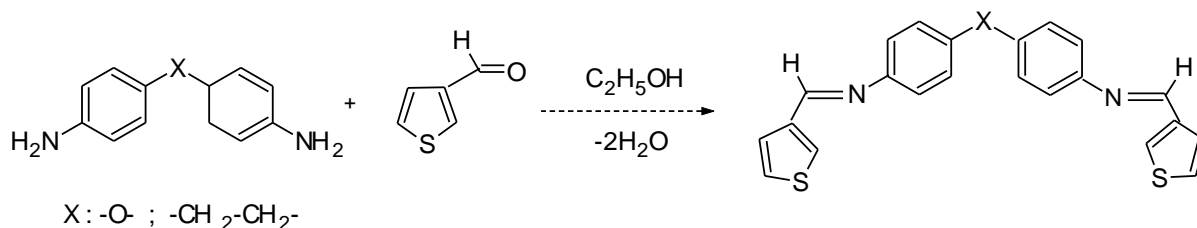


**SYNTHESE ET CARACTERISATION DES LIGANDS ET DE LEURS COMPLEXES****I- SYNTHESE ET CARACTERISATION DES LIGANDS****I.1. Ligands dérivés de 3-carboxaldéhyde thiophène (L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub>)**

Pour la synthèse des ligands bases de Schiff, nommés 4,4'-bis [3-carboxaldéhyde thiophène] diphenyle diimino éthane et 4,4'-bis [3-carboxaldéhydethiophène] diphenyl diimino éther, nous avons choisi les méthodes décrites par F. Averseng et coll [78] et P. Gili et coll [79]. Elles consistent à mettre en contact une diamine aromatique, 4-4'-diaminodiphényle éther ou le 4-4'-diamnodiphényle éthane avec le 3-carboxaldéhyde thiophène en solution éthanolique à chaud.

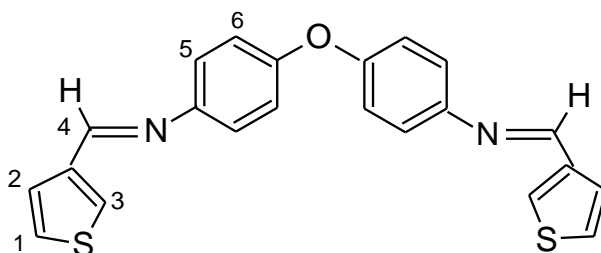
**Mode opératoire**

Dans un ballon bicol de 250 ml, on dissout 1 mmole (0,20 g) de 4,4'-diamino diphenyle éther ou le 4,4'-diamno diphenyle éthane (0,212 g) dans 20 ml d'éthanol à chaud. Ensuite, on ajoute goutte à goutte 2 mmole (0,175 ml) de 3-carboxaldéhyde thiophène diluées dans 10 ml d'éthanol tout en maintenant la température de la solution à 50° C. A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est laissé à reflux sous agitation magnétique pendant 4 heures. Le précipité formé est filtré puis lavé à l'éthanol à chaud 2 fois 10 ml, puis séché et conservé dans un dessiccateur.

La pureté des produits est vérifiée par chromatographie sur couche mince en gel de silice en utilisant l'éluant éthanol/dichlorométhane (1/9, v/v). La caractérisation de ces ligands a été effectuée en utilisant les techniques physico-chimiques d'analyse classique (analyse élémentaire, RMN-<sup>1</sup>H, infrarouge IR, spectroscopie de masse et Uv-Vis ).

**I.1.1.ligand L<sub>1</sub>**

-4,4'-bis [3-carboxaldéthydethiophène] diphenyle diimino éther : C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (couleur jaune, Rdt : 70%, Pf = 211° C)

**Analyse élémentaire**

Calculée %	C : 67.62	H : 4.08	N : 7.31
Trouvée %	(68.04)	(4.12)	(7.21)

**IR (KBr)**

$\nu = 3448 \text{ cm}^{-1}$  (OH- KBr Hydraté)

$\nu = 1618 \text{ cm}^{-1}$  (CH=N )

$\nu = 1498 \text{ cm}^{-1}$  (C=C)

$\nu = 1262 \text{ cm}^{-1}$  (C-O )

$\nu = 784 \text{ cm}^{-1}$  (C-S-C)

**RMN –<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) [46]**

$\delta = 7,0 \text{ ppm}$  (d, 4H(6), C-H Ar-H).

$\delta = 7,2 \text{ ppm}$  (d, 4H(5), C-H Ar-H).

$\delta = 7,4 \text{ ppm}$  (s, 2H(3), C-H thiophène).

$\delta = 7,7 \text{ ppm}$  (d, 2H(2), C-H thiophène).

$\delta = 7,8 \text{ ppm}$  (d, 2H(1), C-H thiophène).

$\delta = 8,5 \text{ ppm}$  (s, 2H(4), CH=N imine).

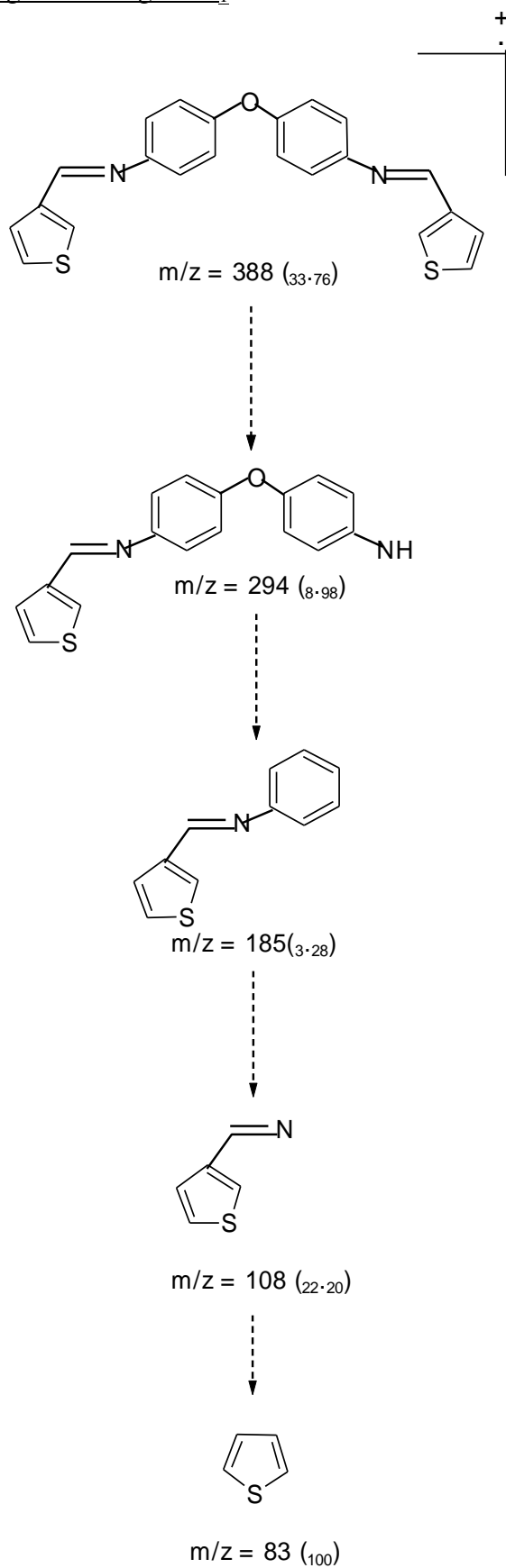
**UV-Vis (DMF)**

$\lambda = 268 \text{ nm}$ , (A = 0.62)

