الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة سطيف 1 فرحات عباس
Sétif 1 University- Ferhat ABBAS
كلية العلوم
Faculty of Sciences
قسم الكيمياء
Department of chemistry

Setif 1 University - Ferhat ABBAS

Faculty of Sciences

Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière
Département : Chimie
Spécialité : Chimie physique

THEME

Etude comparative (expérimentale/théorique) de complexes de coordination à base d'un ligand type base de Schiff.

Présenté par : **Djemili Aya**

Boumaza Amani

Date de soutenance : 21 Juin 2025

Jury de soutenance

Président : **Dr. HAMZA Djamel Eddine**
Encadreur : **Pr. AGGOUN Djouhra**
Co-encadreur : **Dr. MESSASMA Zakia**
Examinatrice : **Dr. MOUSSAOUI Naima**

Promotion : 2024/2025.

RESUME

Le présent travail traite la synthèse, la caractérisation et l'analyse théorique de complexes de coordination à base d'un ligand de type Schiff, obtenus à partir du 2,4-dihydroxybenzaldéhyde et de la 4-méthoxyphényléthylamine, en présence des ions Ni(II) et Cu(II). L'étude expérimentale repose sur des techniques spectroscopiques (UV-Visible, IR), électrochimiques (voltammétrie cyclique), et de microscopie AFM pour l'analyse morphologique des films. Les calculs DFT ont permis d'approfondir la compréhension des propriétés électroniques et structurales des composés. Le complexe de nickel synthétisé a été exploité dans la réaction de catalyse électrochimique homogène.

ABSTRACT

The present work treats the synthesis, characterization and theoretical investigation of coordination complexes based on Schiff base ligand, derived from 2,4-dihydroxybenzaldehyde and 4-methoxyphenylethylamine with Ni(II) and Cu(II) ions. The experimental study is based on spectroscopic (UV-Vis and IR), electrochemical (cyclic voltammetry) and AFM microscopy techniques for the morphological analysis of the films. DFT calculations further elucidated the electronic and structural properties of the compounds. The synthesised nickel complex was exploited in the homogeneous electrochemical catalysis reaction.

الملخص

يعالج هذا العمل تخليق ودراسة معقدات تنسيق تحتوي على ليجند من نوع قاعدة شيف، مح ّضة من 2,4-ديهيدروكسي بنزالدهيد و4-ميثوكسي فينيل إيثيل أمين مع أيوني النيكل الثنائي والنحاس الثنائي. اعتمدت الدراسة التجريبية على تقنيات طيفية)التحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي – المرئي والتحليل الطيفي باألشعة تحت الحمراء(، وتحليل كهربائي كيميائي)القياس بالڤولطامترية الدورية(، باإلضافة إلى الفحص المورفولوجي لألغشية بواسطة مجهر القوة الذرية. كما ساعدت الحسابات النظرية وفق نظرية دالة الكثافة على فهم أدق للخصائص االلكترونية والتركيبية لهذه المعقدات. تم استغالل مركب النيكل في تفاعل التحفيز الكهروكيميائي المتجانس.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale 1

CHAPITRE I

I. Introduction 4
II. Les ligands type bases de Schiff 4
II.1. Définition 4
II.2. Synthèse des ligands type base de Schiff 5
II.3. Classification des ligands bases de Schiff 6
III. Généralités sur les métaux de transition 7
III.1. Définition 7
III.2. Position des métaux de transition dans le tableau périodique 7
III.3. Propriétés générales des métaux de transition 8
III.4. Le Nickel « Ni » 8
III.5. Le cuivre « Cu » 9
IV. Généralités sur les complexes de coordination 10
IV.1. Définition d'un complexe 10
IV.2. Les complexes dérivés des bases de Schiff 11
IV.3. Les complexes bases de Schiff symétriques 11
IV.4. Les complexes bases de Schiff non symétrique 12
IV.5. Les complexes bases de Schiff asymétriques (chiralité) 12
IV.6. Factures influençant sur la stabilité d'un complexe 13
V. Les applications des complexes base de Schiff 14
V.1. Dans la catalyse 14
V.2. L'époxydation 15
V.3. L'oxydation des alcools 17
V.3.1. Activité catalytique pour l'oxydation des alcools d'un complexe de nickel(II) 18
V.3.2. Activité catalytique pour l'oxydation des alcools d'un complexe de cuivre(II) 19
V.4. La réduction des halogénures d'alkyles 20
V.3. L'oxydation des alcools 17
V.3.1. Activité catalytique pour l'oxydation des alcools d'un complexe de nickel(II) 18
V.3.2. Activité catalytique pour l'oxydation des alcools d'un complexe de cuivre(II) 19
V.4. La réduction des halogénures d'alkyles 20
VI. Conclusion 21

