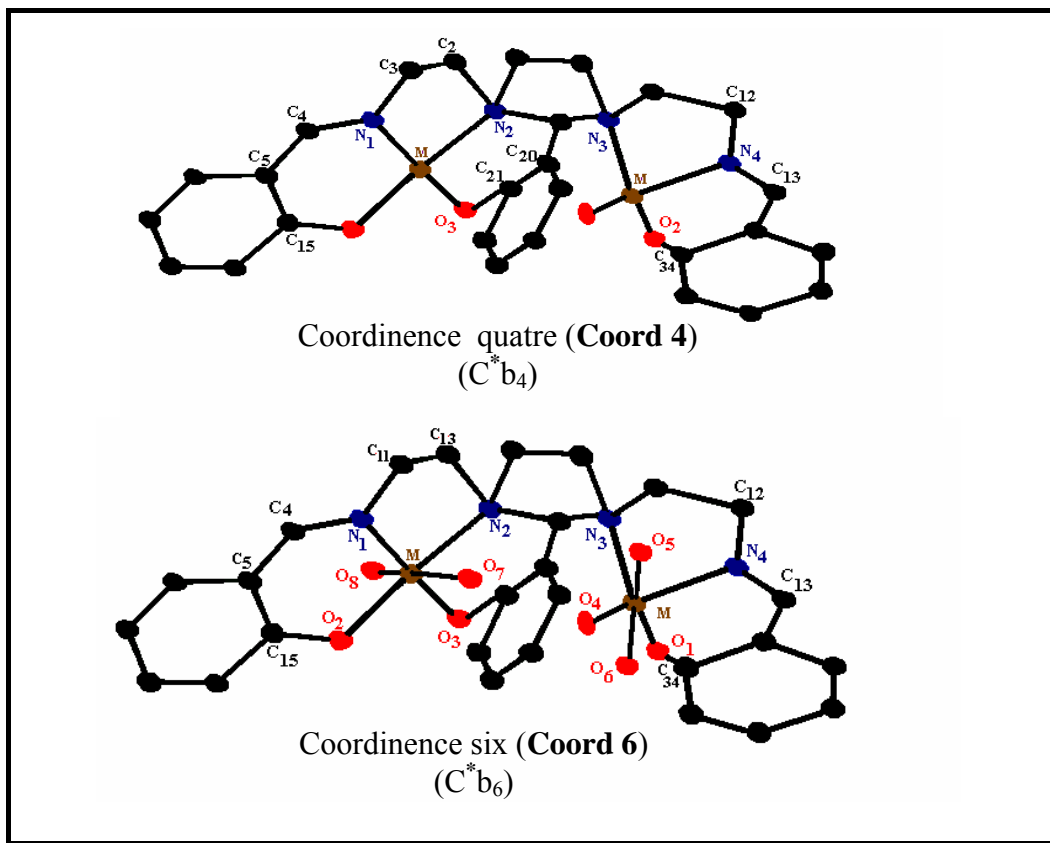
**Fig. 38.** Ortep des complexes mononucléaires à coordination cinq,  $M = [Mn(II), Fe(III) \text{ et } Cu(II)]$



**Fig. 39.** Ortep des complexes mononucléaires à coordination six, M = [Cu(II), Mn(II), Fe(II) et Fe(III)]



**Fig. 40.** Ortep des complexes mononucléaires à coordination six,  $M = [Mn(II), Fe(III) \text{ et } Cu(II),]$



**Fig. 41.** Ortep des complexes binucléaires, M = [ Mn(II), Fe(III) et Cu(II)]

## V. 2. Résultat et discussion

L'examen des différents termes d'énergies correspondant aux différentes coordinence pour chaque complexe, ont montré que:

- Les chélates optimisés ont une grande tendance à adoptés la coordinence quatre ceci est peut être liée au effet du ligand  $H_3L$  qui est volumineux celui-ci provoque souvent des coordinences faibles [104] et leurs énergies correspondantes sont nettement plus faible que celle de la coordinence cinq et six.

- La stabilité pour chaque ion suit l'ordre suivant: Coord **4** < Coord **5** < Coord **6**, ceci peut être liée à l'encombrement stérique qui est souvent représenté par une surface de Van Der Waals qui est basée sur les rayons atomiques.

- Les complexes du Cu(II) sont plus stable que ceux des complexes du Mn(II) et Fe(III).

Si l'on considère qu'un simple modèle électrostatique rend compte des interactions cation-coordinat, les constantes de stabilité pour des ions de même charge sont inversement proportionnelles au rayon ionique de l'ion métallique: plus le rayon ionique est petit, plus le complexe est stable, ces résultats sont conformes aux stabilités obtenus pour ces complexes par potentiométrie et qui est en accord avec la série d'Irving et Rossoti.

- On constate pour les chélates formés avec Mn(II) et Fe(III); que la différence provenait principalement du terme électrostatique, par contre les autres énergies sont comparables bien que les métaux centraux soit différents.

Ces valeurs ont montrées aussi qu'ils sont plus stables en champ faible (spin fort).

- Quelle que soit la configuration, bas spin ou haut spin les complexes du Cu(II) ( $d^9$ ) sont paramagnétiques. Par contre, ceux du Mn(II) et Fe(III), la configuration haut spin (champ faible) est la plus stable où l'orbital ( $d^5$ ) est à moitié remplis, les complexes sont donc paramagnétiques.

- Les complexes pentacoordinés, qui sont moins courants que les complexes tétra ou hexa coordinés dans le bloc  $d$ , sont en forme de pyramide carrée (C) ou de bipyramide trigonale (t).

Toutefois, des déformations par rapport à ces géométries idéal sont courantes [105]; la forme de bipyramide à base trigonale minimise les

répulsions du chélate  $H_3L$  dans le cas d'un ion Cu(II) alors que les contraintes stériques du ligand polydantate favorisent la structure en pyramide à base carrée pour le Mn(II) et le Fe(III).

- La penta coordination est induite par le ligand polydantate  $H_3L$  contenant deux atomes donneur  $O_1$  et  $N_4$  qui se fixe sur une position axiale formant un angle de valence  $90^\circ$  d'un bipyramide trigonale, les atomes donneurs restants pouvant se fixer sur les trois positions équatoriales  $O_3O_2N_1$  pour  $M_{5t}$  et  $O_2O_3N_3$  pour  $M_{5t'}$ . Chaque atome s'écarte de l'autre de  $120^\circ$ .