$\lambda = 302 \text{ nm}$ , (A = 0.60)

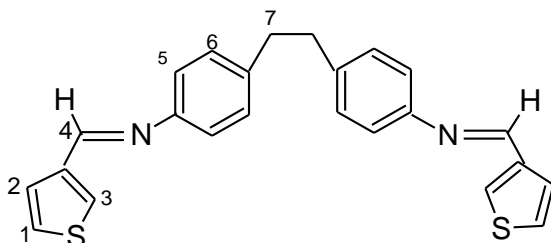
**SM (DMSO)**

Un pic moléculaire m/z = 388 (R.I = 33).

Les différents fragments du ligand L<sub>1</sub>

**I.1.2. ligand L<sub>2</sub>**

-4,4'-bis [3-carboxaldéhydethiophène] diphenyle diimino éthane : C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (couleur blanche, Rdt : 71%, Pf = 188° C).

**Analyse élémentaire**

Calculée	%	C: 71.27	H: 4.82	N: 7.03
Trouvée	%	(72.00)	(5.00)	(7.00)

**RMN –<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)**

- $\delta = 2.9$  ppm (s, 4H(7), -CH<sub>2</sub> ).  
 $\delta = 7,2$  ppm (m, 8H(5-6), C-H Ar-H).  
 $\delta = 7,4$  ppm (d, 2H(2), C-H thiophène).  
 $\delta = 7,7$  ppm (d, 2H(1), C-H thiophène).  
 $\delta = 7,8$  ppm (s, 2H(3), C-H thiophène).  
 $\delta = 8,5$  ppm (s, 2H(4), CH=N imine).

**IR(KBr)**

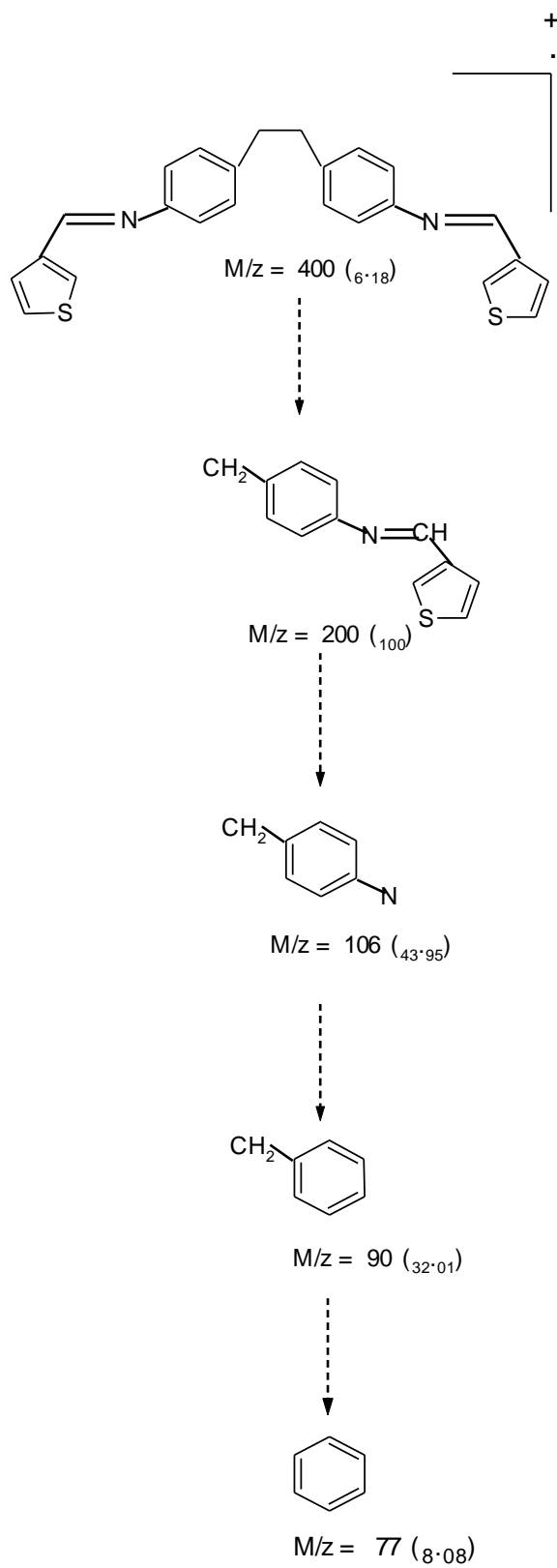
- $\nu = 3430$  cm<sup>-1</sup> (OH KBr Hydraté).  
 $\nu = 3000$  cm<sup>-1</sup> (C-H délongation).  
 $\nu = 1614$  cm<sup>-1</sup> ( CH=N ).  
 $\nu = 1313$  cm<sup>-1</sup> ( CH deformation).  
 $\nu = 785$  cm<sup>-1</sup> ( C-S-C ).

**UV-Vis (DMF)**

- $\lambda = 268$  nm, (A = 2.46).  
 $\lambda = 310$  nm; (A = 2.1).

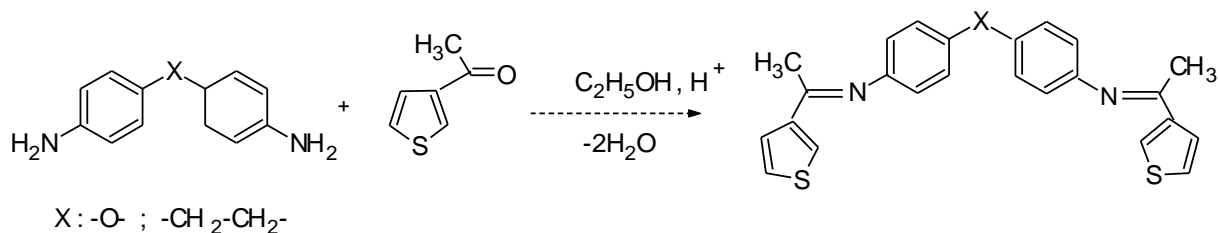
**SM (DMSO)**

Un pic moléculaire m/z = 400 (R.I = 42).

