



Mémoire de fin d'étude

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : (Master)

Filière : Chimie

Option : Chimie Analytique

THEME

SYNTHÈSE DE NOUVEAUX COMPLEXES DES
METAUX DE TRANSITION (Cu^{2+} , Co^{2+} ET Ni^{2+}) D'UN
LIGAND BASE DE SCHIFF

Préparé par : TOUABET Hamza

BOUDAHA Abdelbaki

Soutenu le : 03/07/2018

Devant le jury :

Président : M^{ed}. Redha KHELLADI

Rapporteur : Mme.S.TABTI

Examineur : Mme.A. HAMMA

Université Mohamed El Bachir Elibrahimi – BBA

Université Mohamed El Bachir Elibrahimi – BBA

Université Mohamed El Bachir Elibrahimi – BBA

Année Universitaire 2017-2018



REMERCIEMENTS

Avant tout, louanges et remerciement à **ALLAH**; qui nous comblé de ses bienfaits, en nous accordant-sans mérite de notre part- la chance de recherche la science et le savoir, la santé et la patience durant toutes ces années d'études et pour la réalisation de ce modeste travail que j'espère être utile.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à **Mme TABTI Salima**, pour avoir contribué efficacement à l'élaboration de ce mémoire, avec ses orientations, ses conseils, et sa patience.

Et pour conclure, j'exprime tout mon respect et remerciements à Mesdames et Messieurs les membres de jurys qui me feront l'honneur de juger ce modeste travail.



Dédicaces

A nos parents, source intarissable d'amour et d'inspiration, qui nous ont tant prodigué de la tendresse et qui nous inculqué des valeurs grâce auxquelles nous traçons sereinement notre chemin dans la vie

A nos adorables frères et nos admirables sœurs

A tous nos proches

A tous ceux qui nous aiment

A tous ceux que nous aimons

Nous dédions ce modeste mémoire

TOUABET Hamza

BOUDAHA Abdlabaki

Sommaire

Sommaire

Liste des abréviations	I
Liste figures.....	II
Liste des tableaux	IV
Introduction :.....	1

chapitre I: Les bases de SCHIFF

I - 1 - Généralité :	3
I - 2 - Définition d'une Base de SCHIFF :	3
I-3- Synthèse des bases de Schiff :	4
I - 4 Classification des bases de Schiff:.....	6
I – 5) L'acide déhydroacétique(DHA) :	9
I - 5 - a - Structure de l'acide dehydroacétique :	9
I-6) Application des bases de schiff:	10

Chapitre II : Les complexes de coordination

II-1- Historique :	11
II-2- Définition :	12
II-3) Formation (synthèse) des complexes de coordination :	13
II-4) Généralités sur les métaux :	14
II-4-a) Définition d'un métal de transition :	14
II.4.b) Propriétés des éléments de transition.....	15
II.5) Théorie du champ cristallin :	16
II-5-a) Champ cristallin octaédrique :	17
II-5-b) Champ cristallin tétraédrique :	17
II.6) Application des complexes :	18
II.6.a) Chimie analytique :	18
II.6.b) Photographie :	18
II.6.c) Métallurgie extractive :	18
II.6.d) Purification de l'eau :	18

II.6.d) Mécanismes vitaux :	18
II.6.e) Stockage d'informations :	19

Chapitre III : Partie expérimentale

III-A) Méthodes d'étude :	20
III-A-1) Chromatographie sur couche mince CCM	20
I.A.2) Le Point de fusion :	21
III-A-3) Méthodes spectrophotométriques :	21
III-A-3-a) Spectroscopie d'absorption dans l'UV visible :	21
III-A-3-b) La spectroscopie infrarouge (I.R):	25
III-B-) Partie expérimentale :	27
III-B-1) Réactifs utilisées :	27
III-B-2) Solvants utilisés :	27
II-B-3) Le Matériel Utilisé :	28
III-C) Synthèse et caractérisation des ligands et de leurs complexes :	28
III-C-1) Synthèse de ligand :	28
III-C-2) Synthèse et caractérisation des complexes :	29

Chapitre IV: Résultats et Discussion

IV.A) Caractérisation des produits obtenus	31
IV.A.1) Propriétés physiques et analytiques :	31
IV.A.2) Résultats spectroscopiques :	34
a) Spectroscopie d'absorption infra-rouge	34
b) Spectroscopie d'absorption UV-Vis :	36
B) Conclusion :	38
Conclusion générale.....	39

Liste des abréviations :

- ❖ **DHA** : Acide déhydroacétique
- ❖ **T°f** : Température de fusion.
- ❖ **IR** : infra rouge.
- ❖ **Cu** : cuivre.
- ❖ **Rdt** : Rendement.
- ❖ **EtOH** : éthanol.
- ❖ **MeOH** : Méthanol.
- ❖ **Dichloro-M** : dichloro
Méthane.
- ❖ **M** : masse molaire.
- ❖ **NO₃** : nitrate.
- ❖ **H₂O** : eau.
- ❖ **SO₄** : sulfate.
- ❖ **NO₃** : Nitrate.
- ❖ **UV** : ultra-violette.
- ❖ **p.f** : point de fusion
- ❖ **CCM** : chromatographie sur
couche mince.
- ❖ **Rf** : rapport frontal.

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Fig.I.1: schéma d'une Réaction générale de formation d'une base de Schiff.....	3
Fig.I.2: schéma d'une réaction, addition plus élimination, est une condensation.	4
Fig.I.3: Mécanisme de formation de base de Schiff dans un milieu acide.....	5
Fig.I.4: Complexe de Pd avec une base de Schiff monodentate	6
Fig.I.5: Exemple de base de Schiff bidentate NO donneurs.....	6
Fig.I.6: Base de Schiff tridentate (ONO donneurs)	7
Fig.I.7: Base de Schiff tridentate (NON donneurs)	7
Fig.I.8: Base de Schiff tétradentate (NNNO donneurs)	7
Fig.I.9: Base de Schiff pentadentate (N2O3 donneurs).....	8
Fig.I.10: Base de Schiff pentadentate (N3O donneurs).....	8
Fig.I.11: Exemple d'une base de Schiff hexadentate	8
Fig.I.12: Représentant les différentes structures possibles du DHA.....	9

Chapitre II

Fig.II.1: les complexe bimétallique de Nb et trimétallique de Cr	12
Fig. II.2: Complexes polynucléaires de cuivre	12
Fig. II.3: la liaison coordinative est considérée comme une donation de paires d'électron en provenance de la molécule ligand L (A). On peut aussi la définir comme une mise en commun de ces paires d'é (B).....	13
Fig.II.4: La réaction principale de la formation base de schiff avec le cuivre et le nickel.	13
Fig.II.5: La passerelle des métaux de transition	14
Fig.II.6 : présentation d'un complexe selon Bethe.....	16

<i>Fig.II.6: Représentation des orbitales 3d.....</i>	<i>16</i>
<i>Fig.II.7: Structure de l'hémoglobineet la chlorophylle</i>	<i>19</i>

Chapitre III

<i>Fig.III.1 : Schéma du montage de CCM</i>	<i>20</i>
<i>Fig.III.2 : Le chromatogramme</i>	<i>21</i>
<i>Fig.III.3 : Le spectre électromagnétique</i>	<i>22</i>
<i>Fig.III.4 : Le principe d'UV-Visible</i>	<i>22</i>
<i>Fig.III.5: transition électroniques rencontrées en chimie organique.....</i>	<i>24</i>
<i>Fig.III.6 : Effet sur le coefficient d'absorption.....</i>	<i>25</i>
<i>Fig.III.7 : band d'absorption dans un spectre infrarouge.....</i>	<i>26</i>
<i>Fig.III.8: Schéma réactionnel de la synthèse du Ligand I.....</i>	<i>28</i>
<i>Fig. III.9: Montage expérimentale utilisé pour la synthèse</i>	<i>29</i>
<i>Fig.III.10 : Schéma réactionnel de la synthèse du Complexes.</i>	<i>30</i>

Chapitre IV

<i>Fig.IV.1: Spectre IR du ligand (I)</i>	<i>35</i>
<i>Fig.IV.2: Spectre IR du complexes</i>	<i>36</i>
<i>Fig.IV.3 : Spectre UV-vis .du ligand I.....</i>	<i>38</i>
<i>Fig.IV.4 : Spectre UV-vis .du ligand I et les complexes</i>	<i>38</i>

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.1 : Les données principales des réactifs utilisés dans la synthèse	27
Tableau III.2 : Les données principales des solvat utilisés dans la synthèse	27
Tableau IV.1. Caractéristiques physico-chimiques des complexes	31
Tableau.IV.2: Les structures proposées pour les complexes	33
Tableau.IV.2 : valeur des bandes d'adsorption en cm^{-1} de spectre IR de ligand.....	34
Tableau.IV.3 : valeur des bandes d'adsorption en cm^{-1} des spectres IR des complexes.....	35

Introduction Générale

Introduction :

La découverte des propriétés complexantes de certaines bases de Schiff par **V.P Pfeiffer** en 1931 a confère à ces dernières une importance particulière et sans cesse grandissante ^[1], comme le prouve la multitude des travaux dont elles font l'objet jusqu'au nos jours.

La complexation à l'état solide fait l'objet de la synthèse du complexe à partir du ligand isolé, cette complexation permis d'établir (avec les bases de Schiff) des complexes du type ML, ML₂ et M₂L avec des métaux de la première série de transition, selon la nature du milieu et sa température, ces complexes s'avèrent adopter une géométrie spatiale qui nous permet l'étude de leurs modes de coordination et la mise en exergue de leurs configurations spatiales ^[2-3].

La structure de ces bases de Schiff linéaires ou cycliques s'avère d'autant plus intéressante qu'elle renferme outre l'azométhine, un groupement hydroxyle phénolique, augmentant leur basicité et leur permettant de complexer avec des constantes de stabilité élevées de différentes entités métalliques, allant des métaux de la première série de transition aux métaux lourds tels l'uranyle ou le tungstène.

Le complexe formé possède un certain nombre de caractéristiques : structure, basicité, stabilité. Lorsque le ligand ne comporte qu'un atome donneur d'électron, on a une liaison unique et le complexe est dit monodenté. Le méthylacrylique et la cystéine, par exemple, forment un complexe monodenté, CH₃-Hg-cystéine ^[4].

Très souvent, le ligand comporte deux ou plusieurs groupes fonctionnels donneurs d'électrons, qui, lorsqu'ils sont placés dans une conformation leur permettant d'interagir avec le même élément, l'emprisonnent. L'élément se trouve ainsi pris entre les pinces de la molécule organique. Il est dit chélaté et le ligand s'appelle chélateur. Lorsque l'élément forme avec la molécule chélatrice des cycles de 5 à 6 liaisons, le complexe est généralement très stable ^[4].

Les bases de Schiff sont des composés contenant le groupe azométhine (-HC=N-) et sont produites de la condensation des cétones ou des aldéhydes avec des amines primaires. La formation de la base de Schiff a lieu généralement sous l'effet catalytique d'un acide, d'une base ou avec la chaleur. Les communes bases de Schiff sont des solides cristallins faiblement basiques ^[5,6].

Nous remarquons que la synthèse des bases de Schiff constitue un thème de recherche d'actualité et qui ne cesse d'attirer de nombreuses équipes de recherche à travers le monde, que ce soit sur le plan universitaire ou industriel. Cela peut être associé essentiellement à l'importance et à la diversité des applications de ce type de composé. Les bases de Schiff sont largement utilisées dans le domaine biologique à cause de leur propriétés antibactériennes ; antifongiques; anti-inflammatoires ^[7,8], antiprolifératif et anticancéreuses ^[9,10] en industrie dans la lutte contre la

corrosion. Ils peuvent aussi avoir une vaste application dans le domaine du traitement des eaux à cause de leur grande capacité de complexation des métaux de transition notamment dans la récupération des métaux lourds dans les effluents nocifs industriels ^[5].

Le présent travail réalisé outre l'introduction et la conclusion générale, se divise en deux parties:

La première partie : qui est aussi divisé en deux chapitres : étant la partie théorique est une synthèse bibliographique donnant un aperçu sur les bases de schiff (chapitre I), et leurs complexes de coordination (chapitre II) ainsi qu'un aperçu sur leurs applications.

La deuxième partie : qui est la partie expérimentale quant à lui est consacrée à la description des méthodes suivies pour la synthèse et description sur le mode opératoire (chapitre III), et le 4^{ème} chapitre est consacré à la interprétation des résultats obtenues.

Enfin, nous achèverons ce mémoire par une conclusion générale et les perspectives.

Chapitre I

Les Bases de Schiff

I-3- Synthèse des bases de Schiff :

La formation des bases de Schiff à partir d'un aldéhyde ou une cétone est une réaction qui se déroule comme suit :

L'ensemble de ces réactions, addition plus élimination, est une condensation.

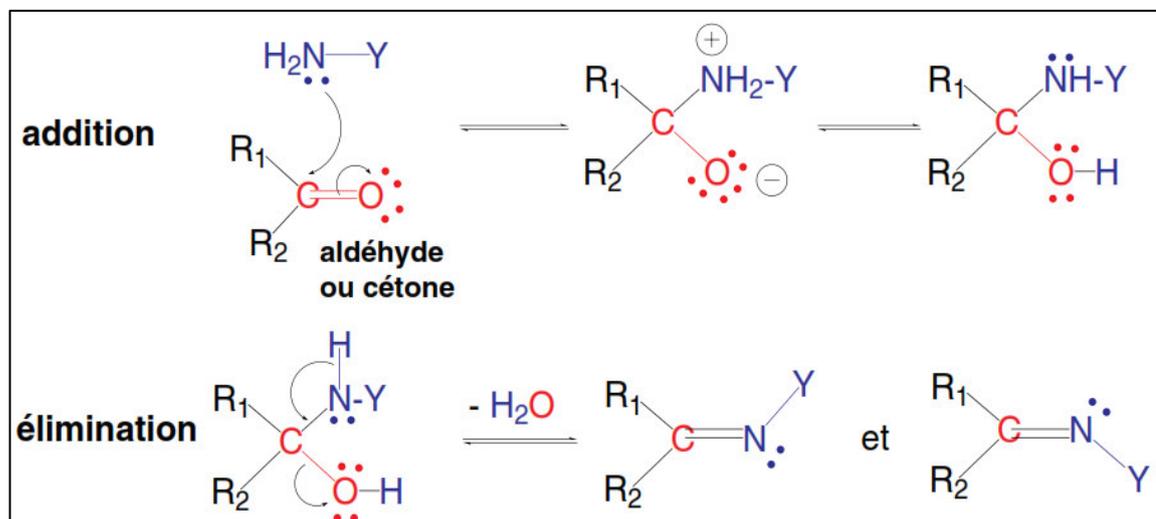


Fig.I.2: schéma d'une réaction, addition plus élimination, est une condensation.

L'addition est d'autant plus facile que le caractère nucléophile des réactifs azotés est élevé. C'est le cas de l'ammoniac NH₃, de la plupart des amines, de l'hydroxylamine N(R₁, R₂)-OH et des hydrazines H₂N-NH₂.

Par contre, l'élimination est dans ce cas plus difficile et la vitesse de la réaction peut être augmentée par un catalyseur acide [16].

En général, la réversibilité de cette réaction impose souvent l'élimination de l'eau du milieu réactionnel afin de déplacer l'équilibre vers la droite ou vers la formation de la base de Schiff. Ceci est réalisable par l'emploi d'un montage couramment appelé « Dean-Stark ».

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

La réaction peut adopter le chemin inverse conduisant à la formation des produits de départ.

Enfin, lorsque le groupe hydroxyle se trouve éliminé, la fonction imine C=N est aussitôt formée et la base de Schiff est alors obtenue. Il est à noter que beaucoup de facteurs peuvent affecter le cours de cette réaction de condensation, par exemple le pH de solution, l'effet stérique ainsi que les effets électroniques.