Dans le cas d'une pyramide à base carrée, les quatre atomes du ligand ordonnent une structure carrée déformée du plan  $N_4O_3O_2N_1$ ; pour la structure  $M_{5t}$  et  $N_4O_2O_3N_3$ , pour la combinaison  $M_{5t'}$  où le cinquième atome  $O_1$  se fixe au-dessus du plan correspondant.

La position de l'atome M est inclut dans le plan de chaque structure. Les angles de valence reculent l'un à l'autre de  $90^\circ$ .

- Les énergies des diverses géométries des complexes pentacoordinés sont souvent peu différentes les unes des autres. Cet équilibre délicat est illustré par le fait que le complexe peut se trouver à la fois sous forme de pyramide carrée et sous formes de bipyramide trigonale dans le même complexes le passage d'une stéréochimie à l'autre peut se produire par une pseudorotation de Berry [105].

Le système  $ML_5$  est très "*flexible*" et possède plusieurs géométries qui s'inter convertissent assez aisément les unes dans les autres donnant lieu au phénomène de "*pseudo-rotation*".

### V. 3. Modélisation moléculaire des complexes formés en solution

L'étude des complexes par potentiométrie nous a permis de mettre en évidence la formation de deux espèces  $[\text{MnHL}]$  et  $[\text{MnL}(\text{OH})]^{-2}$  pour le manganèse(II) et trois espèces  $[\text{MH}_3\text{L}]$ ,  $[\text{MH}_2\text{L}]$  et  $[\text{MHL}]$  pour le fer(III) et le cuivre(II).

Nous avons jugé utile de considérer la géométrie la plus stable de tout les cas, les valeurs retenues pour cette étude ont été les valeurs minimales [l'énergie stérique minimale (*EMO*)] de toutes ces opérations et éventuellement les comparés a celle obtenue par la potentiométrie [constantes de stabilité (*Sirko*)].

#### V. 3. 1. Complexes du Mn(II)-H<sub>3</sub>L

##### *Minimisation de l'énergie*

La comparaison des différents termes d'énergies obtenus pour les complexes  $[\text{MnHL}]$  et  $[\text{MnL}(\text{OH})]^{-2}$  (**tableau XXIII**) formés en solution montre que ces espèces adoptent la coordinence six.

**Tableau XXIII.** Energies calculées (en KJ/ mole) pour les complexes du Mn(II)-H<sub>3</sub>L

Espèces	Energie, d'élongation	Energie, de déformation	Energie, de torsion	Energie, deVDW	Energie, électrostatique	Energie, stérique
$[\text{MnHL}]$	67,85	367,42	36,20	191,46	00,00	662,92
$[\text{MnL}(\text{OH})]^{-2}$	26,99	350,24	-05,84	192,30	-13,41	550,27

Cette différence d'énergie nous permet de classer la stabilité de ces espèces dans l'ordre:  $[\text{MnL}(\text{OH})]^{-2} > [\text{MnHL}]$ .

Ce résultat est conforme aux valeurs des constantes de stabilité  $\log\beta_{pqr}$  obtenue par potentiométrie.

	$[\text{MnL}(\text{OH})]^{-2}$	$[\text{MnHL}]$
$\log\beta_{pqr}$	15,14	08,36
E (en KJ/mole)	550,27	662,92

L'espèce qui possède une charge négative stabilise la structure. Le complexe est plus stable lorsque les liaisons sont faibles, les longueurs des liaisons métal-ligand dans ces complexes confirment bien cet ordre.

	Mn-N <sub>4</sub>	Mn-O <sub>2</sub>	Mn-N <sub>1</sub>	Mn-O <sub>1</sub>	Mn-O <sub>3</sub>	Mn-O <sub>4</sub>	Mn-N <sub>3</sub>
$[\text{MnHL}]$	2,101	2,080	2,113	2,043	2,060	2,051	-
$[\text{MnL}(\text{OH})]^{-2}$	2,082	2,073	2,063	2,033	2,053	-	2,072

### *Optimisation de géométrie*

La géométrie optimisée du deux systèmes montre qu'il s'agit d'une configuration octaédrique légèrement déformé autour de l'ion central Mn(II) ceci peut être rattaché à la configuration  $d^5$  du manganèse(II) qui à une grande tendance à former des complexes octaédriques.

Nous avons relevé les angles dièdres pour chaque espèce qui montre que les atomes chélatants se trouvent approximativement dans un même plan que l'ion central.

	$[\text{MnL}(\text{OH})]^{-2}$		$[\text{MnHL}]$
O <sub>2</sub> O <sub>1</sub> O <sub>3</sub> N <sub>1</sub>	122,50°	N <sub>1</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>1</sub>	165,61°
O <sub>2</sub> MnN <sub>1</sub> O <sub>3</sub>	-140,01°	N <sub>1</sub> MnO <sub>1</sub> N <sub>4</sub>	-172,16°
O <sub>2</sub> MnN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	121,61°	N <sub>1</sub> MnO <sub>1</sub> N <sub>4</sub>	140,08°
N <sub>4</sub> MnO <sub>3</sub> N <sub>1</sub>	-154,76°	O <sub>1</sub> MnN <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	-133,74°
N <sub>4</sub> MnO <sub>2</sub> N <sub>1</sub>	156,24°	O <sub>1</sub> MnN <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	131,76°
O <sub>1</sub> MnN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	-68,40°	O <sub>2</sub> MnN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	-102,08
O <sub>1</sub> MnO <sub>2</sub> N <sub>1</sub>	85,08°	O <sub>2</sub> MnN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	101,54

Les angles de valence autour de l'ion métallique nous confirment ces résultats.

	[MnL(OH)] <sup>-2</sup>	[MnHL]
N <sub>1</sub> -Mn-N <sub>2</sub>	-	70,947°
N <sub>2</sub> -Mn-N <sub>4</sub>	-	79,433°
N <sub>4</sub> -Mn-O <sub>1</sub>	77,60°	99,272°
N <sub>1</sub> -Mn-O <sub>3</sub>	82,74°	94,694°
O <sub>3</sub> -Mn-O <sub>2</sub>	123,65°	99,189°
O <sub>2</sub> -Mn-N <sub>1</sub>	65,77°	270,75°
O <sub>2</sub> -Mn-N <sub>4</sub>	66,73°	-
O <sub>3</sub> -Mn-N <sub>1</sub>	73,57°	-

### V. 3. 2. Complexes du Fe(III)-H<sub>3</sub>L

#### *Minimisation de l'énergie*

La minimisation et la comparaison des différents termes d'énergie des systèmes formés en solution [FeH<sub>3</sub>L]<sup>+3</sup>, [FeH<sub>2</sub>L]<sup>+2</sup> et [FeHL]<sup>+</sup> (**tableau XXIV**) permet de classer la stabilité, plus l'espèce perd facilement un proton plus la stabilité augmente.