Les différents fragments du ligand L<sub>2</sub>

**I.2. ligands dérivés de 3-acétylthiophène (L<sub>3</sub> et L<sub>4</sub>)**

Pour la synthèse de ces ligands, nous avons choisi la méthode décrite par P. Gili et coll [79]. Elle consiste à mettre en contact une diamine aromatique 4, 4'-diaminodiphényl'éther ou le 4, 4'-diaminodiphényl'éthane avec 3-acétylthiophène en solution, dans l'éthanol à chaud selon le schéma réactionnel suivant :

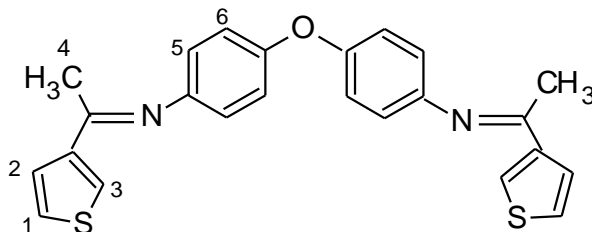
**Mode opératoire**

Cette synthèse s'effectue en s'inspirant d'un mode opératoire décrit pour la préparation d'un ligand ayant deux fonctions amines symétriques [79]. Dans un ballon de 250 ml, on dissout 1 mmole de 4,4'-diamino diphényl'éther (0,20 g) ou 4,4'-diaminodiphényl'éthane (0,212 g) dans 40 ml d'éthanol à chaud, puis on ajoute goutte à goutte 2 mmole (0,126 g) du 3-acétylthiophène dilué dans 10 ml d'éthanol en milieu acide en maintenant la température à 50 ° C. A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est laissé sous agitation magnétique et à reflux pendant 48 heures. Le produit est extrait au dichlorométhane (3 fois 30 ml) puis lavé et séché sur du sulfate de sodium Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et ensuite filtré et évaporé.

La pureté de ces ligands a été vérifiée par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant l'éthanol/ dichlorométhane (1/9, v/v) comme éluant. La caractérisation de ces ligands a été effectuée en utilisant les techniques physico-chimiques d'analyses classiques (l'analyse élémentaire, l'infrarouge, la RMN du proton et l'UV-vis).

**I.2.1. ligand L<sub>3</sub>**

-4,4'-bis [3-acétylthiophène] diphényle diimino éther : C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O (couleur blanche, Rdt : 65 %, Pf = 188° C)

**Analyse élémentaire**

Calculée %	C : 66.12	H: 5.72	N : 6.05
Trouvée %	(66.23)	(4.80)	(6.73)

**RMN -<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) [46]**

- δ = 2,55 ppm (s, 6H(4), CH<sub>3</sub> ).
- δ = 6,6 ppm (d, 4H(6), C-H Ar-H).
- δ = 6,8 ppm (d, 4H(5), C-H Ar-H).
- δ = 7,3 ppm (d, 2H(2), C-H thiophène).
- δ = 7,5 ppm (d, 2H(1), C-H thiophène).
- δ = 8,1 ppm (s, 2H(3), C-H thiophène).

**IR(KBr)**

- ν = 3441 cm<sup>-1</sup> (OH -KBr Hydraté).
- ν = 3130 cm<sup>-1</sup> (C-H aromatique).
- ν = 1673 cm<sup>-1</sup> (C=N).
- ν = 1421 cm<sup>-1</sup> (C-H aliphatique).
- ν = 1220 cm<sup>-1</sup> (C-O ).
- ν = 826 cm<sup>-1</sup> (C-S-C).

**UV-Vis (DMF)**

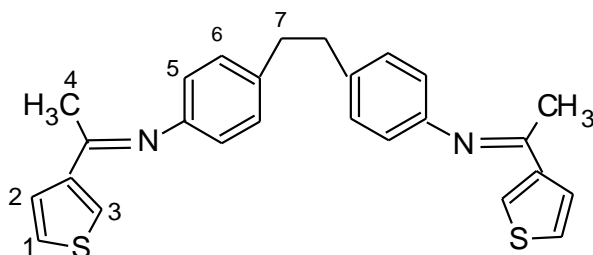
$$\lambda = 330 \text{ nm}, (A = 0,666)$$

**SM (DMSO)**

$$\text{Masse moléculaire} = 416 \text{ g/mol}$$

**I.2.2. ligand L<sub>4</sub>**

-4,4'-bis [3-acétylthiophène] diphenyle diimino éthane : C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (couleur blanche, Rdt : 60 %, Pf = 128° C)

**Analyse élémentaire**

Calculée %	C : 75.16	H : 6.82	N : 6.99
Trouvée %	(72.89)	(5.60)	(6.54)

**RMN –<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)**

- δ = 2,5 ppm (s, 6H(4), CH<sub>3</sub> ).
- δ = 2.8 ppm (s, 4H(7), -CH<sub>2</sub> ).
- δ = 6,7 ppm (dd, 2H(6), C-H Ar-H).
- δ = 7,1 ppm (d, 2H(5), C-H Ar-H).
- δ = 7,6 ppm (d, 2H(2), C-H thiophène).
- δ = 8.1 ppm (s, 2H(3), C-H thiophène).

**IR(KBr)**

- ν = 3300 cm<sup>-1</sup> (OH -KBr Hydraté).
- ν = 2913 cm<sup>-1</sup> (C-H aliphatique).
- ν = 1618 cm<sup>-1</sup> (C=N ).
- ν = 1513 cm<sup>-1</sup> ( C=C).
- ν = 1449 cm<sup>-1</sup> (C-H aliphatique).
- ν = 830 cm<sup>-1</sup> (C-S-C).

