الجمهوريـــــة الجزائريـــــة الديموقراطيـــــة الشعبيـــــة
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التـــعـليـم العـــالي والبـحث العـلـمـي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR جـــامعة سعيدة – د. مولاي الطاهر

Faculté des Sciences et Technologie العلوم والتكنولوجياكلية

Département de Science de la matière قسم علوم المادة

MEMOIRE

Elaboré en vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie inorganique

Intitulé :

Caractérisations physicochimiques d'une série des composés organométalliques

Présenté par :

Korichi Assia

Soutenu le ....., devant le jury composé de :

M. Boutaleb Miloud	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Président
M. Brahim Houari	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Encadrant
M. Ouici Houari Boumediene	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Examinateur

Année universitaire 2025/2026

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

À la mémoire de mes chers parents,

À mes frères et à ma sœur,
pour leur présence et leurs encouragements constants.

À mon fils Adam,
À mes chères amies Djamila et Dina

Remerciements

Je remercie avant tout Dieu le Tout-Puissant de m'avoir donné la santé, la volonté et la patience nécessaires pour mener à bien ce travail.

Ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie, synthèse propriétés et application de l'Université de saida. J'exprime ma profonde gratitude à mon encadrant,

Je remercie M. Brahim Houari et M. Houari Ouici d'avoir accepté de diriger ce travail. Leurs conseils, leur disponibilité et la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de cette étude m'ont été précieux.

Je remercie vivement le membre du jury d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail. Je remercie M. Boutaleb Miloud de me faire l'honneur de présider ce jury, ainsi que M. Houari Ouicid'avoir accepté d'en être examinateur.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble du personnel technique des laboratoires de chimie, pour leur aide et leur disponibilité lors de la réalisation de la partie expérimentale, ainsi qu'à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation durant ces années d'études.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes amies pour leur soutien constant et leurs encouragements.

Résumé

Ce travail porte sur la synthèse et la caractérisation d'un ligand base de Schiff symétrique, le N,N'-bis(salicylidène)-1,3-phénylènediamine (imine, H_2sal.m.ph), et de ses complexes avec le cuivre(II), le nickel(II), le cobalt(II) et le zinc(II). Le ligand a été obtenu avec un rendement de 91,2 % par condensation de deux équivalents de salicylaldéhyde avec un équivalent de méta-phénylènediamine, en milieu méthanolique tamponné par l'acétate de sodium. Les complexes, préparés avec un équivalent du chlorure métallique hydraté, présentent des rendements de 48 à 75 % suivant l'ordre Cu > Ni > Zn > Co, conforme à la série d'Irving-Williams. La position méta des deux fonctions amine confère au ligand un comportement bis-bidenté : les sites donneurs N,O divergent et ne peuvent se refermer sur un même cation. La spectrophotométrie ultraviolet-visible attribue au ligand les bandes observées vers 300 et 343 nm, le complexe de zinc(II) de configuration d^{10} servant de témoin spectroscopique, tandis que le complexe de cuivre(II) se distingue par un transfert de charge phénolate-métal étendu dans le visible.

Mots-clés : base de Schiff, méta-phénylènediamine, complexes de métaux de transition, effet de solvant.

Abstract

This work deals with the synthesis and characterisation of a symmetrical Schiff base ligand, N,N'-bis(salicylidene)-1,3-phenylenediamine (imine, H_2sal.m.ph), together with its complexes with copper(II), nickel(II), cobalt(II) and zinc(II). The ligand was obtained in 91.2 % yield by condensation of two equivalents of salicylaldehyde with one equivalent of meta-phenylenediamine in methanol buffered with sodium acetate. The complexes, prepared with one equivalent of the corresponding hydrated metal chloride, show yields from 48 to 75 % following the order Cu > Ni > Zn > Co, in agreement with the Irving-Williams series. The meta position of the two amine functions gives the ligand a bis-bidentate behaviour: the N,O donor sets diverge and cannot close around a single cation. Ultraviolet-visible spectrophotometry assigns the bands near 300 and 343 nm to the ligand, the d^{10} zinc(II) complex serving as a spectroscopic reference, while the copper(II) complex shows a broad phenolate-to-metal charge transfer band extending into the visible region.

Keywords: Schiff base, meta-phenylenediamine, transition metal complexes, solvent effect.