**Tableau XXIV.** Energies calculées (en KJ/ mole) pour les complexes du Fe(III)-H<sub>3</sub>L.

Espèces	Energie, d'élongation	Energie, de déformation	Energie, de torsion	Energie, de VDW	Energie, électrostatique	Energie, stérique
[FeH <sub>3</sub> L] <sup>+3</sup>	18,43	274,57	10,80	231,56	-21,04	396,32
[FeH <sub>2</sub> L] <sup>+2</sup>	19,49	226,71	-0,97	184,76	-36,86	393,12
[FeHL] <sup>+</sup>	19,60	246,36	-37,65	185,71	-44,43	369,59

Les valeurs des constantes de stabilité  $\log\beta_{\text{pqr}}$  obtenues par potentiométrie sont en concordance avec celles calculées théoriquement. En outre, la stabilité est d'autant plus importante que l'ion métallique central soit moins chargé; c'est peut être due à l'effet du champ du ligand  $H_3L$ .

	$[\text{FeH}_3\text{L}]^{+3}$	$[\text{FeH}_2\text{L}]^{+2}$	$[\text{FeHL}]^{+}$
$\log\beta_{\text{pqr}}$	15,81	10,68	05,40
E (en KJ/mole)	396,32	393,12	05,40

Les longueurs des liaisons métal-ligand dans ces complexes confirment cet ordre, plus la charge du complexe augmente plus la liaison augmente, le complexe est moins stable.

Complexes	$[\text{FeHL}]^{+}$	$[\text{FeH}_2\text{L}]^{+2}$	$[\text{FeH}_3\text{L}]^{+3}$
Fe-N <sub>1</sub>	2,023	2,030	2,068
Fe-O <sub>2</sub>	2,015	2,019	2,059
Fe-O <sub>1</sub>	2,004	2,005	2,062
Fe-O <sub>4</sub>	1,984	1,992	2,029
Fe-O <sub>5</sub>	1,983	1,988	2,039
Fe-O <sub>3</sub>	2,006	2,059	2,094

### *Optimisation de géométrie*

La géométrie optimisée des trois systèmes du Fe(III) avec  $H_3L$  en coordination six montre que les deux molécules d'eau sont en cis ceci peut être lié à la configuration  $d^5$  qui a une grande tendance à former des complexes octaédriques.

Nous avons relevé les angles dièdres pour chaque espèce qui montre que les atomes chélatants se trouvent approximativement dans un même plan que l'ion central.

Complexes	[FeHL] <sup>+</sup>	[FeH <sub>2</sub> L] <sup>+2</sup>	[FeH <sub>3</sub> L] <sup>+3</sup>
N <sub>1</sub> O <sub>2</sub> O <sub>4</sub> O <sub>1</sub>	-149,01°	-166,97°	-170,61°
O <sub>3</sub> FeO <sub>4</sub> O <sub>1</sub>	-175,037°	-174,76°	-174,61°
O <sub>3</sub> FeO <sub>2</sub> O <sub>1</sub>	176,538°	176,62°	176,46°
O <sub>4</sub> FeO <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	172,302°	171,13°	170,30°
O <sub>4</sub> FeO <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	-172,52°	-171,97°	-170,70°
N <sub>1</sub> FeO <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	-163,83°	-167,03°	-164,73°
O <sub>3</sub> FeO <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	163,88°	137,33°	164,49°

Nous avons relevé les angles de valence autour de l'ion métallique pour chaque espèce qui nous confirment les résultats obtenus par potentiométrie.

Espèces	[FeHL] <sup>+</sup>	[FeH <sub>2</sub> L] <sup>+2</sup>	[FeH <sub>3</sub> L] <sup>+3</sup>
N <sub>1</sub> -Fe-O <sub>2</sub>	70,80°	72,16°	72,16°
O <sub>2</sub> -Fe-O <sub>1</sub>	75,18°	75,71°	80,01°
O <sub>1</sub> -Fe-O <sub>4</sub>	87,55°	92,68°	93,43°
O <sub>4</sub> -Fe-O <sub>5</sub>	74,64°	75,31°	75,85°
O <sub>5</sub> -Fe-O <sub>3</sub>	82,92°	85,03°	85,99°
O <sub>3</sub> -Fe-N <sub>1</sub>	80,04°	82,76°	81,33°

### V. 3. 3. Complexe du Cu(II)-H<sub>3</sub>L

#### *Minimisation de l'énergie*

La comparaison des différents termes d'énergie des systèmes [CuH<sub>3</sub>L]<sup>+2</sup>, [CuH<sub>2</sub>L]<sup>+</sup> et [CuHL] formés en solution (**tableau XXV**) montre que ces espèces ont une grande tendance à adopter la coordinence six.

**Tableau XXV.** Energies calculées (en KJ/ mole) pour les complexes du Cu(II)-H<sub>3</sub>L

Complexes	Energie, d'élongation	Energie, de déformation	Energie, de torsion	Energie, de VDW	Energie, électrostatique	Energie, stérique
[CuHL]	10,74	205,83	03,31	185,50	75,54	329,84
[CuH <sub>2</sub> L] <sup>+</sup>	19,81	239,05	31,41	202,79	-95,31	397,75
[CuH <sub>3</sub> L] <sup>+2</sup>	22,77	249,95	34,75	200,64	-39,37	468,73

Cette différence d'énergie nous permet de classer la stabilité de ces espèces dans l'ordre: [CuH<sub>3</sub>L]<sup>+2</sup> < [CuH<sub>2</sub>L]<sup>+</sup> < [CuHL] ceci peut être dû à une différence dans la distribution des charges, ceci est en accord avec les valeurs de leurs constantes de stabilité obtenu par potentiométrie.

	[FeH <sub>3</sub> L] <sup>+3</sup>	[FeH <sub>2</sub> L] <sup>+2</sup>	[FeHL] <sup>+</sup>
logβ <sub>pqr</sub>	19,38	14,13	8,18
E (en KJ/mole)	468,73	397,75	329,84

Les longueurs des liaisons métal-ligand dans les complexes confirment cet ordre, plus la charge du complexe augmente plus les liaisons augmentent, le complexe est moins stable.