En outre, dans un milieu fortement basique, la réaction est empêchée à cause de l'absence de protons dans le milieu réactionnel qui provoquent l'attaque de l'hydroxyle du carbinolamine conduisant à la formation de la base de Schiff et l'eau [17].

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

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

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

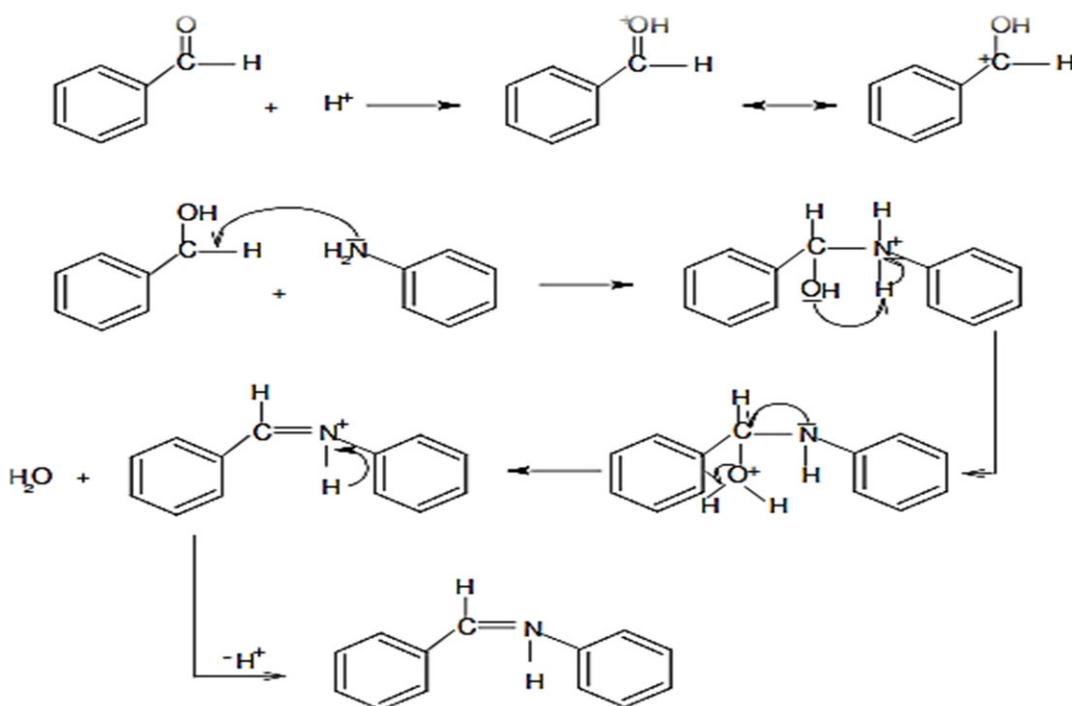


Fig.1.3: Mécanisme de formation de base de Schiff dans un milieu acide [18].

I - 4 Classification des bases de Schiff:

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

a- monodentate :

C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison.

Signalons toutefois que dans ce type de ligands, la présence d'un seul atome d'azote (N) comme donneur d'électron ne peut stabiliser le complexe [19], bien que Kuzmina et coll [20] aient pu former, avec les ligands illustrés en (Figure-4), un complexe de palladium stabilisé par 1'interaction : Pd... H.

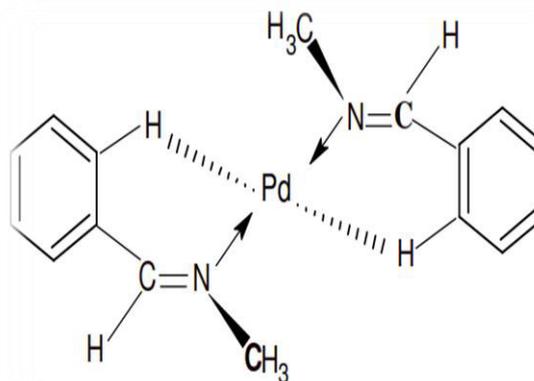


Fig.I.4: Complexe de Pd avec une base de Schiff monodentate.

b- bidentate :

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

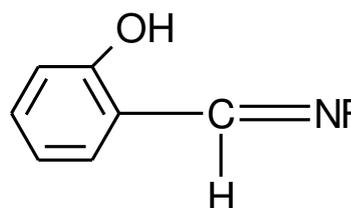


Fig.I.5: Exemple de base de Schiff bidentate NO donneurs [21].

c- tridentate :

L'utilisation des ligands tridentates dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs qui profitent de l'effet chélate [22].

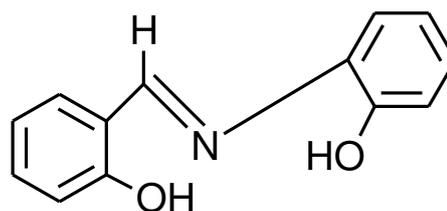


Fig.I.6: Base de Schiff tridentate (ONO donneurs) [23].

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

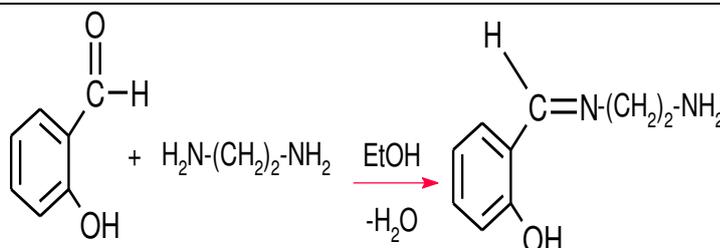


Fig.I.7: Base de Schiff tridentate (NON donneurs) [24].

d- tétradentate :

Les bases de Schiff tétradentates sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à coordiner les ions métalliques, et les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisé par leur structures relatives. Un grand nombre de ces bases de Schiff dérive de l'acétophénone, de salicylaldéhyde ou autres composés apparentés

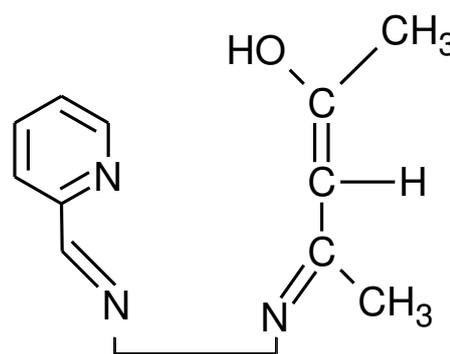
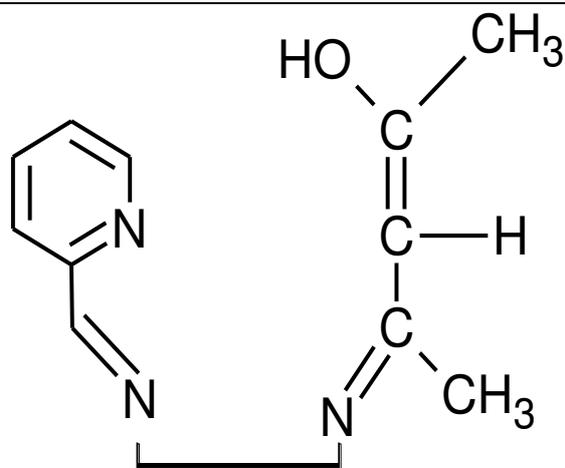
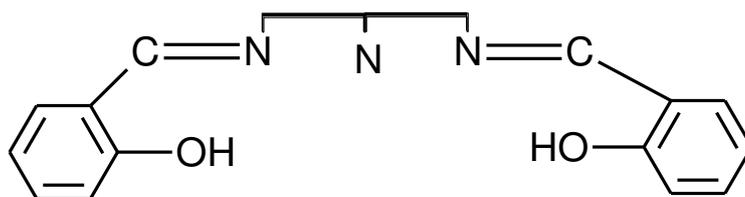
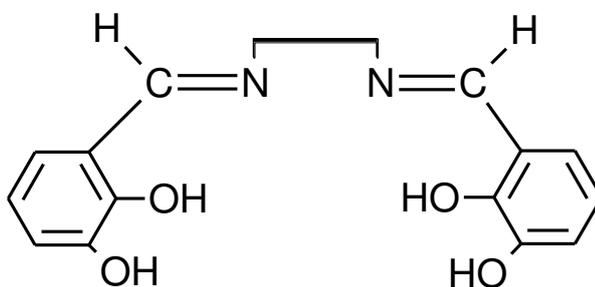


Fig.I.8: Base de Schiff tétradentate (NNNO donneurs) [25].

e- pentadentate :*Type NN000 donneurs (N_2O_3) :**Fig.I.9:** Base de Schiff pentadentate (N_2O_3 donneurs) [26].

* Type N3O2 donneurs :

**Fig.I.10:** Base de Schiff pentadentate (N_3O_2 donneurs) [27].**f- hexadentate :****Fig.I.11:** Exemple d'une base de Schiff hexadentate [28, 29]

I – 5) L'acide déhydroacétique (DHA) :

L'acide déhydroacétique ou le DHA et ses homologues hétérocycliques contenant le 4-hydroxy-2-pyrone, sont des composés souvent étudiés, cela est dû au fait que leurs utilisations en synthèse organique, et leurs propriétés complexantes intéressantes, en plus des études ont montré que ces composés et leurs complexes ont des propriétés biologiques intéressantes, notamment leur activité croissante vis-à-vis des infections fongiques, bactérienne ajouté à cela leurs propriétés [30] catalytiques.

Cela a motivé notre étude pour la synthèse et la caractérisation structurale des demi-unités en s'orientant sur la synthèse des complexes géométriquement non symétriques en utilisant comme point de départ l'acide dehydroacétique.

I - 5 - a - Structure de l'acide dehydroacétique :

La structure (1) ou 3-acétyl-6-méthyl-2,4-dione-5-dihydropyrane a été suggérée depuis longtemps par FEIST [31]. On observe la position privilégiée de l'hydrogène en position 3 qui est entre trois groupements carbonyles permet envisager trois énolisations possibles : 1a, 1b, 1c, les protons des hydroxydes peuvent alors s'ioniser et donner Composé un caractère acide, d'où son nom courant.

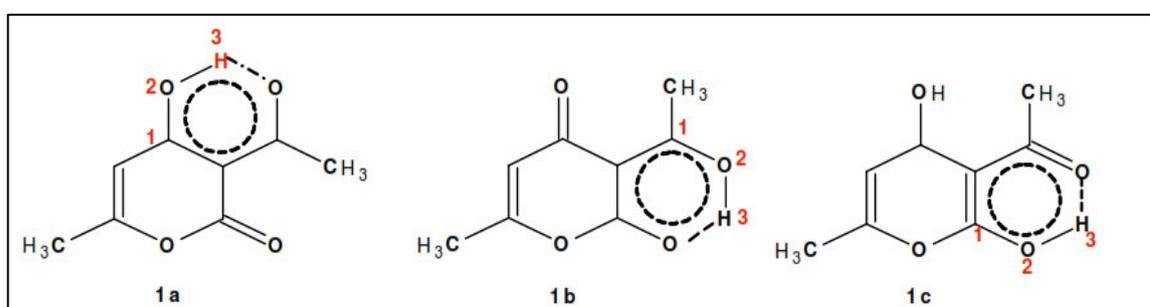
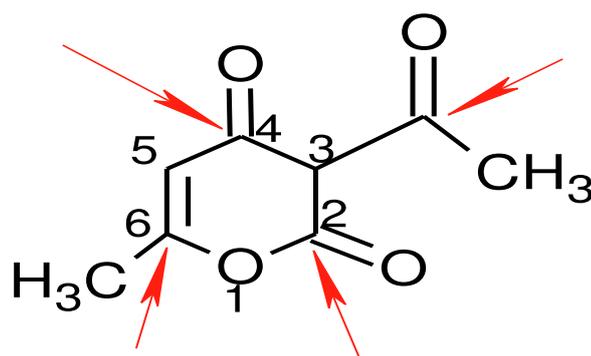


Fig.1.12: Représentant les différentes structures possibles du DHA.

La forme 1a montre bien la position privilégiée de l'hydrogène en position 3, dont l'énolisation avec les trois carbonyles voisins, conduit théoriquement aux trois autres formes. L'existence de ces structures qui se convertissent l'une dans l'autre et qui ne diffèrent que par la position d'un hydrogène et la répartition électronique, illustre bien le phénomène connu sous le nom de prototropie.

La structure prédominante a été possible grâce aux résultats spectroscopiques réalisés en RMN, IR, et UV-Visible. En effet, celles-ci ont prouvé sans ambiguïté que l'acide dehydroacétique possède la structure d'une 3-acétyl-4-Hydroxy-6méthyl-2-pyrone(1). Cette dernière structure, présente plusieurs sites d'attaque nucléophile:



Le carbonyle du groupement acétyle de la chaîne latérale en position 3 ; le carbone qui porte la double liaison en position 6 ; le carbonyle de la fonction lactone situé en position 2 et enfin le carbone du groupement carbonyle en position 4. [32 ; 35]

I -6) Application des bases de schiff:

La chimie des métaux a trouvé un grand nombre d'applications, grâce à l'immense potentiel des propriétés physico-chimiques des métaux de transition qui offre par conséquent une multitude d'applications. Les propriétés de ces complexes varient en fonction du centre métallique et du ligand utilisé. Notons que ces deux éléments (ligand, métal) peuvent être diversifiés à volonté afin d'obtenir les caractéristiques désirées. Au cours de ces dernières années, l'importance des complexes métalliques s'est accrue dans plusieurs directions comme.

La synthèse organique, la catalyse, les médicaments (accumulation du cuivre dans le foie, le cerveau et les reins ou certaines formes de cancer), activités biologique (activité antifongique, antibactérienne). [37]

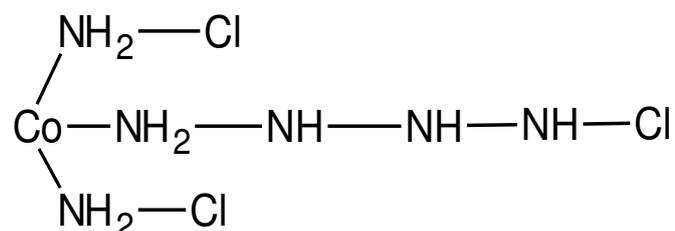
- ✓ L'activité biologique (activité antifongique, antibactérienne).
- ✓ Dans le domaine d'optimisation le taux de décharge des batteries ainsi leur capacité
- ✓ Dans le domaine de la chimie analytique (titrage, précipitation et séparation des métaux).
- ✓ l'oxydation catalytique des hydrocarbures qui sont diversifiés suivant la nature de fonction chimique des composés organiques, tel que l'oxydation des alcools, carboxylation des halogénures, oxydation des amines primaire, le phénol et les hydrocarbures [38].

Chapitre II

Les Complexes de Coordination

II-1- Historique :

Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913), un chimiste alsacien qui a passé une grande partie de sa vie à Zürich, est considéré comme le fondateur de la chimie de coordination. A la fin du 19^{ème} siècle, on se posait beaucoup de questions sur les composés des métaux de transitions, que l'on savait analyser. Par exemple, les solutions de chlorure de cobalt dans l'ammoniaque, à partir desquelles on isolait des produits correspondant à une analyse élémentaire $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Des formules telles que celle-ci furent proposées, par analogie avec la chimie organique.