ملخص

يتناول هذا العمل تحضير وتوصيف ليغاند من نوع قاعدة شيف متماثل، وهو N,N'-bis(salicylidène)-1,3-phénylènediamine، ومعقداته مع النحاس والنيكل والكوبالت والزنك. حُضّر الليغاند بمردود 91,2 بالمائة بتكاثف مكافئين من السالسيلألدهيد مع مكافئ واحد من ميتا-فينيلين ثنائي الأمين في وسط ميثانولي منظَّم بأسيتات الصوديوم، في حين تراوحت مردودات المعقدات بين 48 و75 بالمائة وفق الترتيب: النحاس ثم النيكل ثم الزنك ثم الكوبالت. وتمنح الوضعية ميتا لمجموعتي الأمين الليغاند سلوكاً ثنائي السن المزدوج، إذ يتباعد موقعا الارتباط N,O ولا يمكنهما الإحاطة بكاتيون واحد. وقد نُسبت الحزمتان الملاحظتان عند 300 و343 نانومتر إلى الليغاند، مستعملاً معقد الزنك مرجعاً طيفياً، في حين يتميز معقد النحاس بانتقال شحنة من الفينولات نحو المعدن يمتد في المجال المرئي.

الكلمات المفتاحية: قاعدة شيف، ميتا-فينيلين ثنائي الأمين، معقدات المعادن الانتقالية، تأثير المذيب.

Liste des abréviations et des symboles

Abréviations

H_2L	Ligand base de Schiff neutre, sous forme phénolique
Imine	N,N'-bis(salicylidène)-1,3-phénylènediamine
HL^-	Ligand monodéprotoné
Salphen	N,N'-bis(salicylidène)-1,2-phénylènediamine (isomère ortho)
Salen	N,N'-bis(salicylidène)éthylènediamine
m-PDA	méta-phénylènediamine (1,3-diaminobenzène)
DMF	N,N-diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
MeOH	Méthanol
AcOH	Acide acétique
UV-Vis	Spectrophotométrie ultraviolet-visible
IR	Spectroscopie d'absorption infrarouge
RMN	Résonance magnétique nucléaire
DRX	Diffraction des rayons X
ATG	Analyse thermogravimétrique
TC / TCLM	Transfert de charge / transfert de charge ligand vers métal
ESCC	Énergie de stabilisation du champ cristallin
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases (acides et bases durs et mous)
VSEPR	Valence Shell Electron Pair Repulsion
DPPH	2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle

Symboles

A	Absorbance
C	Concentration molaire (mol/L)
L	Trajet optique de la cuve (cm)
E	Coefficient d'absorption molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
λ_{max}	Longueur d'onde du maximum d'absorption (nm)
$\Delta\lambda$	Déplacement de la longueur d'onde (nm)
N	Nombre d'onde (cm^{-1})
Δ_o	Éclatement du champ cristallin en symétrie octaédrique
Δ_t	Éclatement du champ cristallin en symétrie tétraédrique
ε_r	Constante diélectrique relative du solvant
$E_T(30)$	Paramètre empirique de polarité de Reichardt (kcal/mol)
DN	Nombre donneur de Gutmann
μ_{eff}	Moment magnétique effectif (magnétons de Bohr)
Λ_M	Conductivité molaire ($S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$)
M	Masse molaire (g/mol)
N	Quantité de matière (mol ou mmol)

M	Masse (g)
β_n	Constante globale de formation d'un complexe
PKa	Constante d'acidité, exprimée en cologarithme

Table des matières

Introduction générale **1**

Chapitre I : Généralités sur la chimie de coordination **4**

I.1. Introduction **5**
I.2. Notions fondamentales **6**
I.2.1. Repères historiques 6
I.2.2. Définitions et vocabulaire 6
I.2.3. Nature de la liaison de coordination 7
I.2.4. Nombre de coordination et géométries 8
I.2.5. Les modèles théoriques de la liaison métal-ligand 9
I.2.5.1. La théorie de la liaison de valence 9
I.2.5.2. La théorie du champ cristallin 9
I.2.5.3. La théorie du champ des ligands et des orbitales moléculaires 11
I.2.6. Stabilité des complexes 12
I.3. Les ligands **13**
I.3.1. Définition et classification par denticité 13
I.3.2. Les principaux types de ligands 14
I.4. Les métaux de transition de la première série **15**
I.4.1. Caractères généraux 15
I.4.2. Les quatre métaux étudiés 16
I.5. Conclusion **17**

Chapitre II : Caractérisation des ligands bases de Schiff et de leurs complexes **19**