	Cu-N <sub>4</sub>	Cu-O <sub>2</sub>	Cu-O <sub>1</sub>	Cu-O <sub>4</sub>	Cu-O <sub>5</sub>	Cu-O <sub>3</sub>
[CuHL]	1,999	1,990	1,960	1,954	1,954	1,969
[CuH <sub>2</sub> L] <sup>+</sup>	2,007	1,992	1,969	1,959	1,961	1,978
[CuH <sub>3</sub> L] <sup>+2</sup>	2,009	1,996	1,970	1,969	1,965	1,987

### *Optimisation de géométrie*

Les trois espèces formées en solution ont formé des complexes à géométrie octaédriques déformés, ceci peut être rattaché à la configuration  $d^9$  du cuivre(II) qui lui permet d'accepter un minimum d'électron provenant des atomes donneurs du ligand  $H_3L$ .

Nous avons relevé les angles de valence autour de l'ion métallique qui nous confirment ces résultats, de plus, plus la charge du complexe augmente plus l'angle de valence augmente, le complexe est moins stable.

	[CuHL]	[CuH <sub>2</sub> L] <sup>+</sup>	[CuH <sub>3</sub> L] <sup>+2</sup>
N <sub>1</sub> -Cu-O <sub>2</sub>	72,38°	75,52°	76,97°
O <sub>2</sub> -Cu-O <sub>1</sub>	75,41°	77,42°	84,60°
O <sub>1</sub> -Cu-O <sub>4</sub>	91,26°	91,39°	93,82°
O <sub>4</sub> -Cu-O <sub>5</sub>	73,84°	74,70°	75,04°
O <sub>5</sub> -Cu-O <sub>3</sub>	79,21°	89,89°	93,27°
O <sub>3</sub> -Cu-N <sub>4</sub>	77,05°	89,17°	84,95°

Pour chaque espèce nous avons relevé les angles dièdres qui montrent que les atomes chélatants se trouvent approximativement dans un même plan que l'ion central.

	[CuHL]	[CuH <sub>2</sub> L] <sup>+</sup>	[CuH <sub>3</sub> L] <sup>+2</sup>
N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> O <sub>4</sub> O <sub>1</sub>	164,35°	169,40°	162,45°
O <sub>3</sub> CuO <sub>4</sub> O <sub>1</sub>	-167,63°	-162,14°	-162,50°
O <sub>3</sub> CuO <sub>2</sub> O <sub>1</sub>	173,42°	163,47°	163,35°
O <sub>4</sub> CuO <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	163,81°	-120,30°	162,37°
O <sub>4</sub> CuO <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	-162,63°	-169,42°	-165,49°
N <sub>4</sub> CuO <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	-173,79°	-169,70°	-176,59°
O <sub>3</sub> CuO <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	110,96°	91,68°	162,25°

## V. 4. Modélisation moléculaire à l'état solide

### V. 4. 1. Modélisation moléculaire du ligand $H_3L$

La conformation figée et déterminée dans un cristal, correspond à l'un de ces minima. L'analyse aux **RX**, si elle permet de connaître la géométrie exacte de cette conformation nous fournis cependant aucune information sur la différence d'énergie qui permette de passer d'une conformation à une autre.

Afin de donner une description plus complète de la géométrie de notre composé, nous avons examiné parallèlement la conformation optimale, obtenue théoriquement par le programme **EMO** avec celle obtenue par résolution de la structure par **DRX**.

Sur le **tableau XXVI** nous avons rapporté les longueurs de liaison et angles de valence du chélatant  $H_3L$ .

De façon générale l'optimisation complète a eu pour effet de:

Diminuer les contraintes en allongeant les liaisons dans le cycle à cinq membres à titre exemple pour la liaison  $C_{17}-N_{13}$  (1,760Å au lieu de 1,700Å),  $C_{17}-N_{16}$  (1,760Å au lieu de 1,700Å), notons que l'on observe le même phénomène d'élongation dans le cycle benzénique, la longueur moyenne d'une liaison passe de 1,441Å dans le cristal à 1,456Å dans la structure optimisée.

Délocaliser davantage des électrons Pi. En effet dans les deux cycles du noyau phényle auquel sont rattachées les deux liaisons azométhine  $N_2-C_3$  ( $N_{27}-C_{28}$ ) laquelle passe de 1,270Å (1,260Å) dans le cristal à 1,350 Å (1,340Å) dans la structure optimisée, celle-ci ne sont pas plus nettement localisées que dans la forme cristalline.

L'examen des angles de valence montre que l'écart ne dépasse jamais 6°. L'optimisation, en accroissant la délocalisation des électrons Pi a tendance à aplatir la molécule (plus détendu).

La formation des liaisons hydrogène intramoléculaire au sein de la molécule entraîne une diminution de l'action électrostatique vers l'extérieur de la molécule.

**Tableau XXVI.** Longueurs de liaison et angles de valence du  $H_3L$  dans ses conformations cristalline (1) *DRX* et optimisée (2) *EMO*.

Angles de valence	DRX(1)	EMO(2)	Longueur de liaison (Å)	DRX(1)	EMO(2)
N <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	1,265	1,350	C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub> -O <sub>2</sub>	121,80°	122,17°
			C <sub>15</sub> -O <sub>2</sub> -H <sub>025</sub>	106,80°	110,26°
O <sub>15</sub> -C <sub>2</sub>	1,350	1,360	C <sub>20</sub> -C <sub>21</sub> -O <sub>3</sub>	121,10°	122,29°
N <sub>2</sub> -C <sub>2</sub>	1,454	1,460	C <sub>21</sub> -O <sub>3</sub> -H <sub>09</sub>	103,50°	109,66°
N <sub>3</sub> -C <sub>11</sub>	1,460	1,520	O <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	120,80°	123,23°
C <sub>21</sub> -O <sub>3</sub>	1,363	1,370	C <sub>6</sub> -O <sub>1</sub> -H <sub>05</sub>	109,60°	111,21°
N <sub>4</sub> -C <sub>13</sub>	1,271	1,340	C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> -N <sub>1</sub>	122,40°	125,94°
O <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	1,340	1,360	N <sub>1</sub> -C <sub>11</sub> -H <sub>03</sub>	123,20°	111,90°
			N <sub>4</sub> -C <sub>13</sub> -H <sub>08</sub>	120,20	112,29°

Lorsqu'on compare les longueurs de liaison obtenus après optimisation complète et les fréquences de vibration de la base de Schiff  $H_3L$  (Tableau XXVII), on constate une corrélation quasi linéaire; une liaison sera d'autant plus courte que sa fréquence de vibration est plus élevée.