C'est en 1893 que Werner eut l'inspiration que le nombre de groupement fixés sur l'ion métallique n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation, D'où les trois postulats qu'il proposa :

- 1) Les métaux possèdent deux types de valence, la valence primaire (**nombre d'oxydation**) qui correspond à la formation de l'ion et une valence secondaire **nombre de coordination**, qui correspond au nombre de groupements fixés sur l'ion métallique.
- 2) La valence primaire est satisfaite par des ions. Dans l'exemple ci-dessus, trois ions chlorures Cl^- .
- 3) La valence secondaire est satisfaite par des ions (positifs ou, le plus souvent, négatifs) ou par des molécules. Dans l'exemple ci-dessus : les 6 molécules d'ammoniac.

On écrira donc la formule du complexe : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$. Le cation $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ est l'entité complexe, raison pour laquelle on l'écrit entre parenthèses carrées.

- 4) Les valences secondaires sont dirigées vers des positions fixes de l'espace autour de l'atome central.

Le polyèdre dont les sommets sont constitués par les atomes directement liés à l'ion métallique s'appelle le polyèdre de coordination. [39]

II-2- Définition :

Un complexe est un édifice polyatomique qui est constitué d'un cation métallique central, entouré d'un ion ou de molécule(s) associés à l'atome central par des liaisons chimiques. Nous utilisons aussi le terme composé de coordination pour caractériser les complexes. Certains complexes constitués de plusieurs centres métalliques. [40]

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions ou d'atomes centraux qu'ils comportent. La coordination du ligand à un seul ion métallique conduit à un complexe monométallique (on dit aussi mononucléaire).

Lorsque les ligands coordonnent deux ou plusieurs ions métalliques on les désigne par les termes bimétalliques (binucléaire), trimétallique (trinucléaire), polymétallique (polynucléaire) [41].

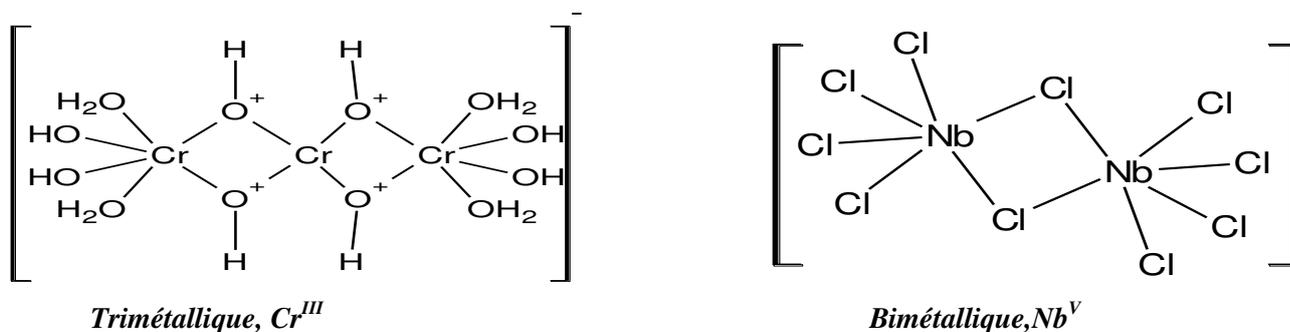


Fig.II.1: les complexe bimétallique de Nb et trimétallique de Cr.

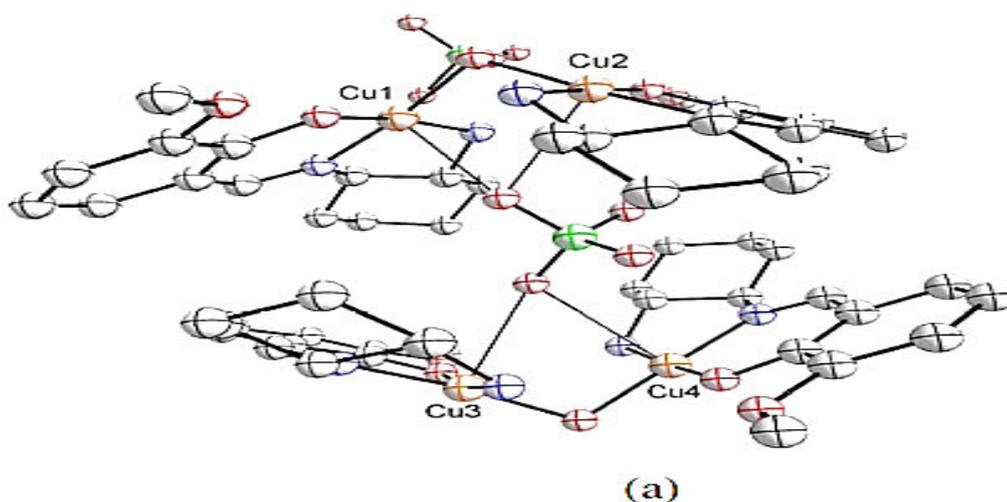


Fig. II.2: Complexes polynucléaires de cuivre [42].

II-3) Formation (synthèse) des complexes de coordination :

Une autre caractéristique des métaux de transition est la facilité de former des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons, les **ligands**. Ceux-ci s'unissent aux métaux de transition par un type de liaison particulière, dite de coordination (ou liaison dative), nettement plus faible que la liaison de covalence [43].

La liaison de coordination est une mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons, en provenance de la couche 2S du ligand, avec des orbitaux vides du métal.

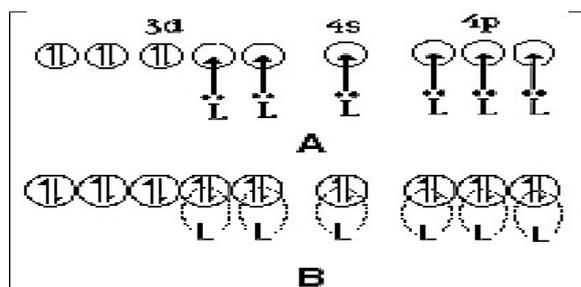


Figure II.3: la liaison coordinat ive est considérée comme une donation de paires d'électron en provenance de la molécule ligand L (A). On peut aussi la définir comme une mise en commun de ces paires d'é (B).

Exemple du complexe base de schiff avec Cu et Ni :

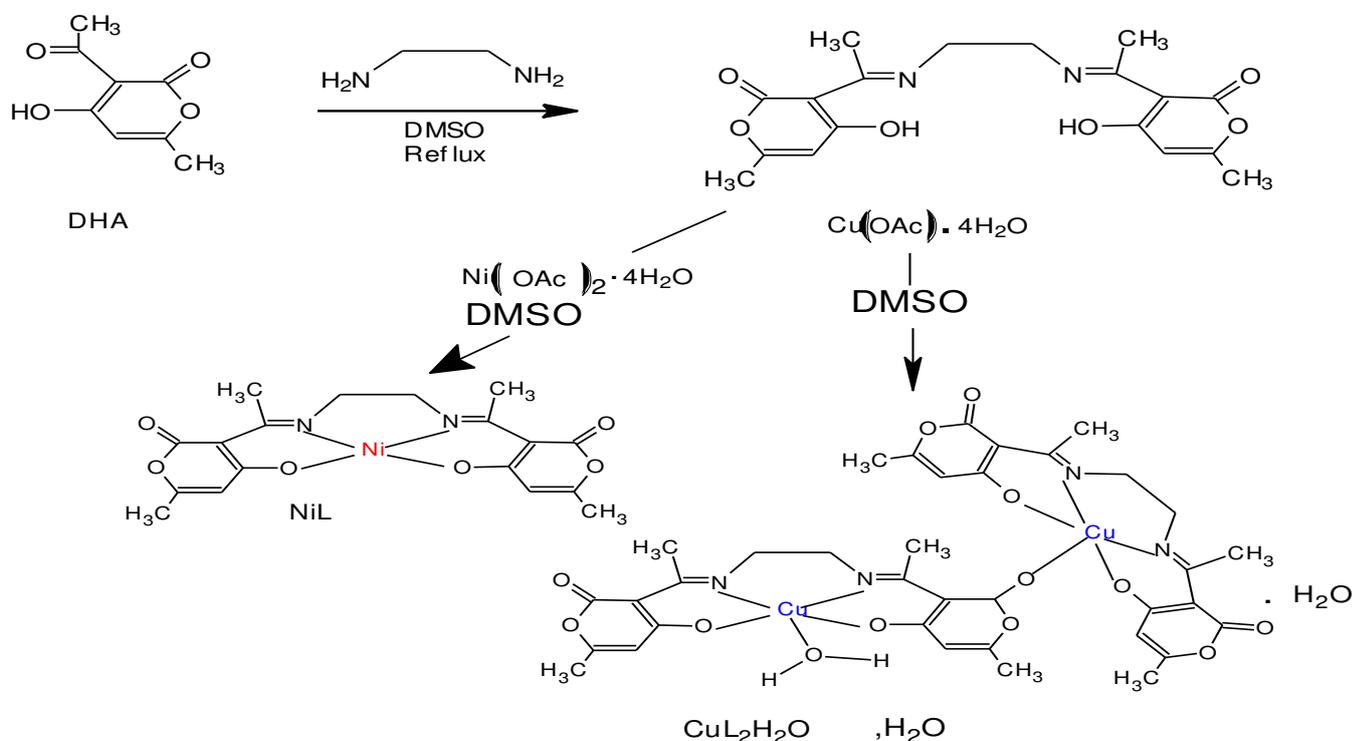


Fig.II.4: La réaction principale de la formation base de schiff avec le cuivre et le nickel [57].

II-4) Généralités sur les métaux :

Les métaux de transition se caractérisent par la présence des sous couches «d». Ils se décomposent en trois séries : la série 3d, 4d et 5d.

Quand on examine la configuration électronique des éléments de transition, on remarque que les sous couches «s» commencent à être occupés avant que les sous couches «d» ne se saturent, exemple le titanium Ti (3d2 4s2) et le cobalt Co (3d7 4s2). Ces sous couches «d» dans les métaux de transition sont d'une énergie comparable à celles des sous couches «s» de valence, ils se comportent pratiquement comme des sous couches intermédiaires entre les sous couches «s» de valence et les électrons de cœur. Ces métaux de transition sont caractérisés par une grande énergie de cohésion avec un maximum pour les métaux réfractaires comme Cr, Mo et W. Ils peuvent se présenter sous forme d'oxyde de métaux de transition comme CoO, NiO...etc. [44].

II-4-a) Définition d'un métal de transition :

Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'ils semblaient assumer la transition entre les éléments à caractère métallique très prononcé et les non-métaux (anciennement métalloïdes) [45]. Dans le tableau de Mendeleïev, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments.

La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une sous couche d'orbitales «d» incomplètement saturée en électrons. Les 5 orbitales «d» se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon les règles de Hund [46].

transition-metallgroup									
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B
21 sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112

Figure II.5: La passerelle des métaux de transition

II.4.b) Propriétés des éléments de transition

Les éléments de transition ont plusieurs valences ou nombres d'oxydation : de +1 à +8. Dans les composés organométalliques, caractérisés par des liaisons entre les métaux et des groupes organiques, les métaux de transition peuvent parfois avoir des degrés d'oxydation négatifs. Les éléments de transition possèdent des propriétés métalliques caractéristiques, comme la malléabilité, la ductilité, une grande conductibilité thermique et électrique, et un aspect métallique. Ils tendent à se comporter comme des agents réducteurs (donneurs d'électrons), mais sont moins puissants que les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux, qui présentent respectivement des valences de +1 et +2. En général, les éléments de transition ont des densités et des températures de fusion élevées. En outre, ils présentent des propriétés magnétiques et peuvent former des liaisons ioniques et covalentes avec les anions, ces composés étant vivement colorés.

Le Cobalt :

Il est un métal argenté-blanc vaporise à 2,927°C et de densité 8.86 g/cm³. Qui a utilisé dans la fabrication de divers résistant à l'usure et des superalliages. Ses alliages ont montré de haute résistance à la corrosion et oxydation à températures élevées. Le Cobalt-60 radioactif est employé dans la radiographie et la stérilisation de la nourriture. Le Cobalt 9 Dans des complexes de

Co (III) contenant moutarde-comme des ligands ont été décrits en tant qu'élément d'un programme pour concevoir les prodrogues hypoxie-activées pour le traitement contre le cancer. Les complexes sont conçus pour libérer les groupes actifs de moutarde d'azote lors de la réduction (sélectivement dans le tissu hypoxique) de la Co cinétiquement inerte (III) à Co labile (II) [47].

Le cuivre:

Le cuivre (symbole Cu, masse atomique 29) est un métal qui a une couleur rose très particulière, de structure électronique externe 3d¹⁰ 4s¹. Le cuivre est un très bon conducteur thermique et électrique ; il réagit très lentement avec HCl concentré. La plupart des composés de cuivre (II) se dissolvent facilement dans l'eau en donnant l'ion hydraté bleu (Cu (H₂O)₆)²⁺ et (CuCl₂,2H₂O) [48].

Les propriétés déterminant les emplois du cuivre et de ses alliages sont par ordre d'importance : la conductivité électrique, la résistance à la corrosion, la conductivité thermique, la malléabilité, l'aptitude au soudage et au brasage, les propriétés fongicides [49].

Le Nickel

Le nickel est découvert en 1751, mais ce n'est que vers 1890 que l'on commença à introduire le nickel comme élément d'alliage dans l'acier et la fonte pour en améliorer les caractéristiques mécaniques. Le nickel est un métal blanc argenté qui possède un éclat poli. Il fait partie du groupe de fer. C'est un métal ductile (malléable). On le trouve sous forme combinée au soufre dans la millérite et à l'arsenic dans la nickéline.

II.5) Théorie du champ cristallin:

Différentes théories et différents modèles permettent de décrire les liaisons chimiques, il existe en particulier quelques théories permettant de bien décrire qualitativement la structure électronique des complexes de métaux de transition et d'expliquer par extension le phénomène de transition de spin. D'un point de vue moléculaire, une description peut être effectuée grâce à la théorie du champ cristallin puis une théorie plus complète appelée théorie du champ des ligands, tenant compte de la théorie des orbitales moléculaires.

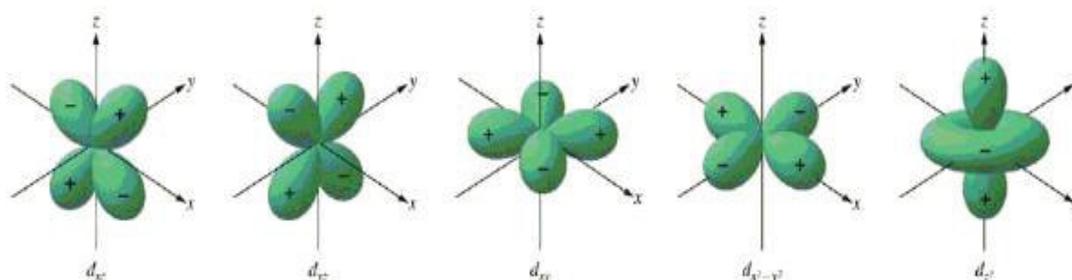


Fig.II.6: Représentation des orbitales 3d

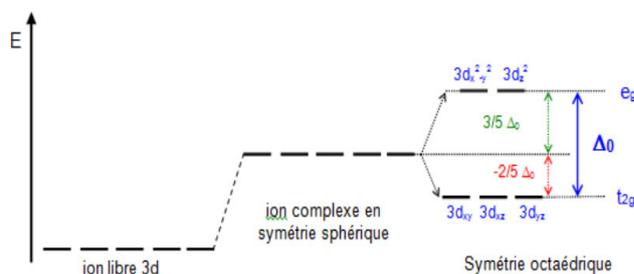
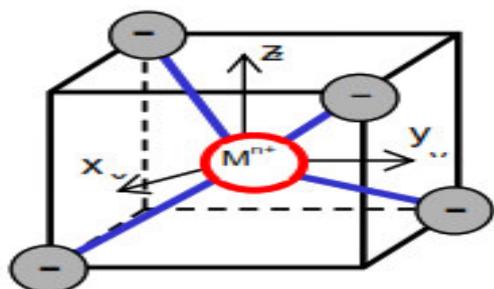
La théorie du champ cristallin est une Théorie élaborée par Bethe. On considère l'ion métallique comme un point chargé positivement et les ligands comme des points chargés négativement.

Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3d sont dégénérés (même énergie). Sous l'effet d'un champ électrique sphérique, les orbitales sont déstabilisées d'une quantité ΔE . Maintenant, si le cation (atome central) est placé au centre d'un environnement octaédrique, les six ligands vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur les 5 orbitales d du cation dépendra de l'orientation de celles-ci. Les cinq orbitales d ne sont donc plus équivalents vis-à-vis des six ligands : il y a levée de dégénérescence [50].

II-5-a) Champ cristallin octaédrique :

Les orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} sont stabilisées, elles pointent entre les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands donc l'énergie de ces orbitales est abaissée. Elles sont appelées t_{2g} .

Les orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} sont déstabilisées, elles sont dirigées directement vers les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion plus forte des ligands donc l'énergie de ces orbitales est augmentée. Elles sont appelées e_g .



Influence du champ cristallin octaédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d

Δ_0 représente l'éclatement du champ cristallin octaédrique qui, en termes d'énergie, exprime la séparation des niveaux t_{2g} et e_g .

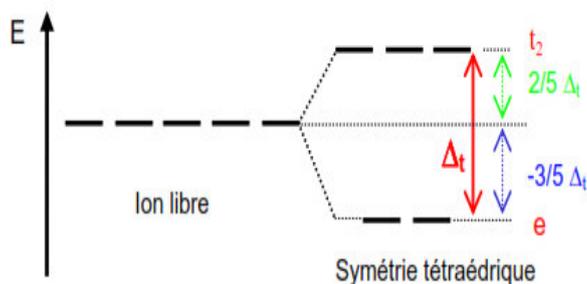
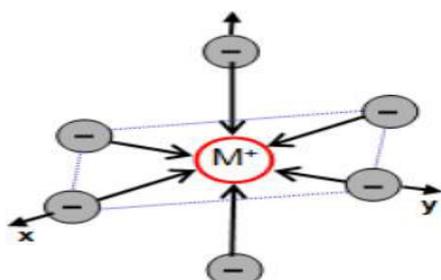
II-5-b) Champ cristallin tétraédrique :

Dans la coordination tétraédrique, les niveaux d'énergie des orbitales d éclatent à nouveau en 2 niveaux d'énergie e et t_2 .

Cette coordination est liée de près à la géométrie cubique qui constitue ainsi un point de départ commode pour obtenir le diagramme de dédoublement des orbitales par le champ cristallin pour le complexe ML_4 .

Dans la disposition tétraédrique (on enlève un ligand sur deux des sommets du cube), les ligands ne s'approchent directement d'aucune des orbitales d du métal, mais ils viennent plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube (d_{xy} , d_{yz} et d_{zx}) que celles qui sont dirigées vers le centre des faces (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$).

Les orbitales déstabilisées sont donc d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} appelées orbitales t_2 , et les orbitales stabilisées sont d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ appelées orbitales e .



II.6) Application des complexes :

Les complexes métalliques ont une importance capitale en chimie et interviennent dans beaucoup de domaines d'avant-garde.

II.6.a) Chimie analytique :

Analyse qualitative :

La complexation permet la caractérisation d'ions (métalliques) grâce à leur teinte [51].

Exemple : $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ coloration rouge sang.

Analyse quantitative :

-dosages : exemple du titrage de Ca^{2+} et Mg^{2+} par l'EDTA pour déterminer la dureté d'une eau minérale.

-complexations d'ions gênants dans un dosage : des ions parasites fausses des dosages, on complexe donc préalablement ces ions avec les réactifs adéquats pour qu'ils se réagissent plus dans la dosage [52].

II.6.b) Photographie :

La molécule AgBr est responsable du noircissement à la lumière des pellicules photographiques. On peut les fixer par des ions thiosulfates :



II.6.c) Métallurgie extractive :

La complexation permet l'extraction de minerais dans la roche grâce à des solutions hydrométallurgie.

Exemple : Extraction de l'or Au^0 par les ions cyanures $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

L'or, par exemple, se combine avec le cyanure en présence d'oxygène et d'eau pour former l'entité de coordination $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ en solution aqueuse [53].

L'or peut être séparé sous forme métallique de cette solution par l'addition de zinc.

II.6.d) Purification de l'eau :

On peut éliminer différents ions métalliques par complexation : Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} ... et surtout les métaux lourds : Cd, Hg ...

On utilise le ligand EDTA ainsi que les polyphosphates $n\text{PO}_4^{3-}$.



Les polyosmates sont utilisés dans les lessives et polluent beaucoup [54]. On utilise plutôt une zéolite (aluminosilicate) qui est un ligand pouvant se lier en entourant le cation (effet de cage) comme l'EDTA.

II.6.d) Mécanismes vitaux :

Les composés de coordination sont d'une grande importance dans les systèmes biologiques. On trouve des complexes dans les métalloprotéines [55] (fer, cuivre, zinc, calcium...).

Exemple : L'hémoglobine est un complexe du Fer II et d'une porphyrine qui transporte O_2 dans le sang. Des molécules comme CO peuvent aussi être transportées.

-La chlorophylle est aussi un complexe d'une porphyrine mais avec un Magnésium II.

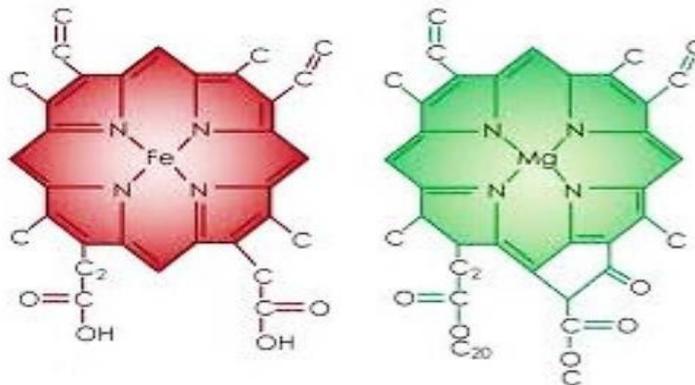


Fig.II.7: Structure de l'hémoglobine et la chlorophylle.

II.6.e) Stockage d'informations :

On peut aussi utiliser des complexes magnétiques pour le stockage de données. Les ions métalliques, bien que peu abondants dans les systèmes biologiques, sont essentiels pour le développement de la vie animale ou végétale. Un tiers des protéines sont des métallo-protéines et de nombreuses réactions cruciales pour la vie sont catalysées par des métallo-enzymes [56].

Chapitre III
Partie Expérimentale

III-A) Méthodes d'étude :

III-A-1) Chromatographie sur couche mince CCM

Elle fut découverte en 1850 par le chimiste allemand RUNGE qui a réussi à séparer des colorants-organiques [58].

Principe de la chromatographie sur couche mince CCM :

Cette technique permet de maîtriser les trois étapes essentielles : le dépôt de l'échantillon, la migration sur la plaque et la mesure de la concentration [59].

La séparation par chromatographie planaire des constituants de l'échantillon est réalisée sur une fine couche (100- 200mm) de phase stationnaire, généralement à base de gel de silice, déposée sur une plaque rectangulaire de verre, de plastique ou d'aluminium, de quelques centimètres de côté. Pour maintenir la phase stationnaire sur le support et assurer la cohésion des particules, un liant organique est incorporé au cours de la fabrication de la plaque [60].

On commence par déposer sur la phase fixe une petite quantité du mélange à séparer, La plaque ainsi préparée est introduite dans une cuve spéciale munie d'un couvercle, au fond de la plaque se trouve un peu de phase mobile servant d'éluant. L'endroit où l'échantillon se trouve doit être situé au-dessus du niveau d'immersion. La phase mobile migre de bas en haut, par capillarité, le long de la phase fixe en entraînant les constituants du mélange. C'est le phénomène d'élution, qui permet la séparation des constituants du mélange à analyser [61].

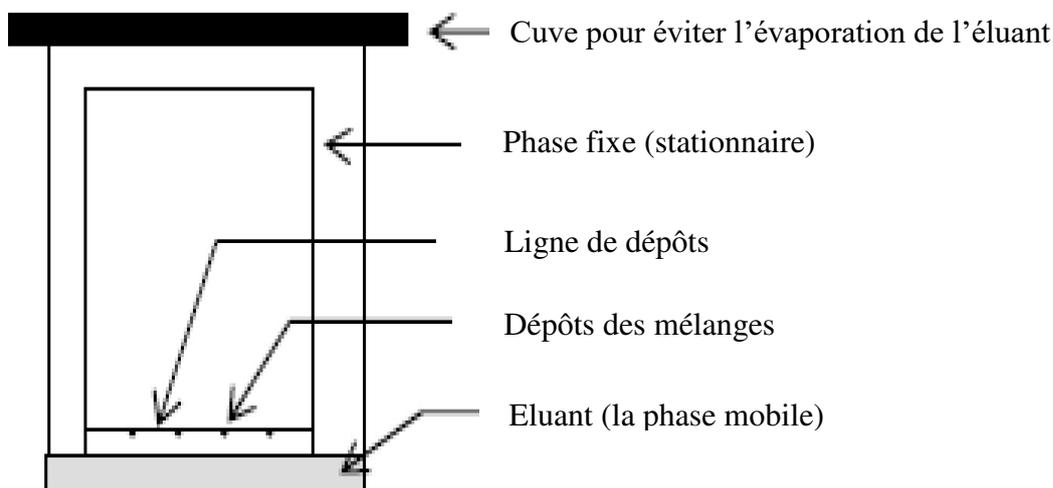


Fig.III.1 : Schéma du montage de CCM.

Chaque constituant migre d'une certaine hauteur, caractéristique de la substance, que l'on appelle rapport frontal ou rétention frontale ou R factor (R_f) :^[62]

$$R_f = d \text{ substance} / d \text{ solvant}$$

d substance : Distance parcourue par le composé (mesurée au centre de la tache).

d solvant : Distance parcourue par le front du solvant.

Chaque tache correspond à un constituant et on l'identifie par comparaison du R_f avec un témoin (une même substance migre à la même hauteur dans des conditions opératoires identiques).

Généralement en chromatographie sur couche mince, les substances de faible polarité migrent plus rapidement que les composés polaires^[63].

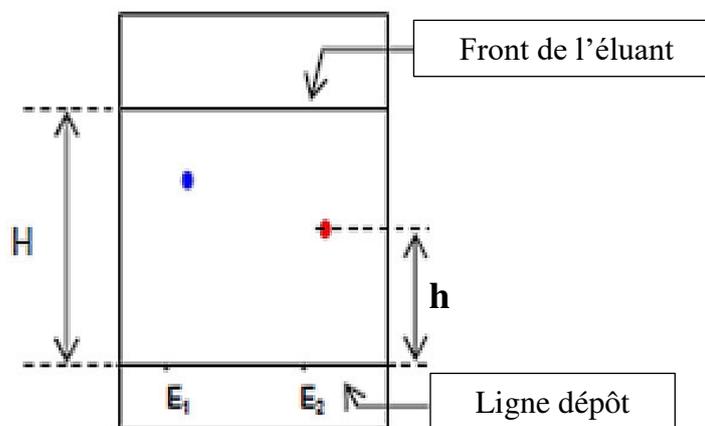


Fig.III.2 : Le chromatogramme.

I.A.2) Le Point de fusion :

Ce terme désigne le changement d'état d'un matériau quand celui-ci passe d'un état solide à un état liquide. Le point de fusion est la température exacte nécessaire à cette transformation et sa détermination est très importante puisqu'elle est hautement dépendante de la pureté du matériel testé. Cette technique est donc utilisée pour définir la qualité d'une substance^[64, 65].

III-A-3) Méthodes spectrophotométriques :

III-A-3-a) Spectroscopie d'absorption dans l'UV visible :

La spectrophotométrie ultra-violette et visible est à la fois une méthode d'analyse qualitative et quantitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance donnée^[66]

Les spectres UV-visible provenant des excitations électroniques sont obtenus à partir des composés qui contiennent des liaisons multiples et conjuguées. Ils correspondent à des spectres d'absorption ou d'émission [67].

Donc un spectre UV-visible est une courbe, précisant les variations d'absorption d'énergie d'une substance soumise au rayonnement ultraviolet ou visible. Le tracé de cette courbe représente en effet l'intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence [68]

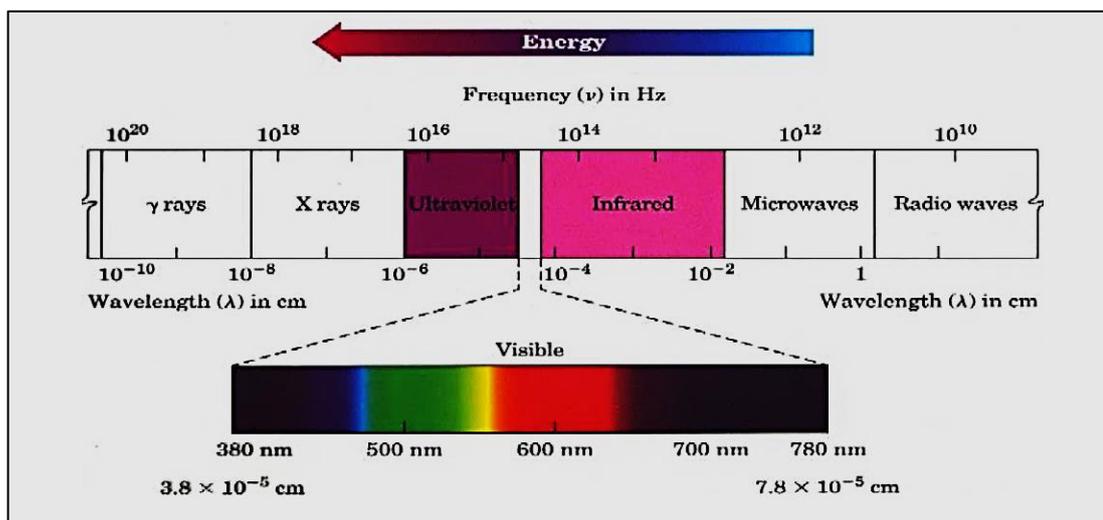


Fig.III.3 : Le spectre électromagnétique

Principe de la méthode :

Les spectres des molécules organiques enregistrés dans le visible et l'ultraviolet sont des spectres d'absorption et d'émission. On les obtient à l'aide d'un spectrophotomètre qui compare, pour chaque longueur d'onde, l'énergie transmise par l'énergie incidente.

Lorsqu'une molécule est irradiée par la lumière visible ou ultraviolette, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron excité passe de l'orbitale qu'il occupe à l'état fondamental à une orbitale de plus haute énergie, grâce au quantum énergétique absorbé. La fréquence de la radiation absorbée correspond à la différence énergétique $\Delta E = h\nu = hc / \lambda$ entre les deux orbitales concernées [69].

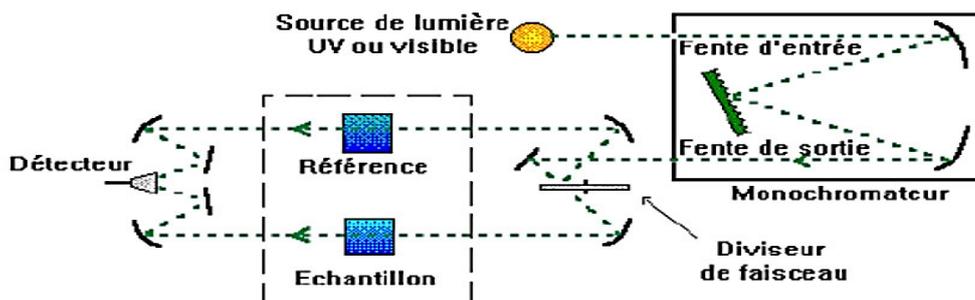


Fig.III.4 : Le principe d'UV-Visible.