II.1. Les bases de Schiff **20**
II.1.1. Historique et définition 20
II.1.2. Mécanisme de formation 20
II.1.3. Facteurs influençant la condensation 21
II.1.4. Stabilité et tautomérie 22
II.1.5. Classification selon la denticité 23
II.1.6. Influence de la position des fonctions amine sur le pont aromatique 24
II.2. Complexes des métaux de transition avec les bases de Schiff **25**
II.2.1. Mode de coordination 25
II.2.2. Stéréochimie observée pour Cu(II), Ni(II), Co(II) et Zn(II) 26
II.3. Domaines d'application des bases de Schiff et de leurs complexes **27**
II.3.1. Applications biologiques et pharmacologiques 27
II.3.2. Activité antioxydante 28
II.3.3. Catalyse 28
II.3.4. Inhibition de la corrosion et applications industrielles 29
II.4. Méthodes de caractérisation **29**
II.4.1. Spectrophotométrie ultraviolet-visible 29
II.4.2. Méthodes complémentaires 31
II.5. Conclusion **32**

Chapitre III : Partie expérimentale **33**
III.1. Introduction **34**
III.1.1. Une conséquence structurale essentielle du pont méta 34
III.2. Réactifs, solvants et appareillage **36**
III.2.1. Produits chimiques utilisés 36
III.2.2. Solvants 36
III.2.3. Appareillage 37
III.3. Synthèse du ligand imine (H_2sal.m.ph) **38**
III.3.1. Principe de la réaction 38
III.3.2. Rôle de l'acétate de sodium 38
III.3.3. Mode opératoire 39
III.3.4. Quantités engagées et rendement 40
III.4. Synthèse des complexes **42**
III.4.1. Principe 42
III.4.2. Mode opératoire général 42
III.4.3. Quantités engagées 43
III.4.4. Rendements 43
III.5. Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible **47**
III.5.1. Conditions expérimentales 47
III.5.2. Spectres enregistrés 48
III.5.3. Géométries attendues 50
III.6. Étude de l'effet de solvant **52**
III.6.1. Objectif et principe 52
III.6.2. Caractéristiques des solvants 53
III.6.3. Mode opératoire 53
III.6.4. Résultats 54
III.6.5. Exploitation 56
III.7. Analyses complémentaires nécessaires **58**
III.8. Conclusion **58**
Conclusion générale et perspectives **60**
Références bibliographiques **62**

Liste des figures

Figure I.1 *Principales géométries de coordination rencontrées chez les métaux de transition.*

Figure I.2 *Levée de dégénérescence des orbitales d en champ octaédrique et en champ tétraédrique.*

Figure I.3 *Diagramme d'éclatement des orbitales d en symétrie plan carré D_{4h} pour une configuration d^8.*

Figure I.4 *Illustration de l'effet chélate : le remplacement de ligands monodentés par des ligands bidentés s'accompagne d'une augmentation du désordre moléculaire.*

Figure I.5 *Exemples de ligands ambidentés.*

Figure I.6 *Un ligand macrocyclique (18-couronne-6) et un ligand hexadenté acyclique (EDTA).*

Figure II.1 *Structure générale d'une base de Schiff. Les substituants R1, R2 et R3 peuvent être des groupements alkyle, cycloalkyle ou aryle.*

Figure II.2 *Mécanisme de formation d'une base de Schiff en catalyse acide.*

Figure II.3 *Équilibre tautomère phénol-imine / céto-amine chez les bases de Schiff dérivées du salicylaldéhyde.*

Figure II.4 *Classification des bases de Schiff selon leur denticité.*

Figure II.5 *Comparaison des ligands dérivés de l'ortho- et de la méta-phénylènediamine. La divergence des sites donneurs en position méta interdit la coordination sur un centre unique.*

Figure II.6 *Structure du ligand imine (H_2sal.m.ph), dérivé de la méta-phénylènediamine.*

Figure II.7 *Schéma général de la synthèse du ligand imine (H_2sal.m.ph).*

Figure II.8 *Les différents types de transitions électroniques dans un complexe de métal de transition.*

Figure III.1 *Comparaison des ligands à pont ortho et à pont méta. La divergence des sites donneurs en position méta interdit la coordination sur un centre unique.*

Figure III.2 *Schéma réactionnel de la synthèse du ligand imine (H_2sal.m.ph).*

Figure III.3 *Structure du ligand imine (H_2sal.m.ph).*

Figure III.4 *Organigramme du protocole expérimental.*

Figure III.5 *Montage à reflux employé pour la condensation et ligand imine (H_2sal.m.ph) obtenu après filtration et séchage.*

Figure III.6 *Structure proposée pour les complexes obtenus.*

Figure III.7 *Rendements obtenus pour les quatre complexes.*

Figure III.8 *Spectres UV-Visible du ligand et de ses complexes dans le méthanol.*

Figure III.9 *Agrandissement du domaine visible.*

Figure III.10 *Environnement de coordination proposé pour chaque centre métallique.*

Figure III.11 *Les trois comportements attendus selon la nature du solvant.*

Figure III.12 *Comparaison des paramètres de polarité des solvants.*

Figure III.13 *Spectres UV-Visible dans le DMSO.*

Figure III.14 *Spectres UV-Visible dans le DMF.*

Figure III.15 *Spectres UV-Visible dans l'acide acétique.*

Figure III.16 *Comparaison des spectres de chaque composé dans les quatre solvants.*

Liste des tableaux

Tableau I.1 Géométries usuelles en fonction du nombre de coordination.