**Tableau XXVII.** Comparaison des fréquence (spectre IR) (F) et longueurs de liaison (L) du  $H_3L$  (*EMO*)

	$\sqrt{(\text{OH})}_1$	$\sqrt{(\text{OH})}_2$	$\sqrt{(\text{C}=\text{N})}$	$\sqrt{(\text{C}-\text{N})}_a$	$\sqrt{(\text{C}-\text{N})}_b$	$\sqrt{(\text{C}-\text{N})}_c$	$\sqrt{(\text{C}-\text{N})}_d$	$\sqrt{(\text{C}-\text{O})}_1$	$\sqrt{(\text{C}-\text{O})}_2$
F	3550	3480	1490	1280	1200	1150	1120	1050	1020
L	0,968	0,972	1,348	1,417	1,425	1,470	1,472	1,358	1,363

### V. 4. 2. Modélisation moléculaire des complexes isolés à l'état solide

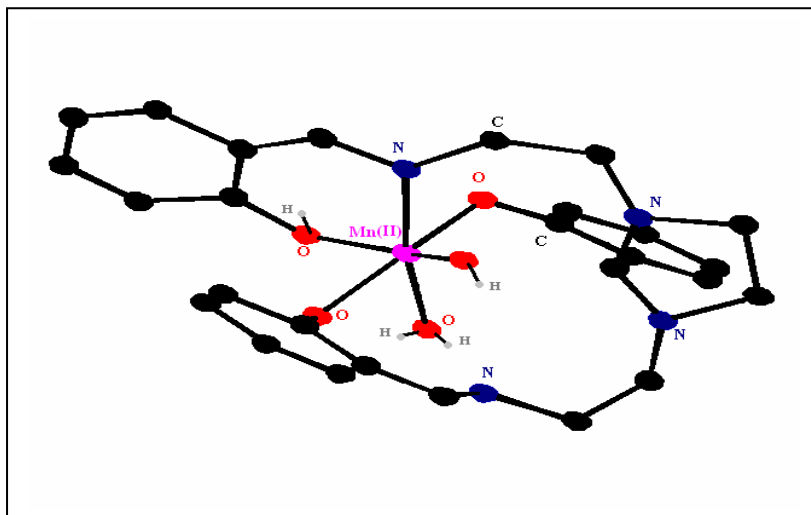
La modélisation du système  $H_3L$  en absence et présence des cations Mn(II), Fe(III) et Cu(II) effectuées à l'aide du programme *EMO*; a permis d'évaluer l'énergie stérique (**tableau XXVIII**) ainsi de visualiser leur structure dans l'espace (**Fig. 42 - 44**), ces énergies indiquent que les cations peuvent s'associer électrostatiquement avec le ligand  $H_3L$ .

**Tableau XXVIII.** Comparaison entre les énergies stériques calculées en (KJ/mole) pour chélatant  $H_3L$  en absence et en présence des cations Mn(II), Fe(III) et Cu(II) à l'état solide

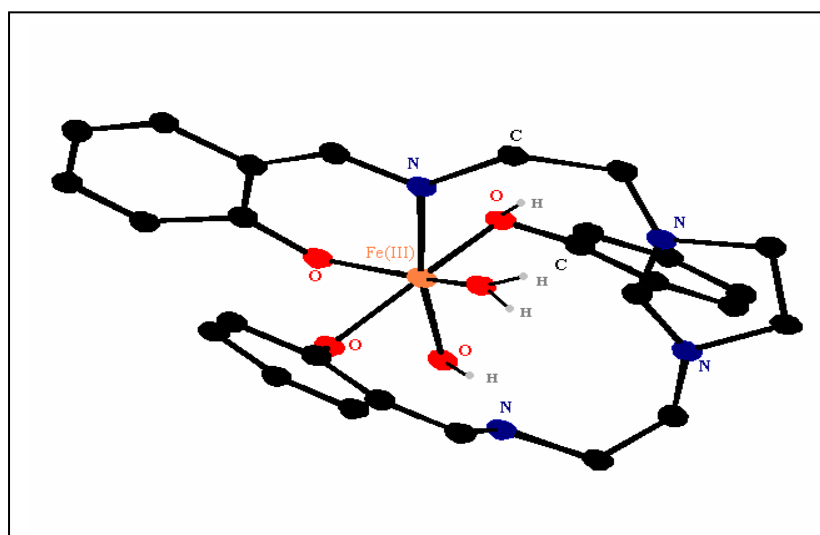
espèces	Energie, d'élongation	Energie, de déformation	Energie, de torsion	Energie, deVDW	Energie, électrostatique	Energie, stérique
$H_3L$	09,47	54,04	-49,47	127,21	-100,92	40,33
[Mn <sup>(II)</sup> H <sub>3</sub> L]	30,45	348,91	50,65	198,56	-15,23	612,84
[Fe <sup>(III)</sup> H <sub>3</sub> L]	28,45	350,14	-07,37	200,64	-13,34	598,51
[Cu <sup>(II)</sup> H <sub>3</sub> L]	30,23	359,59	-05,90	236,07	-46,56	573,40

Afin de mettre en évidence l'effet des métaux de transition sur la base de Schiff  $H_3L$ , on a comparé les valeurs des énergies stériques du chélatant  $H_3L$  en présence du Mn(II), Fe(III) et Cu(II); elles sont nettement supérieures à celle de chélatant seul, ceci dévoile que la jonction du métal provoque une forte d'interaction électrostatique entre le ligand. Plus l'énergie électrostatique est faible l'énergie stérique diminue [93].