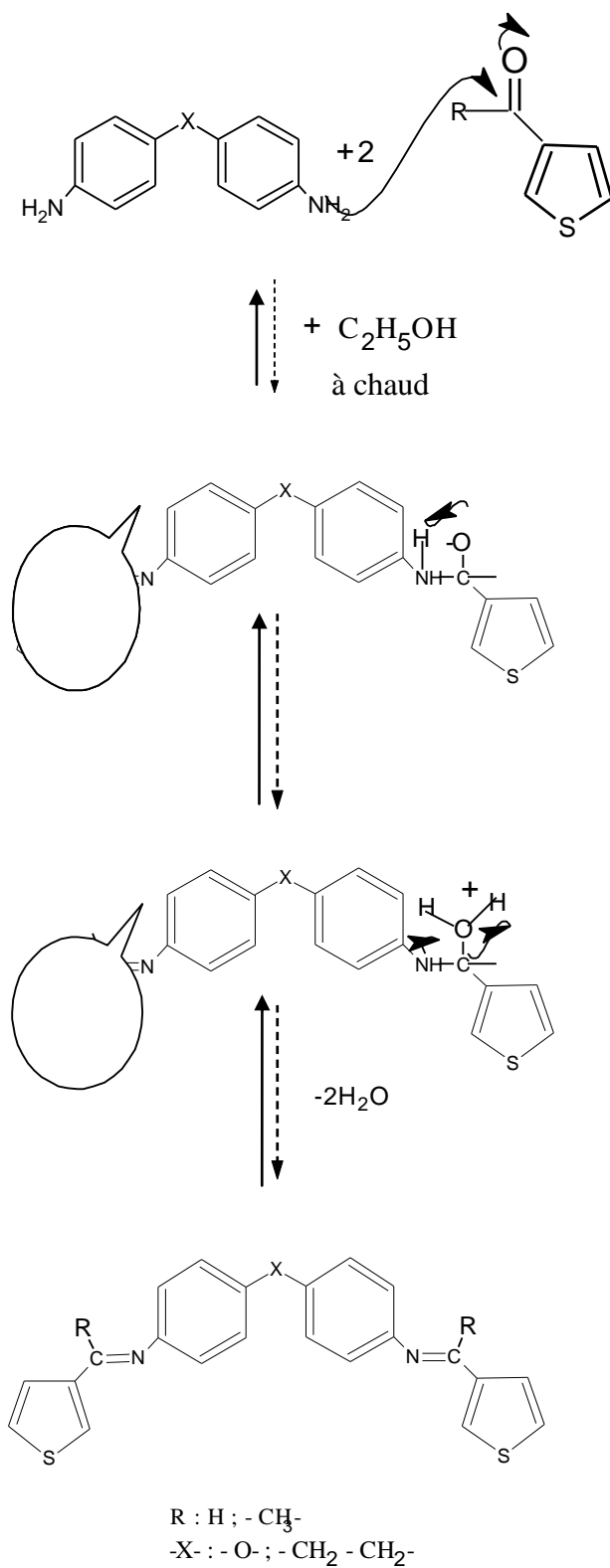
**UV-Vis (DMF)**

$$\lambda = 330 \text{ nm}, (A = 1,364)$$

**SM (DMSO)**

$$\text{Masse moléculaire} = 428 \text{ g/mol}$$



**Mécanisme général de la réaction de condensation entre l'amine et le dérivé carbonyle**

## **II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COMPLEXES DE CUIVRE ET DE COBALT**

### **Méthode générale de synthèse**

Dans cette partie nous présentons la synthèse des complexes mononucléaires de cuivre et de cobalt. La formation de ces complexes à partir de base de Schiff symétriques est assez aisée.

Pour la préparation des complexes, nous avons choisi la méthode décrite dans la littérature par M. Gullotti et ses collaborateurs [80] et D. Haffar et ses collaborateurs[20].

### **Mode opératoire**

Les complexes sont préparés par addition goutte à goutte d'une solution éthanolique de sel métallique  $MX_2 \cdot nH_2O$  (M : Cu(II) , Co(II) ; X :  $NO_3^-$  et  $n = 3$  et 6), à la solution du ligand base de Schiff dans l'éthanol sous agitation magnétique et à reflux. Le rapport stoechiométrique métal / ligand est de 1/1. Le temps de la réaction varie selon le sel métallique utilisé (entre sept et dix heures). Après refroidissement à température ambiante, les complexes sont filtrés, lavés à l'éthanol puis séchés dans un dessiccateur sous vide. La pureté de ces complexes a été vérifiée par chromatographie sur couche mince (CCM). Les complexes formés sont solides sous forme de poudres colorées et stables. Ils se décomposent lors des tests des points de fusion.

Ils sont faiblement solubles dans les solvants organiques comme l'éthanol et le méthanol et totalement insolubles dans l'eau. En revanche ils sont tous solubles dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le diméthylformamide (DMF). L'insolubilité et l'infusibilité de ces complexes peuvent être attribuées à la masse moléculaire élevée de ces complexes.

Comme nous n'avons pas réussi à obtenir des cristaux pour les complexes synthétisés, leurs structures a été établie en utilisant les données obtenues par les techniques spectroscopiques telles que l'étude des spectres infrarouge IR, Ultraviolette-Visible, l'étude des propriétés thermiques et électriques, en particulier leurs structures ont été estimées en s'appuyant sur les données de l'analyse élémentaire.

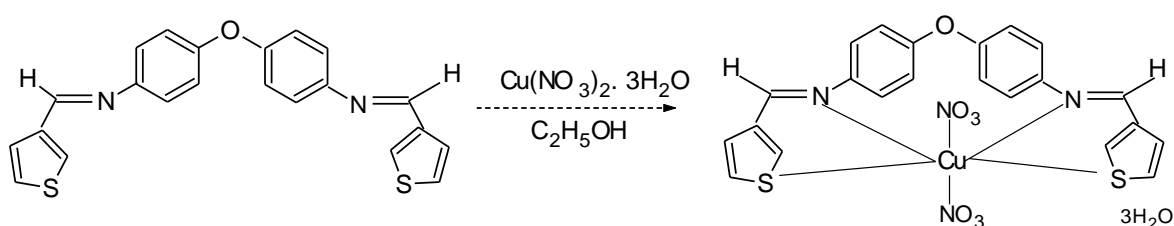
## II.1.Complexes formés à partir du 4,4'-bis [3-carbaxaldéhydethiophène] diphényle diimino éther

### II.1.1. Complexe de cuivre (II)

A 1 mmole (0,388 g) de  $L_1$  dissous dans 20 ml d'éthanol est additionnée goutte à goutte à une solution contenant 1 mmole (0,241 g) de nitrates de cuivre dissoute dans 10 ml d'éthanol. Le mélange est chauffé durant 7 heures à reflux. Après refroidissement, un précipité est récupéré par filtration sur fritté, lavé à l'éthanol [80-82].

$[Cu (L_1)(NO_3)_2].3H_2O$  :  $C_{22}H_{22}N_4S_2O_{10}Cu$  (couleur marron, Rdt : 50 %, Pf >260° C) .

Masse moléculaire 629.5 g/mol .



### Analyse élémentaire

Calculée %	C : 41.85	H: 3.53	N : 7.81
Trouvée %	(41.93)	(3.49)	(8.89)

### IR(KBr)

$\nu = 3460 \text{ cm}^{-1}$	(OH -H <sub>2</sub> O)
$\nu = 3000 \text{ cm}^{-1}$	(C-H aromatique)
$\nu = 1636 \text{ cm}^{-1}$	(CH=N)
$\nu = 1496 \text{ cm}^{-1}$	(C=C)
$\nu = 785 \text{ cm}^{-1}$	(C-S-C)
$\nu = 508 \text{ cm}^{-1}$	(M-N)

### UV-Vis (DMF)

$$\lambda = 298 \text{ nm}, (A = 1.26)$$

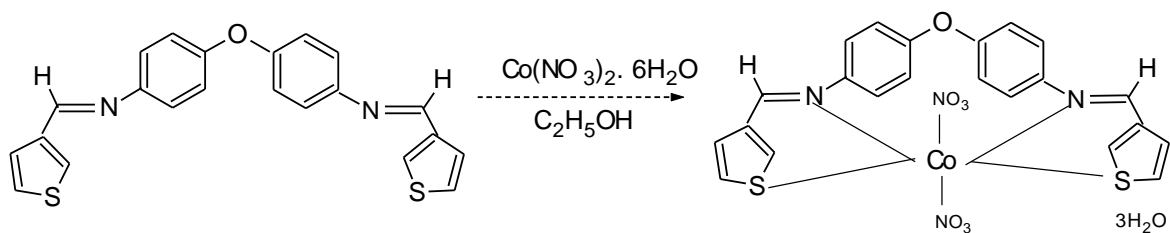
### Conductivité molaire (DMF) [39]

$$\Lambda = 17 \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

**II.1.2 Complexe de cobalt (II)**

La synthèse est similaire à celle réalisée pour le complexe précédent en remplaçant les nitrates de cuivre par celle de cobalt  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

$[\text{Co}(\text{L}_1)(\text{NO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_{10}\text{Co}$  (couleur bleu foncé, Rdt : 40 %, Pf >260 °C).  
Masse moléculaire 625 g/mole.