Tableau I.2 Caractéristiques des quatre métaux de transition étudiés.

Tableau II.1 Types de transitions électroniques et ordres de grandeur des coefficients d'absorption molaire.

Tableau III.1 Réactifs utilisés et leurs caractéristiques.

Tableau III.2 Solvants utilisés et leurs caractéristiques.

Tableau III.3 Quantités engagées pour la synthèse du ligand imine (H_2sal.m.ph).

Tableau III.4 Caractéristiques du ligand obtenu.

Tableau III.5 Quantités de sel métallique engagées, pour 0,500 g de ligand (1,581 mmol) dans chaque cas.

Tableau III.6 Masses obtenues et rendements des quatre complexes.

Tableau III.7 Aspect des complexes obtenus.

Tableau III.8 Conditions d'enregistrement des spectres électroniques.

Tableau III.9 Bandes d'absorption électronique observées et attributions proposées.

Tableau III.10 Géométries attendues et transitions d-d correspondantes.

Tableau III.11 Caractéristiques des solvants retenus.

Tableau III.12 Position du maximum d'absorption dans les quatre solvants (nm).

Tableau III.13 Rapport A_{450} / A_{max}, indicateur indépendant de la concentration.

Introduction générale

La chimie de coordination occupe, depuis les travaux fondateurs d'Alfred Werner à la fin du XIXe siècle, une position centrale entre la chimie minérale, la chimie organique et la biochimie. Elle étudie les édifices moléculaires, appelés complexes, qui naissent de l'association d'un centre métallique accepteur d'électrons et de partenaires donneurs appelés ligands. Ce domaine fournit aujourd'hui des catalyseurs industriels, des agents de contraste, des médicaments anticancéreux et des matériaux moléculaires magnétiques ou luminescents [1-3].

Parmi l'ensemble des ligands disponibles, les bases de Schiff constituent une famille privilégiée. Décrites pour la première fois en 1864 par le chimiste allemand Hugo Schiff [4], ces molécules portant la fonction azométhine C=N se préparent en une seule étape, avec de bons rendements, à partir de réactifs peu coûteux : une amine primaire et un composé carbonylé. Leur intérêt tient surtout à leur modularité. En changeant l'amine ou l'aldéhyde de départ, on module à volonté la denticité, la rigidité, l'encombrement stérique et les propriétés électroniques du ligand, et par conséquent la géométrie, la stabilité et la réactivité du complexe formé [5,6].

Les bases de Schiff obtenues par condensation de deux équivalents de salicylaldéhyde avec une diamine occupent une place particulière dans cette famille. Le système salen, décrit dès 1933 par Pfeiffer et ses collaborateurs [7], et son analogue aromatique salphen dérivé de l'ortho-phénylènediamine, forment avec la plupart des cations de la première série de transition des chélates neutres et remarquablement stables. Ces ligands ont donné naissance à des complexes actifs en catalyse d'oxydation énantiosélective [8], employés comme inhibiteurs de corrosion [9], et surtout étudiés pour leurs activités antibactérienne, antifongique, antitumorale et antioxydante [10-12].

Le présent travail s'inscrit dans ce contexte, mais explore une variante structurale moins documentée. Le ligand étudié, le N,N'-bis(salicylidène)-1,3-phénylènediamine de formule $C_{20}H_{16}N_2O_2$ et désigné par imine (H_2sal.m.ph), est préparé à partir de la **méta**-phénylènediamine et non de son isomère ortho. Cette substitution, apparemment mineure, modifie profondément le comportement coordinant de la molécule.

Dans le ligand ortho, les deux atomes d'azote iminiques occupent des positions adjacentes et leurs doublets libres convergent : les deux sites donneurs N,O peuvent enserrer simultanément un même cation, et le ligand se comporte comme un chélate tétradenté N_2O_2 conduisant à des

complexes mononucléaires plans. Dans le ligand méta, les deux fonctions imine sont en positions 1,3 et les sites donneurs pointent dans des directions divergentes : il devient géométriquement impossible qu'ils se referment sur un centre unique. Le ligand se comporte alors comme un système bis-bidenté, chacun de ses deux jeux N,O étant susceptible de coordonner un cation distinct. Ce comportement est bien établi : il a été montré que les ligands de type salen dérivés des méta- et para-phénylènediamines favorisent la formation de complexes dinucléaires, là où l'isomère ortho conduit à des espèces mononucléaires [13,14].