CHAPITRE II

Introduction 24
PARTIE A : Les techniques expérimentales de caractérisation 24
I. Synthèse du ligand base de Schiff et ses complexes métalliques de nickel (Ni^{II}) et de cuivre (Cu^{II}) 25
II. Méthodes physicochimiques d'analyse 25
II.1. La chromatographie 25
II.1.1. La chromatographie sur couche mince (CCM) 26
II.1.2. Principe 26
II.1.3. Application 27
II.2. Le point de fusion 27
II.3. Conductivité molaire 28
II.4. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Vis 28
II.4.1. Principe 29
II.4.2. Applications 29
II.5. La spectroscopie infrarouge 30
II.5.1. Principe 30
II.5.2. Applications de la spectrométrie IR 30
II.6. La voltammétrie cyclique (VC) 31
II.6.1. Principe 32

II.6.2. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électro-chimiques 33
II.7. Microscopie à force atomique 34
III. Dispositif expérimental, réactifs et solvants utilises 34
III.1. Dispositif expérimental 34
III.2. Appareillages et instrumentation de caractérisation 35
III.2.1. Chromatographie sur couche mince 35
III.2.2. Température de fusion 35
III.2.3. Conductivité molaire 35
III.2.4. Infrarouge 36
III.2.5. UV-visible 36
III.2.6. Voltammétrie cyclique 37
III.2.7. AFM 38
III.3. Les réactifs utilisés 38
III.4. Les solvants utilisés 38
III.5. Les sels métalliques 39
III.6. Electrolyte support 40
PARTIE B : Approche théorique - Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT): Différents Concepts et Outils Utilisés 40
I. Descripteurs moléculaires 40
I.1. Descripteurs quantiques / électroniques 41
I.1.1. Le potentiel d'ionisation (I) 41
I.1.2. L'affinité électronique (A) 41
I.1.3. L'électronégativité (χ) 41
I.1.4. Le potentiel chimique électronique (μ) 41
I.1.5. La dureté globale (η)… 41
I.1.6. La mollesse (S) 42
I.1.7. Énergie gap (ΔE) 42
I.1.8. L'indice de l'électrophile globale (ω) 42
I.2. Logiciel Gaussian 42
I.3. Gauss View 42
II. La base B3LYP-6-31G(D,P) 43
Conclusion 43

CHAPITRE III

I. Introduction 47
II. La synthèse des composes type base de Schiff 47
II.1. Synthèse du ligand (HL) 47
II.2. Synthèse des complexes base de Schiff de Ni(II) et de Cu(II) 48
III. Etude physico-chimiques des composes synthétisés 50
IV. Caractérisation spectroscopique 51
IV.1. La spectrophotométrie UV-Visible (UV-Vis.) 51
IV.1.1. La spectrophotométrie UV-Visible dans le méthanol 51
IV.1.2. La spectrophotométrie UV-Visible dans le DMF 52
IV.1.3. La spectrophotométrie UV-Visible dans l'ACN 53
IV.1.4. La spectrophotométrie UV-Visible du ligand HL dans différents solvants MeOH, DMF et ACN 54
IV.2. Spectrométrie infrarouge (IR) 55
IV.2.1. Spectre IR du ligand HL 56
IV.2.2. Spectres IR des complexes Ni(II)-$(L)_2$ et Cu(II)-$(L)_2$ 56
V. Etude électrochimique 59
V.1. Partie expérimentale 59
V.2. Analyse par microscopie à force atomique (AFM) 60

V.3. Comportement électro chimique du complexe de cuivre..... 60
V.4. Comportement électrochimique du complexe de nickel.....65
V.5. Electropolymérisation sur FTO et étude de la morphologie des dépôts par AFM 68
V.5.1. Étude morphologique des nanostructures de Cu(II)-$(L)_2$.....68
V.5.2. Étude morphologique des nanostructures de Ni(II)-$(L)_2$..... 69
V.6. Electro-réduction catalytique avec le complexe de Nickel 70
VI. Les calculs de la chimie quantique 71
VI.1. La géométrie moléculaire.....71
VI.2. Analyse des orbitales moléculaires frontières (FMO) 75
VI.3. Analyse du potentiel électrostatique moléculaire (MEP).....78
VII. Conclusion 80
Conclusion générale 83