**Analyse élémentaire**

Calculée %	C : 42.43	H: 3.68	N : 8.02
Trouvée %	(42.24)	(3.52)	(8.96)

**IR(KBr)**

$\nu = 3418 \text{ cm}^{-1}$	(OH- $\text{H}_2\text{O}$ )
$\nu = 3210 \text{ cm}^{-1}$	(C-H aromatique)
$\nu = 1626 \text{ cm}^{-1}$	(CH=N)
$\nu = 1498 \text{ cm}^{-1}$	(C=C)
$\nu = 792 \text{ cm}^{-1}$	(C-S-C)
$\nu = 630 \text{ cm}^{-1}$	(M-N)

**UV-Vis (DMF)**

$\lambda = 302 \text{ nm}$ , (A = 2.80)
$\lambda = 670 \text{ nm}$ , (A = 0.127)

**Conductivité molaire (DMF)**

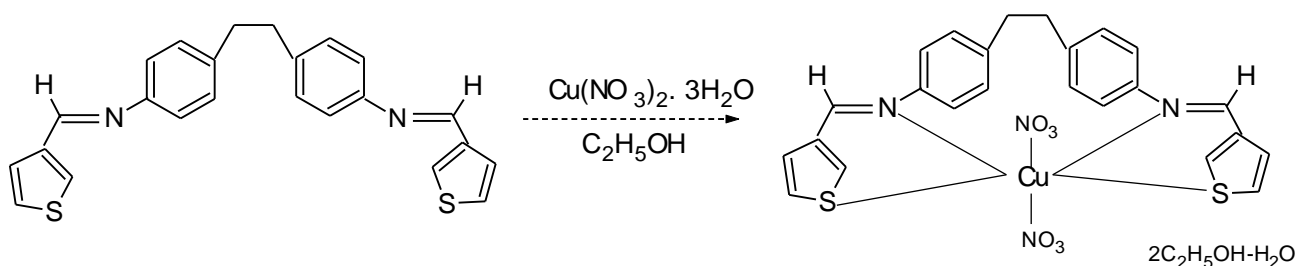
$$\Lambda = 18 \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}.$$

## II.2.Complexes formés à partir du 4,4'-bis [3-carbaxaldéhydethiophène] diphényle diimino éthane

Ces composés ont été synthétisés de manière analogue au précédent, en remplaçant le ligands  $L_1$  par  $L_2$  [80-82], par action d'une solution de nitrates de cuivre ou de cobalt dans l'éthanol à reflux sur le 4,4'-bis [3-carbaxaldéhydethiophène] diphényle diimino éthane (1/1).

### II.2.1. Complexe de cuivre (II)

$[\text{Cu} (\text{L}_2)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})].2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_9\text{Cu}$  (couleur marron, Rdt : 60 %, Pf  $>260^\circ \text{C}$ ). Masse moléculaire 697.5 g/mole.



### Analyse élémentaire

Calculée %	C : 48.32	H: 4.52	N : 7.51
Trouvée %	(48.17)	(4.87)	(8.02)

### IR(KBr)

$\nu = 3452 \text{ cm}^{-1}$	(OH- $\text{H}_2\text{O}$ )
$\nu = 3130 \text{ cm}^{-1}$	(C-H aromatique)
$\nu = 2900 \text{ cm}^{-1}$	(C-H aliphatique)
$\nu = 1628 \text{ cm}^{-1}$	(CH=N)
$\nu = 1514 \text{ cm}^{-1}$	(C=C)
$\nu = 694 \text{ cm}^{-1}$	(C-S-C)
$\nu = 532 \text{ cm}^{-1}$	(M-N)

### UV-Vis (DMF)

$$\lambda = 310 \text{ nm}, (A = 1.27)$$

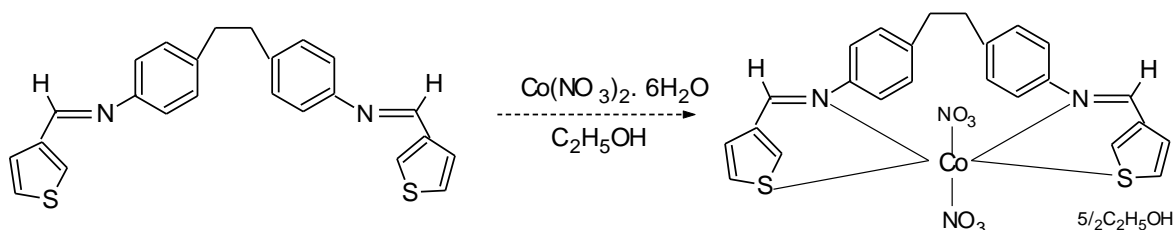
### Conductivité molaire (DMF)

$$\Lambda = 8 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$$

**II.2.3. Complexe de cobalt (II)**

**[Co (L<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].5/2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH** : C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8.5</sub>Co (couleur bleu, Rdt : 45 %, Pf >260° C)

Masse moléculaire 698 g/mol

**Analyse élémentaire**

Calculée %	C : 51.12	H: 7.71	N : 7.82
Trouvée %	(51.57)	(5.01)	(8.02)

**IR(KBr)**

$\nu = 3416 \text{ cm}^{-1}$	(OH -traces d'eau)
$\nu = 3128 \text{ cm}^{-1}$	(C-H aromatique)
$\nu = 2924 \text{ cm}^{-1}$	(C-H aliphatique)
$\nu = 1613 \text{ cm}^{-1}$	(CH=N)
$\nu = 1513 \text{ cm}^{-1}$	(-C=C)
$\nu = 870 \text{ cm}^{-1}$	( C-S-C)
$\nu = 630 \text{ cm}^{-1}$	(M-N)

**UV-Vis (DMF)**

$\lambda = 310 \text{ nm}$ , (A = 2.08)

$\lambda = 676 \text{ nm}$ , (A = 0.127)

**Conductivité molaire (DMF)**

$\Lambda = 35 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

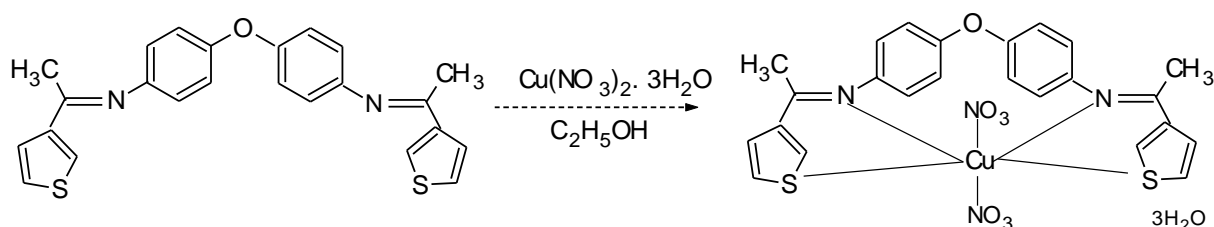
**II.3.Complexes formés à partir du 4,4'-bis [3-acétylthiophène] diphenyle diimino éther**

La synthèse est similaire à celle réalisée pour le complexe précédent en remplaçant le ligands dérivés carboxaldéhyde par les ligands dérivés de 3- acétylthiophène [80-82], par action d'une solution de nitrate de cuivre ou de cobalt dans l'éthanol à reflux sur le 4,4'-bis [3-acétylthiophène] diphenyle diimino éther.