Ce travail a pour objet la synthèse de ce ligand et de ses complexes avec quatre cations divalents de la première série de transition : le cuivre(II), le nickel(II), le cobalt(II) et le zinc(II), engagés sous forme de chlorures hydratés à raison d'un équivalent par équivalent de ligand. Les composés préparés sont caractérisés par spectrophotométrie ultraviolet-visible, cette dernière étude étant complétée par l'examen de l'effet du solvant sur les spectres électroniques, conduit dans le méthanol, le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide et l'acide acétique.

Le choix de ces quatre métaux répond à une logique précise. Le cuivre(II), le nickel(II) et le cobalt(II) occupent des positions voisines en fin de première série de transition et ne diffèrent que par leur configuration électronique, respectivement d^9, d^8 et d^7 : à ligand constant, la comparaison de leurs complexes permet de suivre l'influence de cette seule variable. Le zinc(II), de configuration d^{10}, joue un rôle différent et complémentaire. Dépourvu d'électrons d célibataires, il ne peut donner lieu à aucune transition d-d : son spectre électronique ne comporte que les bandes du ligand. Il constitue de ce fait un témoin qui permet d'identifier sans ambiguïté, chez les trois autres complexes, quelles bandes appartiennent au ligand et lesquelles relèvent effectivement du métal. Cette précaution méthodologique, rarement mise en œuvre, écarte l'une des sources d'erreur les plus fréquentes dans l'interprétation des spectres de complexes de bases de Schiff.

Ce mémoire s'organise en trois chapitres.

- Le premier chapitre rassemble les notions fondamentales de la chimie de coordination : repères historiques, vocabulaire, nature de la liaison métal-ligand et modèles théoriques qui en rendent compte, facteurs gouvernant la stabilité des complexes, puis classification des ligands par denticité et caractères des quatre métaux de transition retenus.
- Le deuxième chapitre est consacré aux ligands bases de Schiff et à leurs complexes. Il expose le mécanisme de la condensation et les facteurs qui la gouvernent, la tautomérie phénol-imine, la classification selon la denticité et, point central de ce travail, l'influence de la position des fonctions amine sur le pont aromatique. Il présente ensuite les modes de

coordination et les stéréochimies observées pour les quatre cations étudiés, les principaux domaines d'application, et enfin les méthodes de caractérisation, au premier rang desquelles la spectrophotométrie ultraviolet-visible.

- Le troisième chapitre constitue la partie expérimentale. Il détaille les réactifs et l'appareillage, les protocoles de synthèse du ligand et de ses complexes, les quantités mises en jeu et les rendements obtenus, puis expose la caractérisation par spectrophotométrie ultraviolet-visible ainsi que l'étude de l'effet de solvant et l'exploitation des spectres conduisant aux structures proposées.

Une conclusion générale rassemble enfin les principaux résultats obtenus et dégage les perspectives que ce travail permet d'envisager.

Chapitre I

Généralités sur la chimie de coordination

I.1. Introduction

La chimie de coordination occupe aujourd'hui une position charnière entre la chimie minérale, la chimie organique et la biochimie. Elle étudié les édifices, appelés complexes ou composés de coordination, qui résultent de l'association d'un centre métallique accepteur d'électrons et d'un ou plusieurs partenaires donneurs appelés ligands. Depuis les travaux fondateurs d'Alfred Werner, ce domaine n'a cesse de s'élargir, au point de fournir aujourd'hui des catalyseurs industriels, des agents de contraste, des médicaments anticancéreux et des matériaux moléculaires magnétiques ou luminescents [1-3].

Parmi l'ensemble des ligands disponibles, les bases de Schiff constituent une famille privilégiée. Décrites pour la première fois par Hugo Schiff en 1864 [4], ces molécules portant la fonction azométhine >C=N- se préparent en une seule étape, avec de bons rendements, à partir de réactifs peu coûteux : une amine primaire et un composé carbonyle. Leur intérêt tient surtout à leur modularité : en changeant l'amine ou l'aldéhyde de départ, on module à volonté la denticité, la rigidité, l'encombrement stérique et les propriétés électroniques du ligand, et donc la géométrie et la réactivité du complexe forme [5,6].