Types de transition et chromophores :

Lorsque se forme une liaison entre deux atomes, il y a formation de deux orbitales moléculaires (OM) résultant du recouvrement de deux orbitales atomiques.

Une orbitale liante plus stable que les orbitales atomiques originelles et une orbitale antiliante moins stable ^[70]. Chacune ne peut recevoir que deux électrons au plus. A l'état fondamental, les électrons des liaisons occupent les orbitales de plus basses énergies.

L'absorption de photons (petits paquets d'énergie) se traduit par des transitions d'électrons engagés dans les OM situées à la frontière entre les derniers niveaux occupés de l'état fondamental et les premiers niveaux non occupés des états excités ^[71].

D'après les règles de sélection, une transition électronique permise donne naissance à une bande d'absorption qui est caractérisée à la fois par sa longueur d'onde et par son coefficient d'absorption molaire, ϵ , à cette longueur d'onde.

Transitions Electroniques Des Composés Organiques :

Les transitions électroniques apparaissant dans une molécule organique peuvent être classées en faisant appel au type d'électrons intervenant dans ces transitions ^[72]. Les absorptions caractéristiques correspondant à ces diverses transitions nous serviront de base de discussion pour les spectres ultraviolets.

1. Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

Elle apparaît dans le lointain UV car le saut d'un électron d'une OM liante σ dans une OM antiliante σ^* demande beaucoup d'énergie.

2. Transition $n \rightarrow \sigma^*$

Le saut d'un électron d'un doublet n des atomes O, N, S, Cl. dans une OM σ^* conduit à une transition d'intensité moyenne qui se situe vers 180 nm pour les alcools, vers 190 nm pour les éthers ou les dérivés halogénés et vers 220 nm pour les amines.

3. Transition $n \rightarrow \pi^*$

Cette transition peu intense résulte du passage d'un électron d'une OM non liante de type n à une OM anti liante π^* . On la rencontre pour les molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres et appartenant à un système insaturé. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle.

4. Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Les composés qui possèdent une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption vers 170 nm, dont la position dépend de la présence de substituant hétéroatomiques.

5. Transition $d \rightarrow d$

Comparatif des transitions les plus souvent rencontrées dans les composés organiques simples. De nombreux sels inorganiques, comportant des électrons engagés dans des orbitales moléculaires d, conduisent à des transitions de faible absorptivité situées dans le domaine visible, responsables de colorations [73].

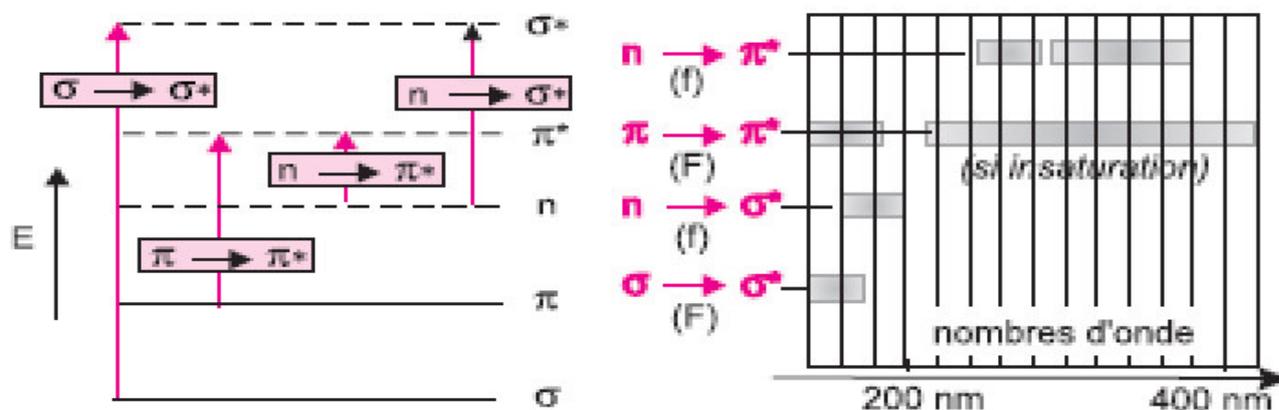


Fig.III.5: transition électroniques rencontrées en chimie organique.

Effet des substituant sur l'absorption [74]:

Groupe chromophore : groupe insaturé covalent responsable de l'absorption (C=C, C=O, C=N, N=N...)

Groupe auxochrome : groupe saturé lié à un chromophore modifie longueur d'onde et intensité de l'absorption maximale Ex. : OH, NH₂, Cl...

Effet bathochrome : déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

Effet hypsochrome : déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde.

Effet hyperchrome: augmentation de l'intensité d'absorption.

Effet hypochrome : diminution de l'intensité d'absorption.

Ces effets sont illustrés sur la figure III.7 suivante :

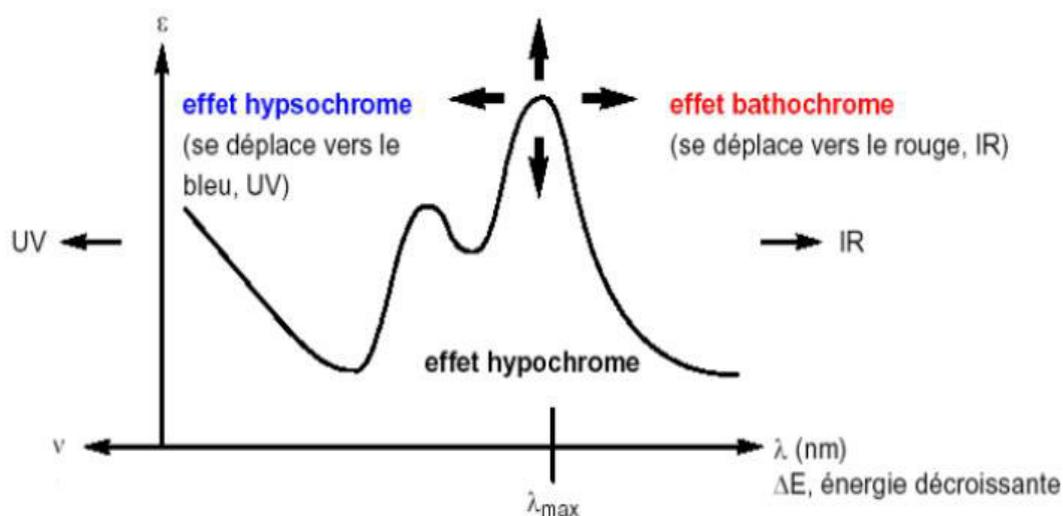


Fig.III.6 : Effet sur le coefficient d'absorption.

III-A-3-b) La spectroscopie infrarouge (I.R):

L'infrarouge est le domaine classique des molécules organiques donnant des informations sur les groupements fonctionnels présents dans une molécule, Les modes de vibration d'un groupement chimique dépendent fortement du reste de la molécule, chaque molécule produit un spectre d'absorption qui lui est caractéristique [75].

Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [76].

Proche infrarouge : ($\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1})

Moyen infrarouge : ($\nu = 400$ à 4000 cm^{-1})

Lointain infrarouge : ($\nu = 10$ à 400 cm^{-1})

L'absorption de l'infrarouge s'observe pour des complexes métalliques liés par covalence qui sont généralement actifs dans la région infrarouge de grande longueur d'ondes Beaucoup d'informations utiles concernant ces complexes ont été réalisées [77].

Présentation interprétation de spectre infrarouge :

Le spectre infrarouge figure III.7 permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

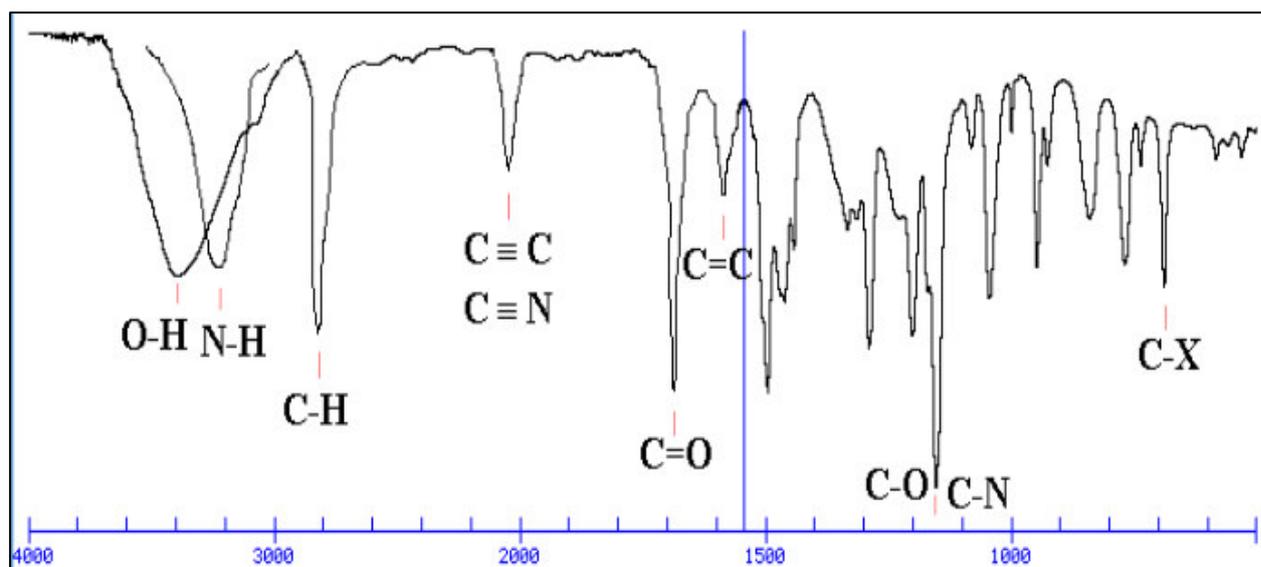


Fig.III.7 : band d'absorption dans un spectre infrarouge.

La section de gauche ($>1500\text{ cm}^{-1}$) comporte la plupart des bandes qui sont caractéristiques de groupes fonctionnels. La présence ou l'absence de bandes pour les liens $\text{C}=\text{O}$, $\text{O}-\text{H}$, NH , $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$ et NO_2 est généralement évidente et procure de l'information structurale importante. Il est aussi souvent inutile d'analyser de façon très détaillée les absorptions CH vers 3000 cm^{-1} puisque presque tous les composés organiques ont des absorptions dans cette région^[78].

Entre 1500 et 400 cm^{-1} : cette zone est plus complexe ; elle est appelée empreinte digitale de la molécule. Elle est caractéristique de la molécule, mais il est en général difficile d'attribuer les pics observés à des groupes d'atomes précis^[79].

III-B-) Partie expérimentale :

III-B-1) Réactifs utilisés :

Les données principales des réactifs utilisés dans la synthèse sont récapitulées dans le tableau :

Tableau III.1 : Les données principales des réactifs utilisés dans la synthèse

Les réactifs	Ligand -I-	Les sels métalliques		
		Sulfate de cuivre	Sulfate de Nike	Nitrate de Cobalt
La formule brute	$C_{15} H_{15} O_5 N$	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
La masse Molaire	289g.mol ⁻¹	249.68g.mol ⁻¹	262.86g.mol ⁻¹	237.93g.mol ⁻¹

III-B-2) Solvants utilisés :

✧ **Méthanol:**(CH_3OH) est un solvant utilisé pour UV-Visible. ✧ **Ethanol:** (CH_3CH_2OH) est utilisé pour la synthèse.

✧ **Dichlorométhane :** (CH_2Cl_2) est utilisé comme éluant pour la chromatographie sur couche mince.

✧ **Ether d'éthylque:**($C_2H_5OC_2H_5$) est utilisé pour la Purification.

Les données principales des solvants utilisés dans la synthèse sont récapitulées dans le tableau :

Tableau III.2 : Les données principales des solvants utilisés dans la synthèse.

Solvant	Méthanol	Ethanol	Dichlorométhane	Ether d'éthylque
Formule brute	CH_3OH	CH_3CH_2OH	CH_2Cl_2	$C_4H_{10}O$
Point d'ébullition (°C)	65.15°C	78.5°C	40°C	34.5
Point de fusion (°C)	-93.9°C	-117.3°C	-95.1°C	-116°C
Masse moléculaire (g/mole)	32,04	46,07	84,93	74.12
Densité à 20°C (g/cm ³)	1.083	0.897	1.325	0.7138
La pureté	99.5%	99.5%	99,5%	
Pictogrammes				

II-B-3) Le Matériel Utilisé :

Ballon-Eprouvette graduée –Becher – Papier filtre – Erlen Meyer –Buchner –Barreau magnétique –Plaques CCM - Balance électrique –Pipette pasteur – Cuvette- Appareil de Banc Kofler –Appareil UV-Rotavab

III-C) Synthèse et caractérisation des ligands et de leurs complexes :

III-C-1) Synthèse de ligand :

(Ce ligand a été synthétisé par nos collègues en 2017).

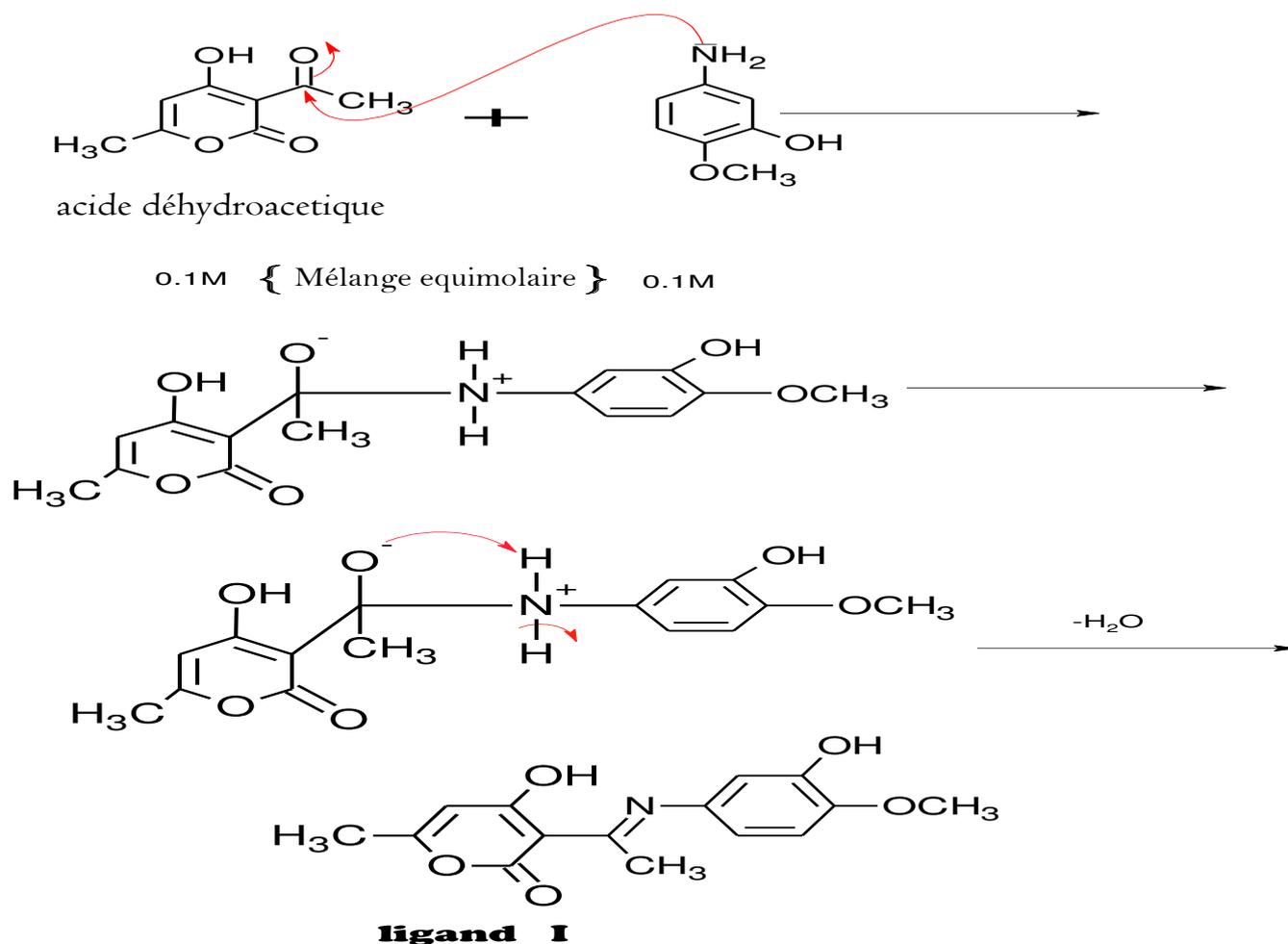


Fig.III.8: Schéma réactionnel de la synthèse du Ligand I

III-C-2) Synthèse et caractérisation des complexes :

La pesée des réactifs a été effectuée par l'emploi d'une balance électrique analytique précise de types SATOURIUS sa précision est de 10^{-4} g.