**II.3.1. Complexe de cuivre (II)**

**[Cu (L<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]** : C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>10</sub>Cu (couleur marron, Rdt : 60 %, P<sub>f</sub> >260° C)

Masse moléculaire 657.5 g/mole

**Analyse élémentaire**

Calculée %	C : 43.06	H: 3.25	N : 7.81
Trouvée %	(43.80)	(3.95)	(8.51)

**IR(KBr)**

$\nu = 3227 \text{ cm}^{-1}$	(OH- H <sub>2</sub> O)
$\nu = 3110 \text{ cm}^{-1}$	(C-H aromatique)
$\nu = 1646 \text{ cm}^{-1}$	(CH=N)
$\nu = 1500 \text{ cm}^{-1}$	(C=C)
$\nu = 834 \text{ cm}^{-1}$	(C-S-C)
$\nu = 508 \text{ cm}^{-1}$	(M-N)

**UV-Vis (DMF)**

$$\lambda = 512 \text{ nm}, (A = 0.73)$$

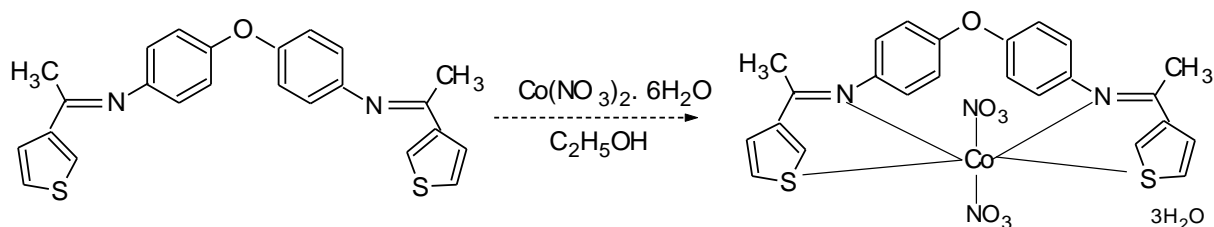
**Conductivité molaire (DMF)**

$$\Lambda = 14 \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

**II.3.2.Complexe de cobalt (II)**

**[Co(L<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]** : C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>10</sub>Co (couleur bleu, Rdt : 45 %, Pf >260° C)

Masse moléculaire 653 g/mol.

**Analyse élémentaire**

Calculée %	C : 43.93	H: 3.28	N : 8.31
Trouvée %	(44.10)	(3.98)	(8.57)

**IR(KBr)**

$\nu = 3422 \text{ cm}^{-1}$	(OH-H <sub>2</sub> O)
$\nu = 3210 \text{ cm}^{-1}$	(C-H aromatique)
$\nu = 1617 \text{ cm}^{-1}$	(CH=N)
$\nu = 1499 \text{ cm}^{-1}$	(C=C)
$\nu = 831 \text{ cm}^{-1}$	(C-S-C)
$\nu = 527 \text{ cm}^{-1}$	(M-N)

**UV-Vis (DMF)**

$$\lambda = 312 \text{ nm, (A = 2.33)}$$

$$\lambda = 692 \text{ nm, (A = 0.09)}$$

**Conductivité molaire (DMF)**

$$\Lambda = 36 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$



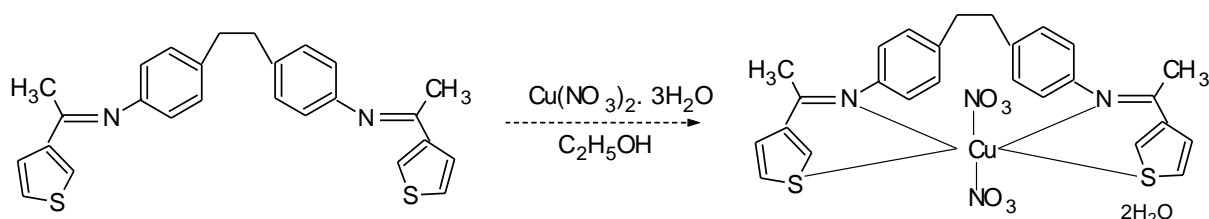
**II.4. Complexes formés à partir du 4,4'-bis [3-acétylthiophène] diphényle diimino éthane.**

Les complexes ont été synthétisés selon la méthode décrite dans la littérature [80-82] par action d'une solution de nitrate de cuivre ou de cobalt dans l'éthanol à reflux sur le 4,4'-bis [3-acétylthiophène] diphényle diimino éthane.

**II.4.1. Complexe de Cuivre (II)**

**[Cu (L<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] :** C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Cu (couleur marron, Rdt : 60 %, Pf >260° C)

Masse moléculaire 651.5 g/mol.

**Analyse élémentaire**

Calculée %	C : 48.13	H : 3.77	N : 7.33
Trouvée %	(47.88)	(4.29)	(8.50)

**IR(KBr)**

$\nu = 3301 \text{ cm}^{-1}$	(OH- H <sub>2</sub> O)
$\nu = 3228 \text{ cm}^{-1}$	(C-H aromatique)
$\nu = 1566 \text{ cm}^{-1}$	(CH=N)
$\nu = 1511 \text{ cm}^{-1}$	(C=C)
$\nu = 828 \text{ cm}^{-1}$	(C-S-C)
$\nu = 542 \text{ cm}^{-1}$	(M-N)

**UV-Vis (DMF)**

$$\lambda = 502 \text{ nm}, (A = 0.45)$$

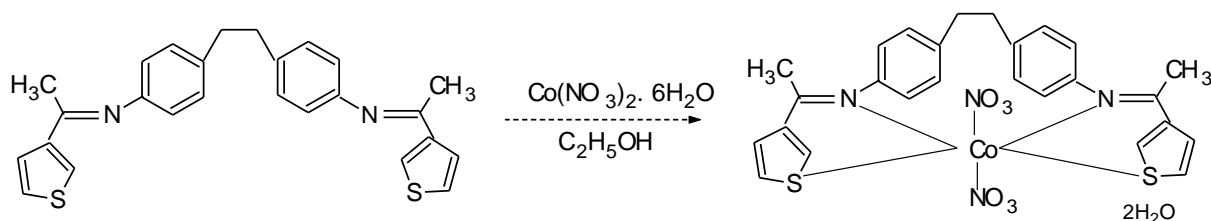
**Conductivité molaire (DMF)**

$$\Lambda = 6 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

**II.4.2. Complexe de cobalt (II)**

**[Co(L<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> : C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Co** (couleur bleu, Rdt : 40 %, Pf >260° C)

Masse moléculaire 647 g/mol.