Les bases de Schiff tétradentées de type N_2O_2, issues de la condensation de deux équivalents de salicylaldéhyde avec une diamine, occupent une place particulière dans cette famille. Le système dit salen, décrit dès 1933 par Pfeiffer [7], et son analogue rigide salphen dérive de l'ortho-phénylènediamine, forment avec la plupart des cations 3d des chélates stables, souvent colorés, dont la cavité de coordination est parfaitement adaptée au rayon ionique des ions divalents. Ces complexes se sont révélés actifs en catalyse d'oxydation [8,15], comme inhibiteurs de corrosion [9], et surtout comme agents antibactériens, antifongiques, antitumoraux et antioxydants [10-12].

Ce chapitre a pour objet de rassembler les éléments théoriques et bibliographiques nécessaires à la compréhension du travail expérimental. Il s'ouvre sur les notions fondamentales de la chimie de coordination (définitions, géométries, modèles de la liaison métal-ligand, stabilité des chélates), se poursuit par une présentation des ligands puis des trois métaux de transition retenus, avant d'aborder en détail les bases de Schiff : synthèse, mécanisme, classification et applications. Il s'achève par un rappel des principes des méthodes spectroscopiques utilisées pour la caractérisation des composés préparés.

I.2. Notions fondamentales

I.2.1. Repères historiques

La découverte, au XVIIIe siècle, de composés tels que le bleu de Prusse ou le chlorure d'hexaamminecobalt(III) a longtemps résisté à toute interprétation : ces solides résultaient de la combinaison de deux sels pourtant déjà saturés au sens de la valence classique. On les désigna d'ailleurs par le terme de composés complexes, précisément parce qu'ils échappaient aux règles établies.

C'est Alfred Werner (1866-1919) qui lève l'ambiguïté en 1893 en postulant l'existence de deux valences distinctes pour un même métal [17] : une valence primaire, ionisable, qui correspond au degré d'oxydation, et une valence secondaire, dirigée dans l'espace, qui correspond au nombre de coordination. Cette seconde valence impose une géométrie précise autour du métal ; Werner en déduit, par le simple dénombrement des isomères isolables, la géométrie octaédrique des complexes de coordinence six, bien avant toute confirmation cristallographique. Ce raisonnement, purement chimique, lui vaut le prix Nobel de chimie en 1913 et fonde la chimie de coordination moderne.

La description électronique de la liaison viendra plus tard : G. N. Lewis introduit en 1923 la notion de liaison par paire d'électrons, Bethe formalise en 1929 la théorie du champ cristallin [18], et Van Vleck en développe la version orbitalaire, la théorie du champ des ligands [19].

I.2.2. Définitions et vocabulaire

Complexe. Un complexe est une entité chimique, neutre ou chargée, constituée d'un atome ou d'un ion métallique central auquel sont liés, par des liaisons de coordination, un certain nombre de molécules neutres ou d'anions appelés ligands. Sa formule générale s'écrit :

$$[ML_n]^q$$

- M : atome ou ion central, généralement un métal de transition, accepteur de doublets électroniques (acide de Lewis) ;
- L : ligand, molécule ou ion possédant au moins un doublet libre disponible (base de Lewis) ;
- n : indice ou nombre de coordination, nombre de liaisons σ métal-ligand ;
- q : charge globale de l'édifice, somme algébrique de la charge du métal et de celles des ligands.

Lorsque q est non nul, le complexe est un ion complexe, nécessairement associé à un contre-ion qui n'appartient pas à la sphère de coordination et que l'on écrit hors des crochets.

Sphère de coordination. On distingue la sphère interne, qui regroupe les ligands directement liés au métal, de la sphère externe, qui contient les contre-ions et les molécules de solvatation. Cette distinction est expérimentalement accessible : la conductivité molaire d'une solution du complexe permet de déterminer le nombre d'ions réellement dissociés et donc de savoir si un anion tel que le nitrate est coordonne ou simplement présent comme contre-ion [20].

Denticité. La denticité d'un ligand est le nombre de sites donneurs qu'il engage simultanément auprès d'un même centre métallique. Un ligand monodenté occupe une position de coordination, un ligand bidenté deux, et ainsi de suite. Un ligand polydenté qui se referme sur le métal en formant un ou plusieurs cycles est appelé chélate.

Nucléarité. Elle désigne le nombre de centres métalliques présents dans l'édifice. On parle de complexes mononucléaires (ou monométalliques) lorsqu'un seul ion central est présent, binucléaires, trinucléaires puis polynucléaires au-delà. Les complexes polynucléaires sont obtenus par l'intermédiaire de ligands pontants et constituent la base du magnétisme moléculaire [14].