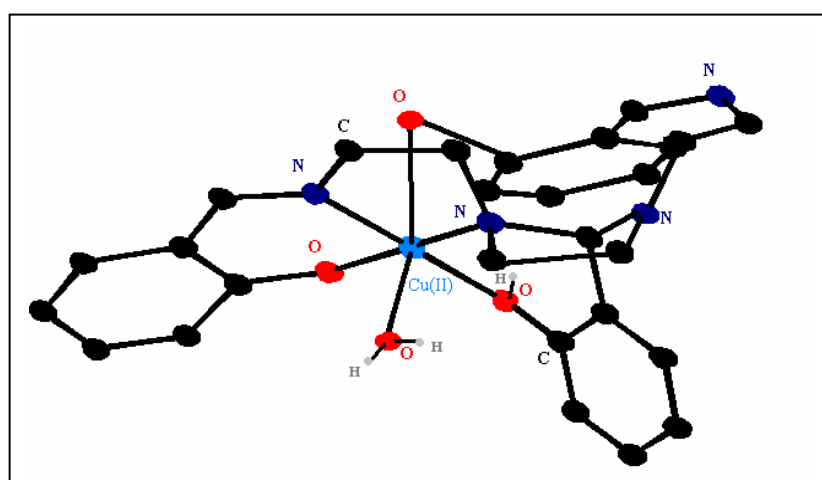
Ces observations sont traduites par la décroissance d'énergies stérique plus au moins importantes entre les trois systèmes, ceci peut être étalé par le fait que les énergies des orbitales  $d$  dépend de la configuration géométrique du complexe correspondant.



**Fig. 42.** Schéma structural du complexe  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$  donné par le programme *EMO*



**Fig. 43.** Schéma structural du complexe  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$  donné par le programme *EMO*



**Fig. 44.** Schéma structural du complexe  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$  donné par le programme *EMO*.

## V. 5. Conclusion

La modélisation moléculaire représente les atomes par des sphères et les liaisons entre les atomes par des ressorts. La forme d'une molécule est représentée par une surface superposée à la structure moléculaire, l'encombrement stérique est souvent représenté par une surface de Van Der Waals qui est basée sur les rayons atomiques.

Les calculs d'énergies stériques par le programme *EMO* ont été effectués avec une optimisation complète des longueurs et angles de liaisons et des angles de torsion (angles dièdres), à partir d'une géométrie standard.

Dans notre cas, il est facile d'en conclure que les chélates seront moins stables que le nombre de cycle qu'ils comportent sera plus élevé.

Les complexes des ions Mn(II) du bloc *d* sont modérément labiles (qui s'équilibrent plus rapidement), les complexes déformés de Cu(II) étant les plus labiles; par contre les complexes des ions Fe(III) sont nettement moins labiles.

La modélisation moléculaire nous a permis également d'avoir des données énergétiques sur chaque espèce, et de classer chaque série de complexes par ordre de stabilité. Les résultats obtenus sont en générale en accord avec ceux obtenus par potentiométrie.

L'optimisation à l'état solide à confirmer les structures proposées pour les complexes en conséquence pour le ligand seul l'optimisation a pour effet de diminuer les contraintes et augmentation de la délocalisation des électrons et ce on les comparant avec les résultats par *DRX*.

## Conclusion générale

Ce travail a été consacré à la recherche de nouvelles espèces du chélate de manganèse(II), fer(III) et cuivre(II) avec une base de Schiff polydentate ( $H_3L$ ), celle-ci a été caractérisé par difractions X.

La stabilité de cette structure a été étudiée en solution par la méthode graphique d'Irving et Rossotti et confirmé ensuite par la potentiométrie à température et à force ionique constantes, ce qui nous a permis de déterminer les constantes de protonation du ligand ainsi que les constantes de stabilité des complexes à l'aide du programme *Sirko*.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à la synthèse des complexes à l'état solide, les complexes obtenus ont été caractérisés par l'analyse élémentaire et la conductimétrie, et aussi par les méthodes spectroscopiques conventionnelles (spectrométrie IR, spectrométrie UV-Visible et RPE).

L'ensemble des résultats de la caractérisation nous a permis de suggérer:

- Une coordinence six et une géométrie octaédrique déformée autour de l'ion central.
- Une nature monomérique, paramagnétique pour tout les complexes.

L'étude théorique comporte les calculs de mécanique moléculaire en utilisant le programme *EMO* pour la minimisation de l'énergie et l'optimisation de la géométrie.

On a testé différents modes de coordination autour de l'ion central, de plus, cette étude a été complétée par la modélisation de tous les complexes mis en évidence dans l'étude en solution et à l'état solide.

Les énergies stériques obtenues pour les complexes ont permis de les classer par ordre de stabilité, ordre tout à fait en accord avec celui établi par la potentiométrie. En effet, une corrélation directe a été obtenue entre les énergies stériques des complexes et leurs constantes de formation.

Les géométries optimisées des différents complexes isolés à l'état solide confirment les schémas structuraux proposés sur la base des résultats donnés par les différentes méthodes d'analyse et de caractérisation.

Enfin, ce travail offre de nouvelles perspectives, et il serait intéressant d'étudier le comportement électronique, les propriétés pharmacologiques et catalytiques de ces complexes.

- 1- D. R. Williams, *Chem. Rev.*, **72**, 203 (1972).
- 2- N. Goswami, D. M. Eichlorn, *Inorganica Chimica Acta.*, **303**, 271-276 (2000).
- 3- P. M. Harrison, R. J. Hoare, Mertalnin, *Biochem.*, (1980).
- 4- H. Siegel, D. B. MC Cormick, *Accounts. Chem. Res.*, **3**, 201 (1970).
- 5- D. J. Berger, J. R. Telford, *Inorganica chimica Acta.*, **341**, 132-134 (2002).
- 6- S. Zolezzi, E. Spodine and A. Decinti, *Polyhedron*, **21**, 55-59 (2002).
- 7- H. Borzel, P. Comba, K. S. Hagen, Y. D. Lampeka, A. Lienke, G. Linti, M. Merz, H. Pritzkow and L. V. Tsymbal, *Inorganica chimica Acta*, **337**, (2002) 407-419.
- 8- J.A. Cowan, *Chem. Rev.*, **98**, (1998), 1067.
- 9- H. Siegel: *Structural Aspects of Mixed ligand complexe formation in solution.*, **2**, 63 (1973).
- 10- H. Sigel and D. B. *Accounts chem. Res.*, **3**, 201 (1970).
- 11- M. J. Alcon, E. Gutierrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge and F. Sanchez. *Inorganica Chimica Acta.*, **306**, 117-122 (2000).
- 12- G. Facctin, M. H. Torre, E. Kremer, O. E. Piko, E. E. Castellano and E. J. Baran, *Journal of Inorganic Biochemistry.*, **89**, 174-180 (2002).
- 13- T. M. Rajendiran, J. W. Kanpf and V. L. Pecoraro, *Inorganica Chimica Acta.*, **339**, 497-502 (2002).
- 14- S. Djebbar-Sid, *Thèse de Doctorat d'Etat.*, U.S.T.H.B (1997).
- 15- S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich and J. P. Deloume, *Polyhederon.*, **14**, 2175 (1997).
- 16- S. Djebbar-O. Benali-baitich, M. Khan and G. Bouet, *Synth React. Inorg. Met, Chem.*, **27**, 1219 (1997)
- 17-S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich, M. Khan and J. P. Deloume, *Transition. Met. Chem.*, **23**, 443 (1998)
- 18- N. Tidjani-Rahmouni, S. Djebbar-Sid, N. Chenah and O. Benali- Baitich, *Synthe, React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **29**, 979 (1999).
- 19- S. Djebbar, O. Benali-Baitich and J. P. Deloume., *J. Mol. Struct.*, **121**, 569 (2001).