Chauffage:

Dans un Schlenk on fait réagir dans l'éthanol (0.02M ; 0.1156g) de ligand **I** et (0.01M ; 0.047g, 0.049g, 0.052g) des sels métalliques $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , NiSO_4 Successivement.

Le pH des solutions obtenus lors l'addition du ligand et le sel métallique est autour de (3-5), on ajoute une solution d'ammoniaque 7M à chaque réaction (1-2 μL) pour avoir un pH (7-8).

Le suivi de la réaction a été fait par CCM et la révélation à l'aide de la lampe UV.

Montage de synthèse

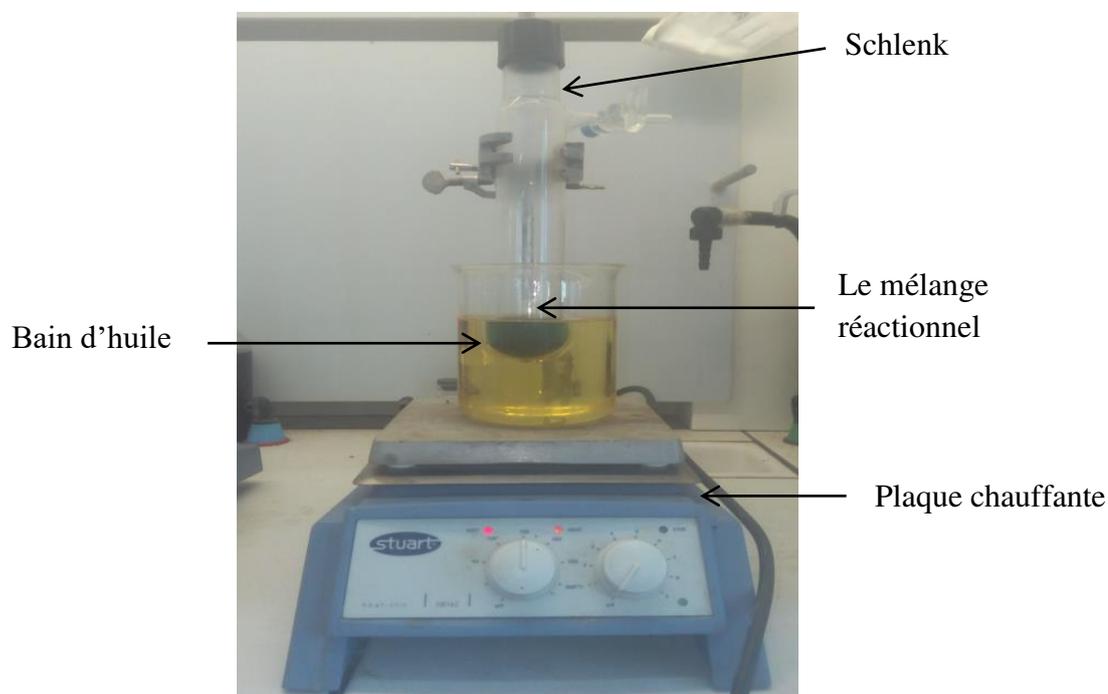


Fig. III.9: Montage expérimentale utilisé pour la synthèse.

Traitement de la réaction :

-A la fin de la réaction on a évaporé le solvant à l'aide de rotavapeur et on a récupéré un solide. Ce dernier a été lavé par d'éther d'éthylque, la pureté des produits obtenus a été confirmée par CCM

Chapitre IV

Résultats et Discussion

Ce chapitre est destiné à présenter le travail de synthèse des Complexes des métaux de transition d'un ligand base de Schiff puis nous procéderons à leurs caractérisations physique « Point de fusion, la conductivité ». Et caractérisations spectrales « UV-Vis et IR » et afin de confirmer quelques propriétés des produits obtenus.

IV.A) Caractérisation des produits obtenus :

IV.A.1) Propriétés physiques et analytiques :

Tous les complexes synthétisés sont solides et stables à l'air et à température ambiante.

Leurs points de fusion sont supérieurs à 175°C.

Des tests de solubilité sur l'ensemble des complexes révèlent que les complexes sont solubles dans différents solvants : dans le DMSO, DMF, éthanol, méthanol, l'acétone.

Les conductivités molaires des complexes ont été déterminées dans le méthanol à des concentrations 10^{-5} M, les résultats obtenus révèlent que ces complexes sont des électrolytes forts.

Les propriétés analytique et physique des complexes synthétisés sont regroupées dans le tableau Suivant :

Tableau IV.1. Caractéristiques physico-chimiques des complexes.

	Formule brute	Masse Molaire (g/mol)	Rdt % = m_{ex}/m_{th}	Aspect et couleur	T° de fusion °C	Rf	conductivité à (20°) Λ (S.cm ² .mole ⁻¹)
Ligand I	C ₁₅ H ₁₅ O ₅ N	289	/	Cristaux vert	175	0.5	-
Co-I	C ₁₅ H ₁₅ O ₅ NCo	347.39	71	Cristaux Marron	230	0.87	0.8
Cu-I	C ₁₅ H ₁₅ O ₅ NCu	352.53	63	Cristaux Noir	>250	0.8	0.42
Ni-I	C ₁₅ H ₁₅ O ₅ NNi	347.93	71	Cristaux Noir	>250	0.56	0.68

v

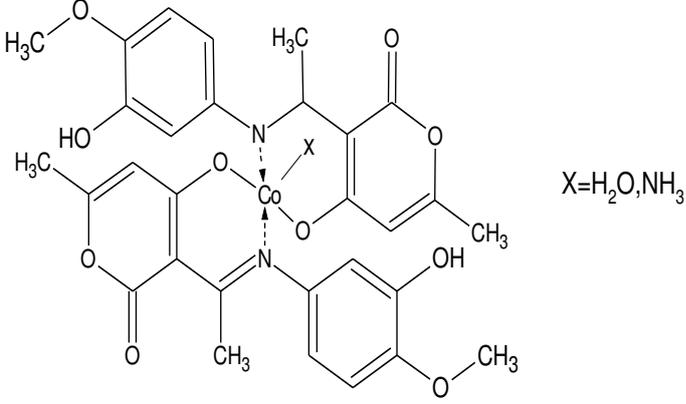
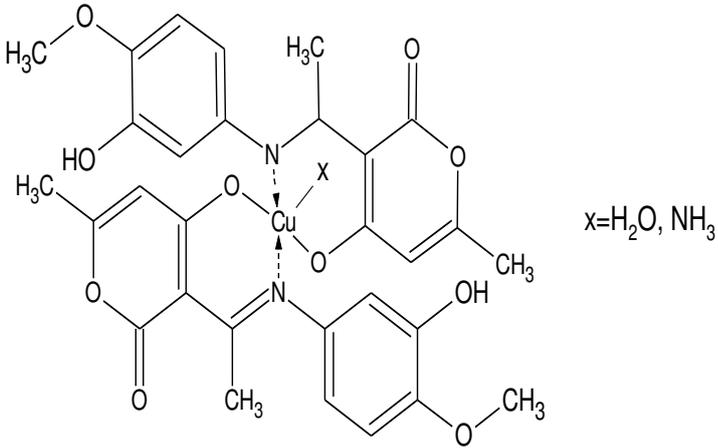
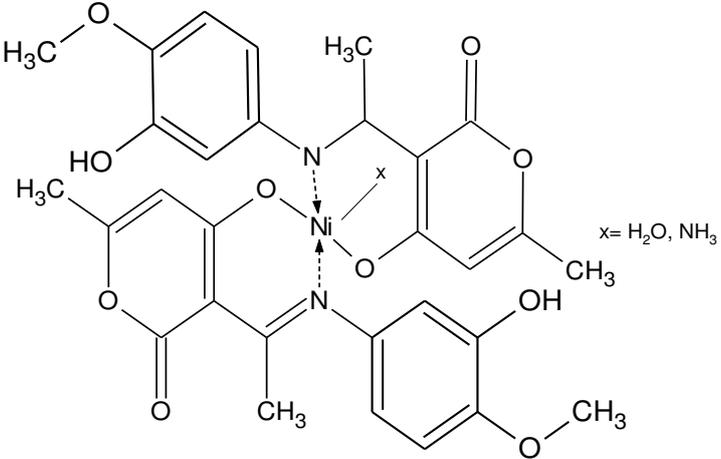
La pureté des complexes obtenus a été confirmée par CCM par l'apparition d'une seule tache à Rf = (0.87, 0.8, 0.56) pour les complexes (Co-I, Cu-I, Ni-I) respectivement.

En comparaison des résultats obtenus avec les propriétés du ligand :

Nous remarquons que la couleur des complexes synthétisé est différente à celle du ligand correspondant, le changement de couleur nous donne le premier signe que nos produits sont des complexes paramagnétiques vus qu'ils possèdent un électron célibataire qui se déplace d'un niveau à un autre ce qui permet le changement de couleurs des complexes

Il est à noter que les températures de fusion des trois complexes dépassent celle du produit de départ, ce qui confirme la stabilité des structures de nos complexes.

Tableau.IV.2 : proposition des structures pour les complexes synthétisés

Co-I	 <p>The structure shows a central Cobalt (Co) atom coordinated to a bidentate ligand through two nitrogen atoms and two oxygen atoms. The ligand consists of two pyridine-like rings linked at their 2-positions. Each ring has a methoxy group (H₃C-O) at the 4-position and a methyl group (CH₃) at the 6-position. The central Co atom is also coordinated to a methyl group (H₃C) and a ligand X. Dashed lines indicate the coordination bonds.</p> <p>X=H₂O, NH₃</p>
Cu-I	 <p>The structure shows a central Copper (Cu) atom coordinated to a bidentate ligand through two nitrogen atoms and two oxygen atoms. The ligand consists of two pyridine-like rings linked at their 2-positions. Each ring has a methoxy group (H₃C-O) at the 4-position and a methyl group (CH₃) at the 6-position. The central Cu atom is also coordinated to a methyl group (H₃C) and a ligand X. Dashed lines indicate the coordination bonds.</p> <p>x=H₂O, NH₃</p>
Ni-I	 <p>The structure shows a central Nickel (Ni) atom coordinated to a bidentate ligand through two nitrogen atoms and two oxygen atoms. The ligand consists of two pyridine-like rings linked at their 2-positions. Each ring has a methoxy group (H₃C-O) at the 4-position and a methyl group (CH₃) at the 6-position. The central Ni atom is also coordinated to a methyl group (H₃C) and a ligand X. Dashed lines indicate the coordination bonds.</p> <p>x= H₂O, NH₃</p>

IV.A.2) Résultats spectroscopiques :

a) Spectroscopie d'absorption infra-rouge

Le spectre infrarouge du ligand **I** a été enregistré dans le domaine ($500-4000\text{cm}^{-1}$), la bande apparaissant de 1558cm^{-1} correspond à la liaison $\text{C}=\text{N}$.^[80]

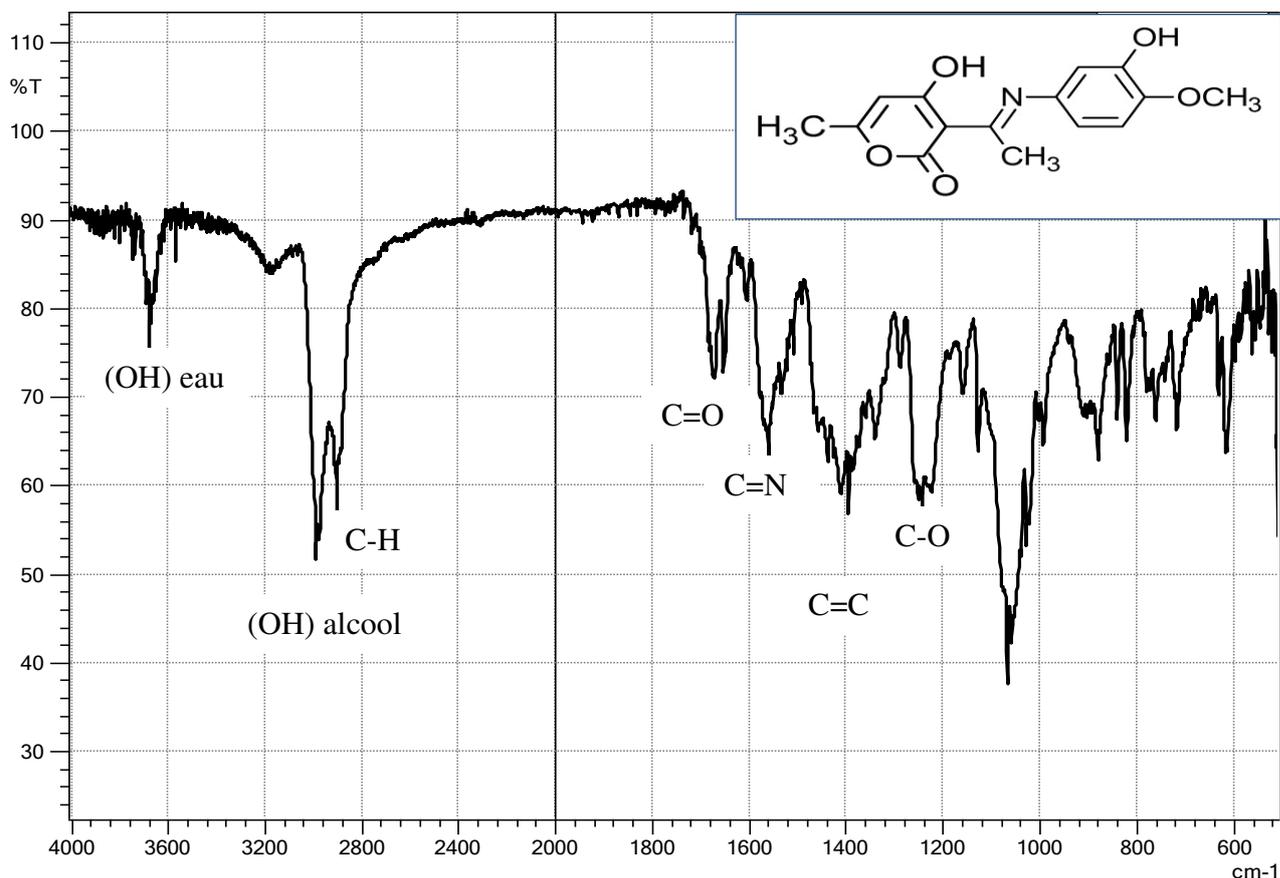


Fig.IV.1: Spectre IR du ligand (I)

Les principales bandes de vibration de différentes fonctions chimiques de ce ligand sont présentées dans le tableau **Tableau.IV. 1 2**

Tableau.IV.2 : valeur des bandes d'adsorption en cm^{-1} de spectre IR de ligand.