I.2.3. Nature de la liaison de coordination

La liaison de coordination, encore appelée liaison dative, se distingue de la liaison covalente classique par son mode de formation : les deux électrons du doublet liant proviennent d'un seul des deux partenaires, le ligand. Ce dernier met à disposition un doublet non liant que l'ion métallique accueille dans une orbitale de valence vacante. Une fois établie, cette liaison est en tout point identique à une liaison covalente ordinaire ; seule son origine diffère. On la note conventionnellement par une flèche dirigée du ligand vers le métal (L → M).

Dans le langage de Lewis, le ligand joue le rôle de base et le métal celui d'acide. La formation du complexe est donc une réaction acide-base au sens de Lewis :

$$M^{q+} + n\,L \rightarrow [ML_n]^{q+}$$

Certains ligands ne se limitent pas à la donation σ. Les ligands dits π-accepteurs (CO, CN-, phénanthroline) possèdent des orbitales π* vacantes de symétrie compatible avec les orbitales d remplies du métal : il s'établit alors une rétrodonation du métal vers le ligand, qui renforce considérablement la liaison. A l'inverse, les ligands π-donneurs (halogénures, alcoolates,

phénolates) transfèrent une densité électronique supplémentaire vers le métal. Ces effets expliquent l'ordre de la série spectrochimique, discutée au paragraphe I.8.2 [21].

I.2.4. Nombre de coordination et géométries

Le nombre de coordination représente le nombre de liaisons σ établies entre le centre métallique et les atomes donneurs. Il dépend de trois facteurs principaux : la taille du cation, sa charge et sa configuration électronique d'une part, l'encombrement stérique du ligand d'autre part. Les valeurs rencontrées s'échelonnent de 2 à 12, mais les coordinences 4 et 6 sont de très loin les plus répandues chez les métaux 3d [1,2].

Tableau I.1 : Géométries usuelles en fonction du nombre de coordination.

N.C.	Géométrie	Hybridation	Exemple
2	Linéaire	Sp	$[Ag(NH_3)2]+$
4	Tétraédrique (T_d)	sp^3	[CoCl4]2-
4	Plan carré (D_{4h})	dsp^2	[Ni(CN)4]2-
5	Bipyramide trigonale	sp3d	[CuCl5]3-
5	Pyramide à base carrée	sp3d	[VO(acac)2]
6	Octaédrique (O_h)	sp^3d^2 / d^2sp^3	$[Co(NH_3)6]3+$

Coordinence 4. Elle recouvre deux géométries en compétition. La géométrie tétraédrique, prévue par le modèle V.S.E.P.R., est favorisée par des ligands volumineux et par des ions dont l'énergie de stabilisation du champ cristallin est faible (d^0, d^5 haut spin, d^{10}). La géométrie plan carré est au contraire caractéristique des ions d^8 associés à des ligands à champ fort : Ni(II), Pd(II), Pt(II) et Au(III). Un complexe plan carré de type MA2B2 peut présenter une isomérie cis-trans, absente en géométrie tétraédrique ; c'est précisément cette observation qui permit à Werner d'établir la stéréochimie de ces composés.

Coordinence 6. La géométrie octaédrique domine très largement. Elle est fréquemment distordue : l'allongement ou la compression selon l'axe quaternaire abaisse la symétrie de O_h à D_{4h}. Cette distorsion tétragonale est systématique pour les configurations électroniquement dégénérées, en vertu du théorème de Jahn et Teller [22] : un système non linéaire dans un état électronique dégénéré se déforme spontanément de façon à lever cette dégénérescence et abaisser son énergie. L'effet est particulièrement marque pour les ions d^9 tels que Cu(II), dont la dégénérescence porte sur les orbitales e_g antiliantes ; il explique que la plupart des complexes de

cuivre(II) présentent quatre liaisons courtes dans le plan équatorial et deux liaisons axiales nettement plus longues, jusqu'à produire, à la limite, une géométrie plan carré.

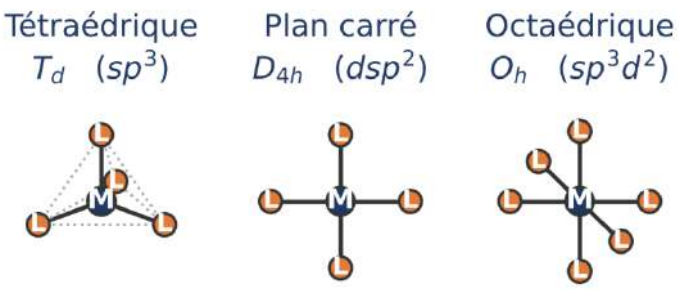


Figure I.1 : *Principales géométries de coordination rencontrées chez les métaux de transition.*

I.2.5. Les modèles théoriques de la liaison métal-ligand

Trois modèles de complexité croissante ont été successivement proposés pour rendre compte de la liaison dans les complexes.