- 
- 20- B.Galleez, R. Demeure, C. Baudelet, M. Geurts, A. Geubel and H. Roels  
*Louvain Med.*, **118**, 165-168 (1999).
- 21- G. Tantar, V. Dorneanu and M. Stan, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis.*, **27**, 827-832 (2002).
- 22- M. Malon, Z. Travnicek, M. Marysko, R. Zboril, M. Maslan, J. Marek, K. Dolezal, J. Rolcik, V. Krystof and M. Stranad, *Inorganica Chimica Acta.*, **323**, 119-129 (2001).
- 23-G. Ponticelli, M. T. Cocco, C. Congiu, V. Onnis, S. Ianelli and F. Cossu, *Transition Metal Chemistry.*, **26**, 24-27 (2001).
- 24- H. Hall, C. B. Lackey, T. D. Kistler, R. W. Durham, E. Jouad, M. X. Don Than, S. Djebbar-Sid, . O. Benali-Baitich and G. Bouet, *Die Pharmazie.*, **55**, 937 (2000).
- 25- X. Do Than, S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich, G. Pehu, M. A. Khan and G. Bouet, *Anticancer. Res.*, **20**, 4639 (2000).
- 26- X. D. Than, S. Djebbar-Sid, S. Duchemerme, O. Benali-Baitich, G. Bondand, M. A. Khan, *Biol. Rhythm. Res.*, **32**, 423 (2001).
- 27- N. H. Gokhale, S. S. Padhye, S. B. Padhye, C. E. Anson and A. K. Powell. *Inorganica Chimica Acta.*, **319**, 90-94 (2001).
- 28- P. H. Hang, J. G. Keck, E. Lien and M. Me Lai, *J. Med. Chem.*, **33**, 608 (1990).
- 29- K. B. Gudasi, and T. R. Gouadar, *Synth. React. Inorg. Met-Inorg; Chem.*, **30**, 10, 1859 (2000).
- 30- V. T. Kasumov, *Spectrochimca Acta Part A.*, **57**, 451-460 (2001).
- 31- M. Kobeissi, G. Simonneaux, *Inorganica Chimica Acta.*, 1-9 (2002).
- 32- F.Baruthio, *Les oligo-éléments en Médecine et Biologie*, 230-232, Lavoier.
- 33- S. Zidenberg-Cherr and C. L. Keen, *American Chemical Society*, Washington, DC., **56**, (1987).
- 34- G. Tantar, V. Dorneanu et M. Stan , *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **27**, (2002) 827-532.
- 35- R. Lauwerrys, *Toxicologie Industriel et Intoxications Professionnelles*, Masson, paris, 165-170, (1990).

- 
- 36-K. Nelson, J. Golnick, R. Horn and C. Angle, *Manganese encephalopathy, Utility of Early Magnetic Resonance Imaging BrJ Ind Med.*, **50**, 510-513 (1993).
- 37-Hématologie, *Numéro spécial*, **8**, Mars (2002).
- 38-*Annales de Biologie Clinique*, **55**, 356-7 (1997).
- 39- J. Inczedy, « *Analytical Application of Complex Equilibria* », J. Wiley , New York, (1976).
- 40- A. L. R. Merce, B. Szpoganiez, R. C. Dutra, M. A. Khan, X. Do Than and G. Bouet, *J. Inorg. Biochem.*, **71**, 88 (1988).
- 41-A. L. R. Merce, B. Szpoganiez, R. C. Dutra, M. A. Khan, X. Do Than and G. Bouet, *J. Inorg. Biochem.*, **73**, 168 (1999).
- 42- G. Douheret, *Bull. Chem. Fr.* 1415 (1967).
- 43- V. I. Vetrogen, N. G. Lukyanenko, M. J. Schminig-Weill and F. Arnaud – Neu, *Talanta*, **41**, 2105 (1994).
- 44- G. Charlot, « dosage absorptiométriques des élément minéraux » 3<sup>eme</sup> Edition., 230, 235, 279, 294, Masson, paris (1978).
- 45- J. Inezedy, *Analytical Application of Complex Equilibria*, ed. J. Wiley, New York, (1976).
- 46- H. M. Irving and Rossotti, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2904 (1954).
- 47- R. Osterberg, *Acta Chemica Scandinavica*, **19**, 1445 (1965).
- 48- V. I. Vetrogon, N. G. Luckyanenko, M. J. Schwing and F. Arnaud Neu, *Talanta*, **41** (12), 2165 (1994).
- 49- F. A. Cotton, D. L. Hunter, L. Ricard and R. Weiss, *J. Coord. Chem.*, **3**, 259 (1974).
- 50- B. Blaive, *Ecole Nationale Supérieure de Chimie*, Faculté St-Jerome, 13397 Marseille Cedex 20, France.
- 51- B. Blaive, G. L. egsai, R. Lai, *J. Mol. Struc.*, **345**, 245 (1995).
- 52- D. Heinert and A. E. Martell, *J. Amer Chem. Soc.* **84**, 3781 (1962).
- 53- G. A. Lawrance, M. Maeder, M. A. O. Leary, B.W. Skelton and A. H. white, *Aust. J. Chem.*, **44**, 1230 (1991).