		ν (cm^{-1})						
ligand	ν (OH)	ν (OH)	ν (=C-H)	ν (C=O)	ν (C=N)	ν (C=C) ar	ν (C-O)	ν (CH)
I	eau	alcool						aliph
	3646	3174	2984	1666	1558	1400	1238	2900

Les spectres des complexes

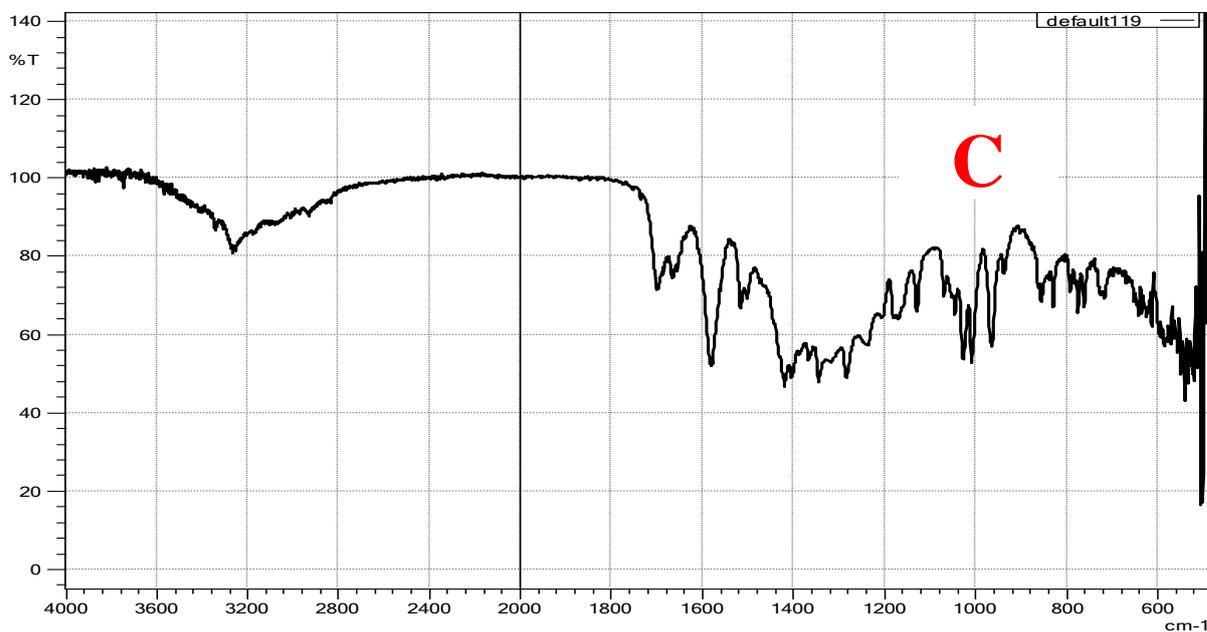
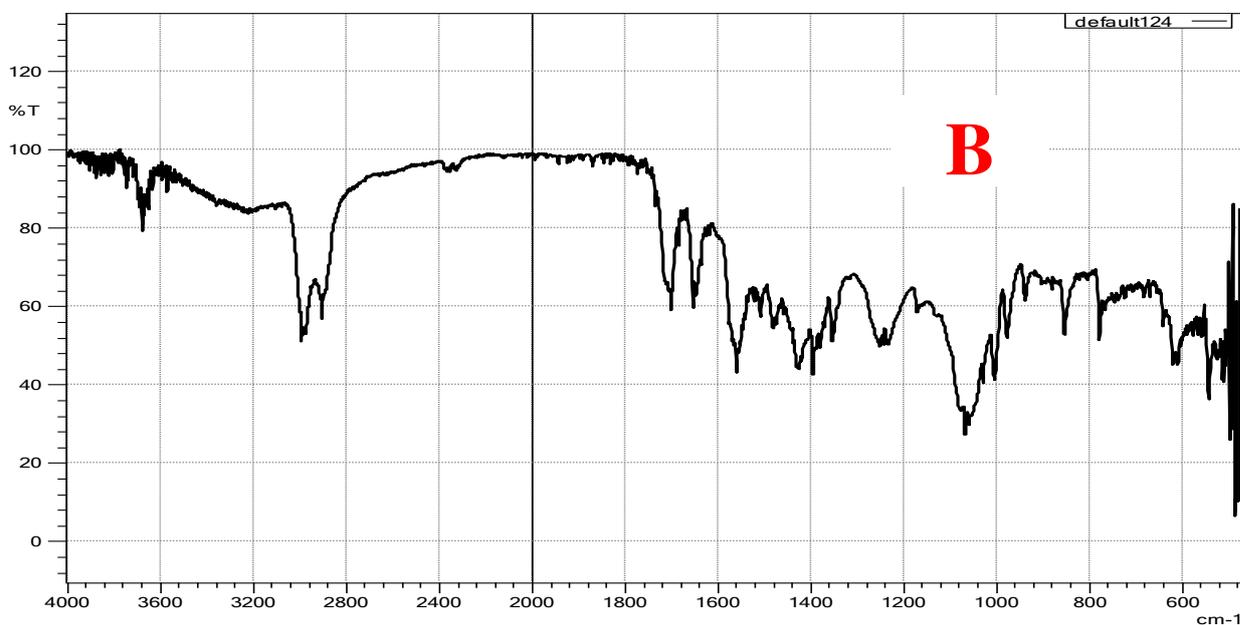
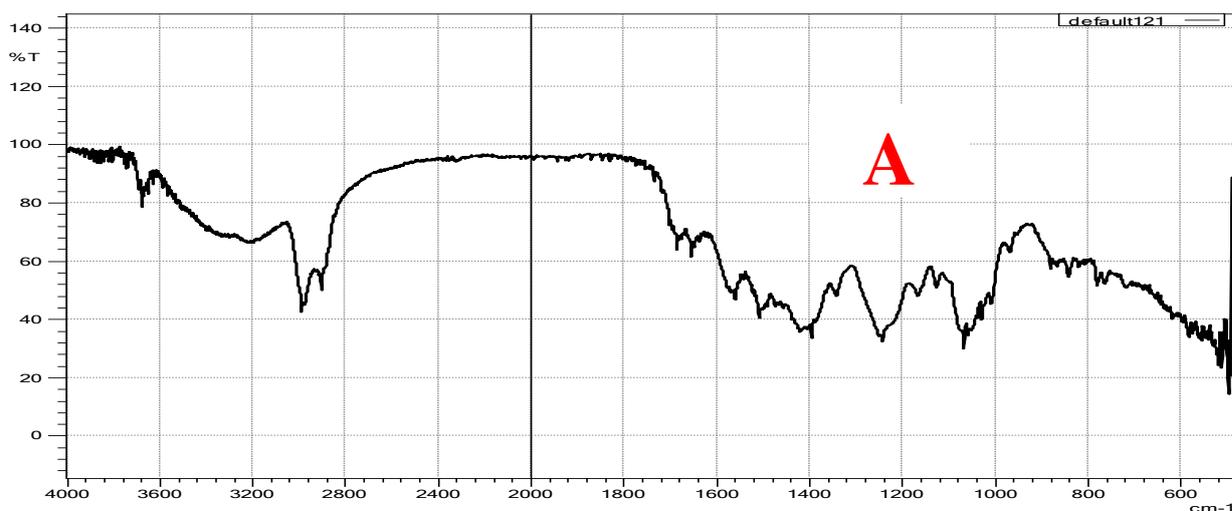


Fig.IV.2: Spectre IR des complexes suivants **A** (Co-I) ;**B** (Cu-I) ;**C** (Ni-I).

Les spectres infrarouges du ligand et leurs complexes des métaux de transition (**Cu-I**, **Co-I** et **Ni-I**) ont été enregistré dans le domaine 500-4000cm⁻¹(Tableau.IV.3).

Tableau.IV.3 : valeur des bandes d'adsorption en cm⁻¹ des spectres IR des complexes.

	ν (cm ⁻¹)									
	ν (OH)	ν (OH) alcool	ν (=C-H)	ν (CH) aliph	ν (C=O)	ν (C=N)	ν (C=C)	ν (C-O)	ν (M-L)	
									M-N	M-O
Ligand I	3646	3174	2984	2900	1666	1558	1400	1238	-	-
Co-I	3676	3214	2976	2901	1660	1508	1418	1248	500	570
Cu-I	3672	3220	2981	2901	1705	1551	1420	1248	844	616
Ni-I	-	3180	-	-	1695	1578	1420	1280	849	711

En comparaison avec le spectre du ligand ; Les spectres IR des complexes montre l'apparition d'une bande fine à (3214 cm⁻¹, 3220 cm⁻¹, 3180 cm⁻¹) pour les complexes (CoI, CuI, Ni-I) correspondant à la fonction OH liée au groupement phényl et celle aussi lié à la molécule de DHA dont on estime la participation de cette dernière à la coordination avec le metal en cédant le proton lié à l'oxygène(ligand de type X), cette bande est déplacé vers les plus grande nombre d'onde d'une différence de (6cm⁻¹ à 46cm⁻¹) de très faibles intensités. Ce qui nous confirme la participation de la fonction OH à la coordination avec le métal convenable.

Le déplacement des valeurs des bandes de C=N (1508 cm⁻¹, 1551 cm⁻¹,1578 cm⁻¹) pour les complexes Co-I ,Cu-I, Ni-I respectivement d'une moyenne de (50 cm⁻¹)est due à la participation du doublet libre de l'azote à la complexation avec le métal ce qui confirme la formation des complexes.

En outre, de nouvelles bandes apparaissent dans l'intervalle 500à 849cm⁻¹ et de 570 à 711 cm⁻¹ dans les spectres des complexes métalliques qui sont attribués à ν (M-N) et ν (M-O) respectivement, ce qui confirme la coordination du Cu^{II}, Co^{II} et Ni^{II} avec le ligand [80].

b) Spectroscopie d'absorption UV-Vis :

Le spectre électronique UV-visible du ligand I montré trois principal bande que l'on a attribué aux transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupement (C=C) pour ($\lambda_{\max} = 205\text{nm}$, Abs=2,308) et transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupement azométhyne (C=N) pour ($\lambda = 230\text{ nm}$ Abs =1,24) et aux transition $n \rightarrow \pi^*$ du groupement carbonyle (C=O) pour ($\lambda=320\text{ nm}$, A=1,10).

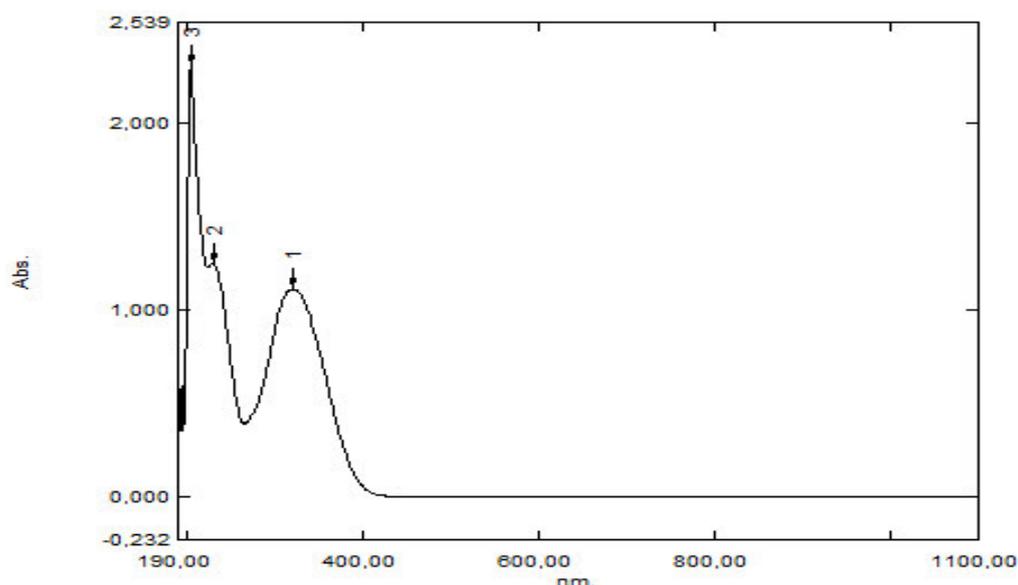


Fig.IV.3 : Spectre UV-vis .du ligand I.

Le spectre électronique UV-visible des complexes présente une bande qui est attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupement (C=N) pour ($\lambda_{\max} = 222\text{ nm}$, Abs= 0.73) et ($\lambda_{\max} = 221\text{ nm}$, Abs= 0.51) et ($\lambda_{\max} = 232\text{ nm}$, Abs= 0.55) et une bande qui est attribuée à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du groupement carbonyle (C=O) pour ($\lambda = 324\text{nm}$, Abs= 0.85), ($\lambda = 307\text{nm}$, Abs=0.37), ($\lambda=323\text{nm}$, Abs=0.58) respectivement avec les complexes (Co-I, Cu-I, Ni-I).

Les bandes apparaissant entre 200 et 220 nm, moins intenses que celle du Ligand dues aux transitions (imine) \rightarrow métal.

Un déplacement bathochrome est observé pour les complexes par rapport à leur ligand. Les bandes se situant au voisinage de 330 nm pour les complexes sont attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des chromophores azométhyne (CH=N)^[80]. En comparaison avec le spectre du ligand on observe un épaulement dans l'intervalle de 400 à 450 nm. Dues aux transitions (d - d) au cours duquel un électron passe d'un niveau stable vers un autre niveau^[80].

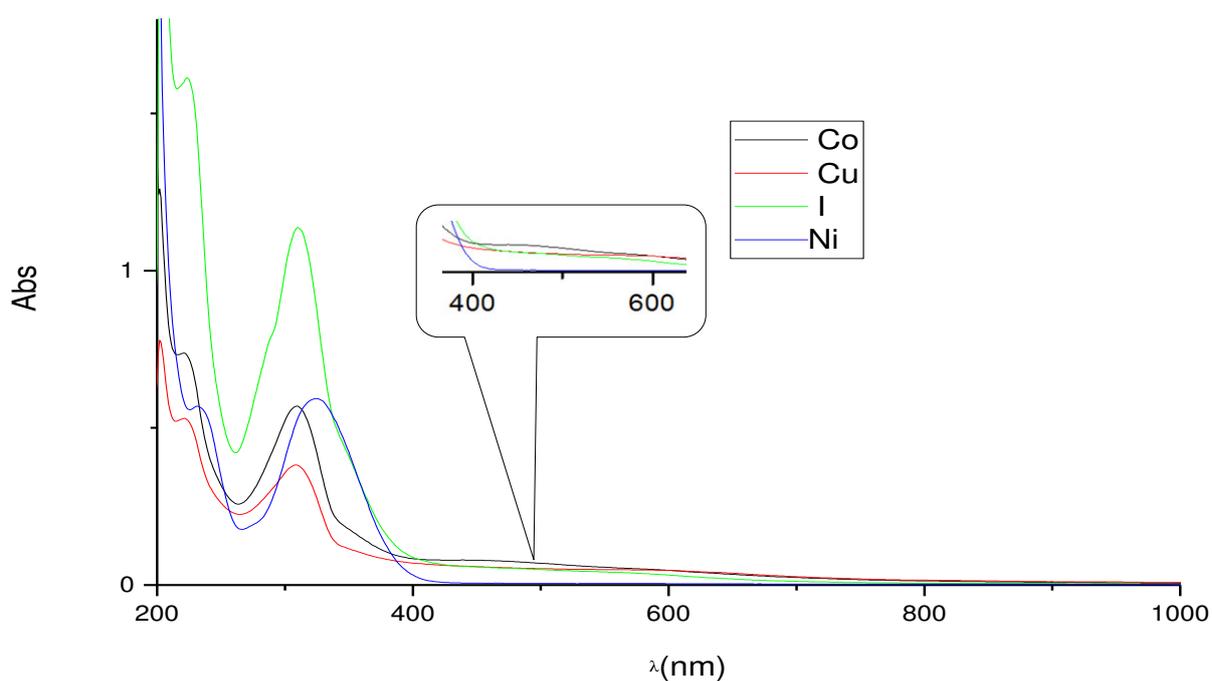


Fig.IV.4 : Spectre UV-vis .du ligand I et les complexes Co-I,Cu-I,Ni-I

B) Conclusion :

Dans cette partie on a essayé de confirmer la formation des complexes des métaux de transitions et d'après les résultats obtenus on a pu donner une idée sur la participation des sites donneurs des électrons du ligand à la complexation avec les métaux de transition dans les conditions trouvés dns la littérature.