**Analyse élémentaire**

Calculée %	C : 49.19	H: 4.61	N : 7.61
Trouvée %	(48.22)	(4.32)	(8.65)

**IR(KBr)**

$\nu = 3415 \text{ cm}^{-1}$	(OH -H <sub>2</sub> O)
$\nu = 3228 \text{ cm}^{-1}$	(C-H aromatique)
$\nu = 1617 \text{ cm}^{-1}$	(CH=N)
$\nu = 1514 \text{ cm}^{-1}$	(C=C)
$\nu = 833 \text{ cm}^{-1}$	(C-S-C)
$\nu = 543 \text{ cm}^{-1}$	(M-N)

**UV-Vis (DMF)**

$$\lambda = 304 \text{ nm, (A = 1.82)}$$

$$\lambda = 340 \text{ nm, (A = 1.18)}$$

$$\lambda = 672 \text{ nm, (A = 0.071)}$$

**Conductivité molaire (DMF)**

$$\Lambda = 33 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

### **III. DISCUSSION DES RESULTATS SPECTROSCOPIQUES DES LIGANDS ET LEURS COMPLEXES**

#### **III.1. Spectroscopie infra Rouge**

Les résultats de l'analyse par infrarouge des ligands et de leurs complexes de cuivre et de cobalt enregistrés dans le domaine de  $4000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  sont reportées dans le tableau III. 3 donné ci-après. Nous remarquons que les spectres infrarouge des ligands se caractérisent par la disparition de la bande amine des substrats de départ (amine) et l'apparition d'une nouvelle bande entre  $1614$  et  $1673\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la fonction principale imine formée. Après complexation, la bande intense situé à  $1614 - 1618\text{ cm}^{-1}$  assignée à la fonction imine  $\nu_{\text{CH=N}}$  subit un déplacement hypsochrome d'une valeur comprise entre  $8-18\text{ cm}^{-1}$  dans le cas des complexes du ligand  $L_1$  et  $L_2$  dérivé de 3- carbaxaldéhyde thiophène  $\nu_{\text{CH=N}}$ ( $L_1_{1618}$ ,  $L_2_{1614}$ ,  $\text{Cu}L_1_{1636}$ ,  $\text{Cu}L_2_{1628}$ ) et un déplacement bathochrome de  $20$  à  $50\text{ cm}^{-1}$  pour les ligands  $L_3$  et  $L_4$  dérivé de 3-acétylthiophène  $\nu_{\text{CH=N}}$ ( $L_3_{1637}$ ,  $L_4_{1618}$ ,  $\text{Cu}L_3_{1646}$ ,  $\text{Cu}L_4_{1666}$ ), à cause de la coordination des cations métalliques avec la fonction imine. La bande large observée vers  $3400\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la vibration d'élongation du groupement hydroxyde OH, due à la présence des traces d'eau et d'éthanol de coordination dans la molécule [83-86]. Ce comportement est dû à la conjugaison assurée par la présence du centre métallique qui joue le rôle d'un pont entre les deux noyaux aromatiques. En revanche, la bande assignée au groupement C-O reste inchangée dans le spectre des complexes avec le ligand portant le pont d'oxygène. La bande d'absorption observée vers  $3000-3100\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la vibration des  $\nu_{\text{C-H}}$  aromatiques. Les bandes relatives aux nitrates ( $\text{NO}_3$ ) sont aussi observées vers  $1250\text{ cm}^{-1}$ [87]. Cependant, la bande observée à  $834\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la fonction C-S-C subit aussi un léger déplacement après complexation [88]. Ces données montrent clairement l'implication des sites donneurs de ligands à savoir l'azote de la fonction imine et le soufre du groupement thiophène dans la coordination de l'ion métallique [46, 47]. Ceci est confirmé par l'apparition des bandes de faible intensité entre  $400$  et  $600\text{ cm}^{-1}$  attribuées aux vibrations de M-N et M-S [89-92].

### **III.2. Spectroscopie UV-vis**

Les spectres d'absorption UV-Vis des ligands bases de Schiff enregistrés dans le domaine (200-800) nm en milieu DMF, présentent deux bandes d'absorption, l'une à 286 nm et l'autre vers 330 nm, caractéristiques aux transitions électroniques  $\pi-\pi^*$  du cycle aromatique et  $n-\pi^*$  de la fonction imine respectivement [93]. Néanmoins, après complexation de légères modifications de l'allure des spectres des complexes ont été constatées avec l'apparition d'une bande d'absorption faible entre 550 et 600 nm. Cette dernière est caractéristique des transitions d-d qui donnent un arrangement octaédrique autour de l'ion métallique de  $\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}$  [94, 95], dont les sites axiaux sont occupés par l'ion nitrate provenant du sel métallique. Ce qu'on peut dire à partir de ces résultats c'est que lorsqu'on passe du ligand au complexe, il y a un déplacement des bandes vers des énergies plus faibles ce phénomène est attribué, en fait, à la conjugaison qui apparaît après la complexation de l'ion central qui joue le rôle d'un pont assurant la jonction de la conjugaison entre les deux noyaux aromatiques. Toutes les structures des complexes  $[\text{M}(\text{L})(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$ ) obtenues à partir des ligands  $\text{L}_n$  ont une géométrie moléculaire pseudo octaédrique [12, 24, 27].

### **III. 3. Spectroscopie RMN- $^1\text{H}$**

Pour confirmer la structure des ligands synthétisés, nous avons mis en œuvre la résonance magnétique du proton (RMN- $^1\text{H}$ ). Les spectres des quatre ligands obtenus dans le chloroforme deutéré, les deux ligands  $\text{L}_1$  et  $\text{L}_2$  dérivés de carbaxaldéhyde thiophène sont caractérisés par les déplacements chimiques observés vers 8.5 ppm désigné pour le proton du groupement imine (azométhine)  $\delta(\text{CH}=\text{N})$  représentés par H(4), alors que le multiplet à 7.3-8.05 ppm est typique du proton du groupement thiophène  $\delta(\text{C}-\text{H})$ , H(1), H(2) et H(3). Les protons aromatiques  $\delta(\text{Ar}-\text{C}-\text{H})$ , H(5) et H(6) des ligands apparaissent sous forme de doublets di-doublés vers 6.60-7.30 ppm [96]. Par contre, les deux groupements aliphatiques de groupement méthyle  $\delta(\text{CH}_3)$ , H(7) et éthylique  $\delta(\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$  H(4) sont observés respectivement vers 2.55 ppm et 2.9 -3.3 ppm [46].