- 
- 54- F. Averseng, P. G. Lacroix, I. Malfant, N. Perissé, C. Lepetit and K. Nakatani., *Inorg. Chem.*, **40**, 3797-3804 (2000).
- 55- Si. Wei Zhang, Dai-Zheng Liao, Zong Hui Jing and Geng-Lin Wang , *Synth. React. Inog. Met.-org. Chem.*, **26**, 1109 (1996).
- 56- L. Luaces, M. R. Bermejo, J. A. Garcia-Vazquez, J. Romero and A. Sousa, *Polyhedron*, **15**, 3720 (1996).
- 57- M. Hirohaka, F. Kari and P. Long He, *J. Coord. Chem.*, **31**,240 (1994).
- 58- Xiang Shi Tan and Wen Xia Tang, *Polyhedron*, **15**, 2089 (1996)
- 59- Z. Travnicek, R. Pastorek, Z. Sindelar and J. Kamenicek, *Polyhedron*, **15**, 2979 (1996).
- 60- H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer., *Eur. J. Inorg. Chem.*,. 1937-1948 (2000).
- 61- S. Delagrange, R. Delgado, F. Nepveu, *Journal of inorganic biochemistry*, **81** (2000) 65-71.
- 62- A. Friedrich, H. Hefele, W. Mickler, A. Monner, E. Uhlemann and F.Scholz, *Electroanalysis*, **10**, 4 (1998).
- 63- M. A. Santos, R. Grazina, P. Buglyo, S. Gama, E. Farkas, *Polyhedron*, **21**, 2609-2616 (2002).
- 64- K. Lal, S. R. Malhotra, *Anales de Quimia.*, **79**, **56**, (1982).
- 65- H. Borzel, P. Comba, K. S. Hagen, Y. D. Lampeka, A. Lienke, G. Linti, M. Merz, H. Pritzkow and L. V. Tsymbal, *Inorganica chimica Acta*, **337**, (2002) 407-419.
- 66- R. Prasad, P. P. Thankachan, M. T. Thomas and R. Pashak, *J. Indian Chem. Soc.*, **78**, 28-31 (2002).
- 67-K. Lal, J. Singh and S. P. Gupta, *acta chimica academiae scientiarum hungarica tonus*, **95**, (2-3), pp. 233-240, (1977).
- 68- E. Prenesti, S. Berto, P. G.Daniels, *Sepectrochimica Acta Part*, **59**, 201-207 (2003).
- 69- T. TERBOUCH, thèse de Magister, U.S.T.H.B (2004)
- 70- H. Irving, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.* 3192 (1953) .

- 71-M. Khan, G.Bouet, F.Vierling, J. Meullemestre and M.J. Schwing, *Transition Met. Chem.*, **21**, 213 (1996).
- 72- M. Saladini, D. Iacopino and L. Menabue, *Journal of inorganic Biochemistry*, **78**, 361 (2000)
- 73-M. .Khan, G. Bouet, F. Vierrling, J. Meullemestre, M. J. Schwing, *Transition Met. Chem.* **21**, 213 (1996) .
- 74- A. L. R. Merce, B. Szpoganicz, M. A. Khan, X. Do Thanh, G. Bouet., *Journal of inorganic biochemistry.*, **72**, 167-172 (1999).
- 75- P. S. S. J. Sastry and T. R. Rao, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **26**, 31-45 (1996).
- 76- M.Lalia-Kantouri and M.Hartophylles,*Polyhedron*, **11**,789(1992).
- 77- L.Shi-iong and F.Yun-Long, *Polyhedron*, **15**, 4196 (1996).
- 78- K. K. Narang and M.K. Singh,*Inorg. Chim. Acta*, **131**, 245(1987).
- 79- M. Shakir, S.M. Omar, A.K. Mohamed and S.P. Varkey, *Polyhedron*, **15**, 1286 (1996).
- 80- I.M.Saidul and U.M.Masir, *Polyhedron*, **12**, 424(1993).
- 81- R. Ghose, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **22**, 379 (1992).
- 82-G. Willkinson, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon, Oxford, Vol. 4, p.634, Vol. 5, p.687, 726, Vol.. 6, p. 166-176, 494-5, 638 (1987).
- 83- J. Csaszar, *Acta. Chim. Hung.*, **128**, 255 (1991).
- 84- D.Heinert and A.E. Martell *J. Amer Chem. Soc.*, **85**, 183(1963).
- 85 - C. W. Glynn, M..M. Turnbull., *Inorganica Chimica Acta*, **332**, 92-100 (2002).
- 86-A . S, M. .M. Singh, D. Kumar, *Reactive et Functional Polymers.*, **39**, 27-35 (1999).
- 87-A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 2nd Edn., p.480 508 566 (1984).
- 88- D.Heinert and A.E. Martell *J. Amer Chem. Soc.*, **85**, 183(1963).
- 89- K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, (1970).

- 
- 90- J. Csaszar, *Acta. Chim. Hung.*, **128**, 255 (1991).
- 91- V.B. Sureh, A. Ramesh, P. Raghuram and R.N. Raghava, *Polyhedron*, **1**, 607 (1982).
- 92- M. Mc Cann, R. M. T. Casey, M. Devereux, M. Curran and V. Cekee, *Polyhedron*, **15**, 2323(1996).
- 93- G.Batra and P. Mathur, *Transition Met. Chem.*, **19**, 161(1994).
- 94- N. Chenah, S.Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich, B.Deroide et J.V. Zanchetta, *J.soc. Alger. Chim.*, **6**, 277 (1996).
- 95- M.Kobeissi, G. Simonneaux, *Inorganica Chimica Acta.*, **1**, 9 (2002)
- 96- Peisach, W.E. Blumberg, A.D. Adler, *Ann. NY Acad. Sci.* **206**, 310 (1973)
- 97- G.Simonneaux, M.Kobeissi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1587, (2001).
- 98- F.E. Mabbs and D.Collison, *EPR of transition Metal Compounds*, Elsevier Amsterdam (1992).
- 99- R. L. Parasard, R.Bala and R. C. Aggarwal, *Synth. Reac. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 17 714 (1987).
- 100- ghanem.
- 101- S. Belaid, *Thèse de Magister.*, U.S.T.H.B (2003).
- 102- S. Aoumraoui , *Thèse de Magister.*, U.S.T.H.B (2004).
- 103- K.Si-Alarbi, *Thèse de Magister.*, U.S.T.H.B (2003).
- 104- E.L. Mutterties et L.J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1748 (1974).
- 105- D.F. Shriver et P.W. Atkins, *Chimie Inorganique.*, 3<sup>ème</sup> édition.
- 106- N. Niklas, S. Wolf, G. Liehr, C. E. Anson, A. K. Powell, R. Alsfasser, *Inrganica Chimica Acta.*, **314**, 126-132 (2001).