Conclusion Générale

Conclusion générale :

Cette recherche nous a permis:

De familiariser quelques techniques de synthèse et de purification des complexes des métaux de transition (Co, Cu et Ni) avec la base de Schiff 4-hydroxy-3-[(1*E*)-*N*-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)ethanimidoyl]-6-methyl-2*H*-pyran-2-one

1. ». Le choix de ce ligand diffère par la nature et le nombre de leur site de coordination Et la capacité de former des complexes stables
2. D'exploiter les résultats obtenus par les différentes techniques spectrophotométriques UV-visible et IR.

Les résultats physicochimiques montrent une différence de propriétés spectroscopiques entre le ligand et son complexe métallique dû à la formation de nouvelles liaisons entre le ligand et le cation métallique ; liaison de coordination (M-L).

En conclusion de ce qu'on a trouvé comme résultats dans ce modeste travail, et d'après les résultats initiales de infra rouge et UV-Vis, on peut dire qu'il y a une formation des complexes des métaux de transition et cela apparait clairement dans le résultat donné par UV-Vis et la délocalisation des bandes d'absorption des complexes par rapport aux ligand. Même remarque a été trouvé pour l'infra rouge, et ici ce qui est plus important les nouvelles bandes M-O et M-N qui nous confirme la complexation du métal (Co^{II} , Ni^{II} et Cu^{II}) avec les sites donneurs de notre ligand

En perspective.

Ces résultats sont prometteurs et ouvrent la voie vers les caractérisations par les autres techniques physico chimiques telque RPE, DRX, analyse élémentaire ainsi les méthodes électrochimiques pour étudier les couples rédox des métaux de transition

Etude biologique pour voir l'activité de ces derniers.

Référence Bibliographique

Référence Bibliographique :

- [1] V.P.Pfeiffer, E.Buchholz et O.Bauer, J.Prak.Chem., **1931**, 129,163.
- [2] R.H.Holm et K.Swaminathan, Inog.Chem., **1962**, 1, 599.
- [3] A.Syami et M. Maurya, Transition Met., **1986**, 11,172.
- [4] P. Allain, Les médicament, **2006**.
- [5] F.DAR KEBIRA, Synthèses, caractérisations et étude structurale des complexes de nickel et de cuivre, thèse de magister, Abou Bekr Belkaid Tlemcen 2013.
- [6] T.Mahmud, Synthesis and characterization of the amino acid Schiff bases and their complexes with copper (II), university of MANCHISTER, UK 2010.
- [7] M.A.Ashraf, et al. Synthesis, characterization and biological Activity of Schiff Bases. in International Conference on Chemistry and Chemical Process. 2011.
- [8] T.M.Tallon, Synthesis of imidazole schiff base ligands, their silver (I) complexes and their activities against candida albicans, 2010, thèse de doctorat, Department of Chemistry, The National University of Ireland,Maynooth.
- [9] A.M.Krzysztof Sztanke, Anna Osinka , Malgorzata Sztanke An insight into synthetic Schiff bases revealing antiproliferative activities in vitro. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2013. **21**: p. 3648-3666.
- [10] A.Rahman, L.H., et al., Some new nano-sized Fe (II), Cd (II) and Zn (II) Schiff base complexes as precursor for metal oxides: Sonochemical synthesis, characterization, DNA interaction, in vitro antimicrobial and anticancer activities. Bioorganic Chemistry, 2016. **69**: p. 140-152.
- [11] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology (1997).
- [12]K.Lakhdar ; Acylation d'une amine primaire en vue de l'obtention d'un précurseur de base de schiff, Mémoire de fin d'études (2011), Université de Ouargla.
- [13]R. H. Holm, G. N. Evrett, A. Chakavorty, Prog. Inorg. Chem.7(1971)83
- [14] R. H. Holm, M. J. O' Connor; Prog. Inorg. Chem.14(1971)241.
- [15]RENE MILCENT.**Chimie organique.**, avenue du Hoggar .Parc d'Activité de Courtabœuf, BP 112 .91944 Les Ulis Cedex A, France. Chimie organique hétérocyclique, EDP Sciences 17, 2003.np 534
- [16] RENE MILCENT. Chimie organique,17, avenue du Hoggar .Parc d'Activité de Courtabœuf, BP 112 .91944 Les Ulis Cedex A, France. Chimie organique hétérocyclique, EDP Sciences, 2003.np 548
- [17] R.J.;Fessenden. J.S.Fessenden,.OrganicChemistry,Ed.6th ,Brooks/Cole Publishing Company, USA, pp 563-5641998. (14)Streitwieser, A.; Heathcock, C. H.; Kosower, E. M. Introduction organic Chemistry, Ed. 4Th Prentice hall. New Yersey USA. 1998.

- [18] C. Ouahes; Chimie inorganique, Ed., O.P.U., 307 (1988).
- [19] R.J. Burt, Leigh et C. J. Pickett; J. Chem. Soc. Chem. Comm.,940 (1996).
- [20] B.F. Watkins, J.R. Behling, E.Kariv et L.L.Miller; J. An. Chem. Soc., 97, 3549 (1975).
- [21] S. Dutta et A. Chakratvorty; Polyhedron, 13, 1811 (1994).
- [22] C.Y.Wong et R.M^c Donald; Inorg. Chem., 35, 325 (1996).
- [23] V.Barda, J.Varquez, F.Lopez, R.Santillan, et N.Farfan; J.Org.-met.Chem., 690, 23, (2005).
- [24] R.Manchauda; Coord. Chem. Rev., 1, 144 (1995).
- [25] M.S.Ray, R.Bha Hacharya, S.Chaudhuri, L.Rigi, G.Bocelli, et G.Mukhopadhyay,
- [26] M.Mikuriya et A.Kawamori; Chem.Lett., 1095 (1995).
- [27] M.Amirnasr, K.J.Schenk, Schenk, S.Meghdani, et M.Morshedi; Polyhedron (2005).
- [28] L.Salmon ET all; Chem. Com., 762 (2003).
- [29] T.Le Borgne et all ; Chem, Eur, J., 8, 773 (2002).
- [30] Matsumoto, Masakatsu; Kuroda, Keiko., Tetrahedron Lett. 22: 4437- 4440, 1981.
- [31] T.L. Gilchrist (Heterocyclic Chemistry).296, 1985.
- [32] R. Atkins, G. Brewer, E. Kokot, G.M. Mockler and E. Sinn, Inorg.Chem, 24: 127-134, 1985.
- [33] D.Sasaki, Pujol and A. Gaudemer, Inorg. Chim. Acta, 134: 53-57, 1987.
- [34] J.-P. Costes. M.L Fernandez-Garcia / Inorganica Chimica Acta 237: 57-63, 1995.
- [35] N.Brefuel, Isabelle Vang, Sergiu Shova, Franc,oise Dahan, Jean-Pierre Costes,Jean Pierre Tuchagues. Polyhedron 26 : 1745–175, 2007.
- [37] A. Kheniche , Synthèse et caracterisation de ligands et complexes des manganese (ii)- bases de schiff pentadentates du type n,n'-bis(3-minopropyle) salicyldiiminato études des propriétés electrocatalytiques de complexes de manganèse en présence d'oxygene moléculaire. mémoire de magister universite mohamed boudiaf m'sila ; p137 ;p13,14(consulté sur internet le : 25/09/2011).
- [39] J.c.-bunzli ; Laboratoire de chimie supramoléculaire des lanthanides, BCH 1402 CH-1015 Lausanne.
- [40] Y. Haidye , Sylvestrene , coord chem.Rev,99(1990)253.
- [41] J.-C. Bünzli, Chimie de coordination, Chimie de coordination (2005).
- [42] F.Zohra CHIBOUB FELLAH, Synthèse et détermination structurale de complexes de métaux de transition et d'entités 3d-4f, Délivrée par : l'Université Paul Sabatier - Toulouse et l'Université Aboubaker Belkaid - Tlemcen – Algérie Le 29 Juin 2008
- [43] M. Gerloch et EC.Constable ; Transition metal chemistry, Editions VCH., Weinheim, New York, Tokyo, 211 (2000).
- [44] A.Mamahan and R.c.Alberts, Phys. Rev. 31, 1909 (1985).

Référence Bibliographique

- [45] M. Gerloch et EC. Constable; Transition metal chemistry Edition VCH; Weinheim, New York, Tokyo, 211 (2000).
- [46] S. Aicha Physique et chimie de la matière condensée.L'évolution de l'élasticité dans les métaux de transition ,(2010).
- [47] P. Pradyot; Handbook of inorganic chemicals, McGraw-Hill, (2003).
- [48] H.S Schiff; Ann. Chim., **131**, 118 (1864).
- [49] Le cuivre et ses alliages; Métallurgie, application, centre d'information du cuivre, Paris, (1989).
- [50] M. David Bishop, Group Theory and Chemistry, Courier Corporation, **2012**.
- [51] J.Louis Burgot, Chimie analytique et équilibres ioniques, Lavoisier, **2011**.
- [52] D. Cachau-Herreillat, Des expériences de la famille acide-base, De Boeck Supérieur, **2005**.
- [53] P.W. Atkins, Loretta Jones, Principes de chimie, De Boeck Supérieur, **2007**.
- [54] François Ramade , Introduction à l'écochimie: Les substances chimiques de l'écosphère à l'homme, Lavoisier, **2011**.
- [55] M.Frénot, E.Vierling, Biochimie des aliments: diététique du sujet bien portant, Wolters Kluwer France, **2002**.
- [56] Ivano Bertini, Astrid Sigel, Handbook on Metalloproteins, CRC Press, **2001**.
- [57] A. Trujillo, M. Fuentealba, D. Carrillo, Carolina Manzur, Isabelle Ledoux-Rak, Jean-Rene Hamon, and Jean-Yves Saillard. Inorg. Chem.49, 2750–2764, 2010
- [58] A.F. Miller. Curr Opin Chem Biol. **2004**, 8, 162-168.
- [59] K. RANDERATH et G. VILLARS ; Chromatographie sur couche mince, (1971).
- [60] P. Aprino, A. Prevot, J. Serpiner, J. Tranchant, A. Vergnol, P. Witier, Manuel Pratique De Chromatographie En Phase Gazeuse, 4ème Edition, Masson, Paris, (1995).
- [61] M. CHAVANNE, G. J. BEAUDOIN, FLAMAND. Chimie organique expérimentale, Edition Modulo Belin.
- [62] R. G. Konsler, Karl, J. Jacobsen, E. N. Cooperative z asymmetric Catalysis with Dimeric Salen Complexes. J. A. Chem. Soc, 120 10780. (1998).
- [63] [Http://Eduscol.Education.Fr/Rnchimie/Chi_Org/Viollon/Tp6.Pdf](http://Eduscol.Education.Fr/Rnchimie/Chi_Org/Viollon/Tp6.Pdf).
- [64] J. Mesplède, and J. Randon, 100 manipulations de chimie générale et analytique 2004: Editions Bréal.
- [65] W.B Jensen,. The Oesper Collections In The History Of Chemistry. In Abstracts Of Papers Of The American Chemical Society. 2002. Amer Chemical Soc 1155 16th St, Nw, Washington, Dc 20036 Usa.
- [66] C. Herman; Chimie organique, Edition Dunode, Paris, (1997).
- [67] Velit. Kasumov, Spectrochimic Acta, 451-460 (2001).

Référence Bibliographique

- [68] M. Chavanne, A. Jullien et G. J. Odermato; chimie organique experimentale, (1991).
- [69] A. J. Bard et L. R. Faulkner; Electrochimie : méthodes et applications, Ed Masson, Paris (1983).
- [70] J.Yves, Les orbitales moléculaires dans les complexes, Editions Ecole Polytechnique, 2003.
- [71] F.Baptiste , Paquets d'onde vibrationnels créés par ionisation de H₂ en champ laser intense, Presses univ. de Louvain, 1 janv. 2005.
- [72] LalDhar Singh Yadav , Organic Spectroscopy, Springer Science & Business Media, 2013.
- [73] Francis Rouessac , Annick Rouessac, ANALYSE CHIMIQUE, 6 édition, Dunod, Paris, 2004.
- [74] B. K. Sharma, Instrumental Methods of Chemical Analysis, Krishna Prakashan Media, 2000.
- [75] Encyclopaedia Universalis , Chimie analytique (2004).
- [76] W.O.George, and P.S. McIntyre, *Infrared spectroscopy*1987: John Wiley & Sons Inc.
- [77] S.Westholler; Chimie analytique, D. Boeck University, (1999).
- [78] S. Flügge, Light and Matter II, Springer, 2013.
- [79] C. Brian Smith, Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach, CRC Press, 1998.
- [80] S. MESSALI Ep MAIZA, Conception de nouveaux matériaux d'électrodes à base de motifs électropolymérisables - Application de ces électrodes modifiées en électrocatalyse.2015

Résumé

Les études réalisées dans ce travail ont pour objectifs la synthèse, l'étude spectrales, l'étude du mode de coordination vis-à-vis du cobalt (II), Cu (II) et du nickel (II) d'une base de Schiff .

Les structures des produits synthétisés ont été identifiés par les méthodes physico chimiques IR, UV-Visible, point de fusion et la mesure de la conductivité donc La réalisation du présent travail nous a permis de maîtriser quelques techniques de synthèse et l'exploitation des spectres des différentes techniques utilisés .

Mots clés

Ligand, bases de Schiff, complexe, IR, UV-VIS, Pf

Abstract

The studies carried out in this work concerning the synthesis, the structural study, the coordination mode study with respect to cobalt (II), Cu (II) and nickel (II) of a tetradentate Schiff base.

The structures of the synthesized products were identified by the spectral data IR, UV-Visible and by conductimetry so The realization of the present work allowed us to master the techniques of synthesis and the exploitation of the spectra of the different techniques of spectral analysis.

Keywords :

Ligand, Schiff bases, complex, IR, UV-VIS, Pf

ملخص

الدراسات التي أجريت في هذا العمل تتعلق بالمعقدات او الدراسة الهيكلية ، هذه الاخيرة خصصناها لدراسة وضع التنسيق فيما يتعلق بالكوبالت والنحاس و النيكل مع جذر لقاعدة شيف.

تم تحديد هياكل المنتجات المركبة بفضل البيانات الطيفية IR والأشعة فوق البنفسجية المرئية، لذلك سمح لنا تحقيق العمل الحالي بإتقان طرق التركيب او التكوين وكيفية تحليل الاطياف المختلفة لهذه التقنيات

الكلمات المفتاحية:

قواعد شيف ، المجمعات ، الطيفية المرئية الطيفية تحت الحمراء