Tableau 3 : Caractéristiques des bandes d'absorption des ligands et de leurs complexes

Composés	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{CH=N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\delta(\text{C-S-C})$	$\nu(\text{M-N})$
L <sub>1</sub>	-	1618 m	1498 m	784 w	-
L <sub>2</sub>	-	1614 m	1413 m	785 w	-
CoL <sub>1</sub>	3424s	1626 m	1498 m	792 w	630 w
CuL <sub>1</sub>	3460 s	1636 m	1496 m	785 w	508 w
CoL <sub>2</sub>	3416 s	1613 m	1513 m	870 w	630 w
CuL <sub>2</sub>	3452 s	1628 m	1514 m	694 w	532 w
L <sub>3</sub>	-	1673 m	1515 m	826 w	-
L <sub>4</sub>	-	1618 m	1513 m	830 w	-
CoL <sub>3</sub>	3424 s	1617 m	1499 m	831 w	527 w
CuL <sub>3</sub>	3411 s	1646 m	1500 m	834 w	508 w
CoL <sub>4</sub>	3420 s	1617 m	1514 m	833 w	543 w
CuL <sub>4</sub>	3452 s	1566 m	1511 m	828 w	542 w

Tableau 4 : Déplacements chimiques enregistrés dans le CDCl<sub>3</sub> des ligands bases de Schiff.

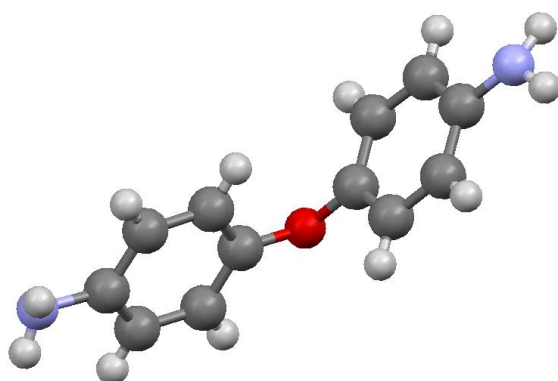
ligands	$\delta\text{C-H}_{\text{alif}}$	$\delta\text{C-H}_{\text{arom}}$	$\delta\text{CH}_3$	$\delta\text{C-H}_{\text{thiophène}}$	$\delta\text{CH=N}$
L <sub>1</sub>	-	7.0 -7.20 (m, 8H)	-	7.4-7.80 ( 6H)	8,50 (s, 2H)
L <sub>2</sub>	2.90 (s, 4H)	7.10-7.20 (m, 8H)	-	7.40-7.80 ( 6H)	8,50 (s, 2H)
L <sub>3</sub>	-	6.60-6.70 (m, 8H)	2.55 (s, 6H)	8.10.-7.30 ( 6H)	-
L <sub>4</sub>	2.8 (s, 4H)	6.10-7.30 (m, 8H)	2.50 (s, 6H)	8.1-7.60 ( 6H)	-

#### IV. CARACTERISATION RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

##### VI.1.Composé 4-4' diamino diphenyl éther

Une étude cristallographique par diffraction RX à été effectuée pour le produit diaminé et le ligand base de Schiff.

La figure 1, montre une vue perspective de ce composé



*l'éther*

La molécule est symétrique et sa structure cristallographique est résolue dans une maille orthorhombique

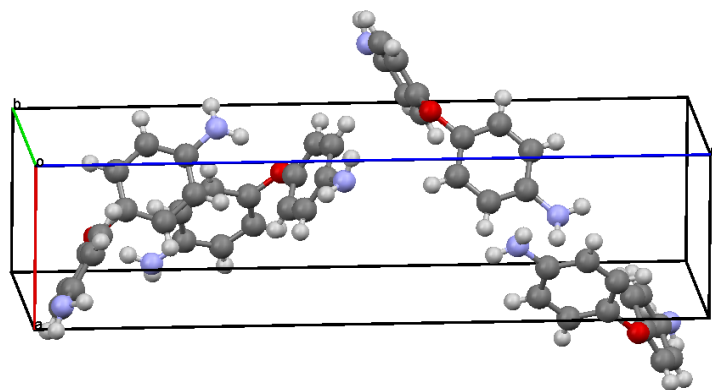


Figure 2 : Vue en projection de la molécule diaminodiphenyléther

Les distance interatomiques et les angles sont rassemblés dans le tableau 5.

**Tableau 5 :** Données cristallographiques, mesures des intensités et paramètres de l'affinement structural pour la molécule diaminodiphenyléther.

<u>C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>0</sub></u>	-
<u>M<sub>r</sub> = 200.24</u>	<u>D<sub>x</sub> = 1.311 Mg m<sup>-3</sup></u>
<u>Orthorhombic, P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></u>	Melting point: -
Hall symbol	<u>Mo K<math>\alpha</math> radiation, <math>\lambda = 0.71069</math> Å</u>
<u>a = 5.731 (5) Å</u>	Cell parameters from <u>1251</u> reflections
<u>b = 7.741 (5) Å</u>	$\theta = 1.0$ – <u>26.4°</u>
<u>c = 22.876 (5) Å</u>	$\mu = 0.09$ mm <sup>-1</sup>
<u>V = 1014.9 (11) Å<sup>3</sup></u>	<u>T = 293 K</u>
<u>Z = 4</u>	<u>Block, brown</u>
<u>F(000) = 424</u>	<u>0.5 × 0.4 × 0.4 mm</u>

<u>95mm CCD camera on <math>\kappa</math>-goniostat diffractometer</u>	<u>1533 reflections with <math>I &gt; 2\sigma(I)</math></u>
Radiation source: <u>fine-focus sealed tube</u>	<u>R<sub>int</sub> = 0.0000</u>
<u>graphite</u>	$\theta_{\max} = 26.4^\circ$ , $\theta_{\min} = 1.8^\circ$
Detector resolution: <u>9 pixels mm<sup>-1</sup></u>	<u>h = -7 7</u>
<u>CCD scans</u>	<u>k = -9 9</u>
<u>2067 measured reflections</u>	<u>l = -28 28</u>
<u>2067 independent reflections</u>	

**Tableau 6:** Distances interatomiques et angles dans la molécule diaminodiphenyléther

C6—C1—C2	117.7 (2)	C8—C7—N2	121.1 (3)
C6—C1—N1	120.6 (2)	C12—C7—N2	121.1 (3)
C2—C1—N1	121.6 (2)	C7—C8—C9	121.5 (2)
C3—C2—C1	121.5 (2)	C10—C9—C8	119.2 (2)
C2—C3—C4	119.8 (2)	C11—C10—C9	120.4 (2)
C3—C4—C5	119.8 (2)	C11—C10—O1	119.16 (19)
C3—C4—O1	117.0 (2)	C9—C10—O1	120.4 (2)
C5—C4—O1	123.2 (2)	C10—C11—C12	119.8 (2)
C6—C5—C4	119.9 (2)	C11—C12—C7	121.3 (2)
C5—C6—C1	121.3 (2)	C4—O1—C10	117.24 (16)
C8—C7—C12	117.8 (2)		

L'ensemble de ses différentes analyses est en accord avec les structures proposées pour les ligands et leurs complexes. Notons également que ces composés ont été caractérisés par une technique électrochimique qui est la voltampérométrie cyclique en milieu organique et ses résultats seront abordés dans le chapitre quatre.