I.2.5.1. La théorie de la liaison de valence

Développée par Pauling [23], elle décrit la formation du complexe comme le recouvrement entre les orbitaux portants les doublets libres des ligands et des orbitaux hybrides vacants du métal. Selon la nature de l'hybridation retenue - sp^3, dsp^2, sp^3d^2 ou d^2sp^3 - on rend compte respectivement des géométries tétraédrique, plan carré et octaédrique. Le modèle explique correctement les propriétés magnétiques : le recours aux orbitales d internes (d^2sp^3) impose l'appariement des électrons et conduit aux complexes dits à spin faible, tandis que l'emploi des orbitales d externes (sp^3d^2) laisse les spins parallèles et conduit aux complexes à spin fort.

Sa limite est cependant rédhibitoire pour notre propos : la théorie de la liaison de valence n'explique en aucune façon les propriétés optiques des complexes, c'est-à-dire leur couleur, et ne fournit aucune grille de lecture des spectres électroniques.

I.2.5.2. La théorie du champ cristallin

Proposée par Bethe en 1929 [18], elle repose sur une hypothèse volontairement simplificatrice : l'interaction métal-ligand est supposée purement électrostatique. Les ligands sont assimilés à des charges ponctuelles négatives, ou à des dipôles orientant leur pôle négatif vers le cation. Aucune liaison covalente n'est envisagée.

Dans l'ion libre, les cinq orbitales d sont dégénérées. L'approche des ligands crée un champ électrostatique qui déstabilise globalement ces orbitales, mais de façon inégale : les orbitales dont les lobes pointent directement vers les ligands subissent une répulsion plus forte que celles

dont les lobes se développent entre les ligands. Il en résulte une levée partielle de dégénérescence.

En symétrie octaédrique, les cinq orbitales se scindent ainsi en deux ensembles : un ensemble t_{2g} de trois orbitales stabilisées (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) et un ensemble e_g de deux orbitales déstabilisées (d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$). L'écart énergétique qui les sépare est noté Δ_o, ou 10 Dq, et constitue le paramètre central de la théorie. La conservation du barycentre impose une stabilisation de 0,4 Δ_o pour chaque orbitale t_{2g} et une déstabilisation de 0,6 Δ_o pour chaque orbitale e_g.

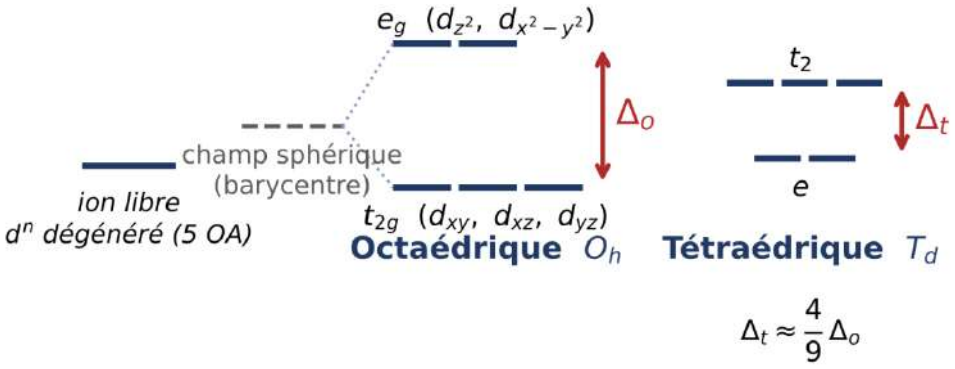


Figure I.2 *: Levée de dégénérescence des orbitales d en champ octaédrique et en champ tétraédrique.*

En symétrie tétraédrique, l'ordre est inverse - l'ensemble e est stabilise et l'ensemble t2 déstabilise - et l'écart, noté Δ_t, est nettement plus faible : pour des ligands et des distances comparables, Δ_t vaut environ 4/9 de Δ_o. C'est la raison pour laquelle les complexes tétraédriques sont pratiquement toujours à spin fort.

En symétrie plan carré (D_{4h}), qui dérive de l'octaèdre par élimination des deux ligands axiaux, l'orbitale d_z^2 est fortement stabilisée alors que l'orbitale $d_{x^2-y^2}$, dirigée vers les quatre ligands, devient très haute en énergie. L'écart Δ_1 qui sépare $d_{x^2-y^2}$ des quatre autres niveaux est alors si grand que les huit électrons d'un ion d^8 s'apparient dans les quatre orbitales inférieures : le complexe est diamagnétique. Cette configuration est celle attendue pour Ni(II) entouré d'un ligand tétradenté N_2O_2 à champ suffisamment fort.

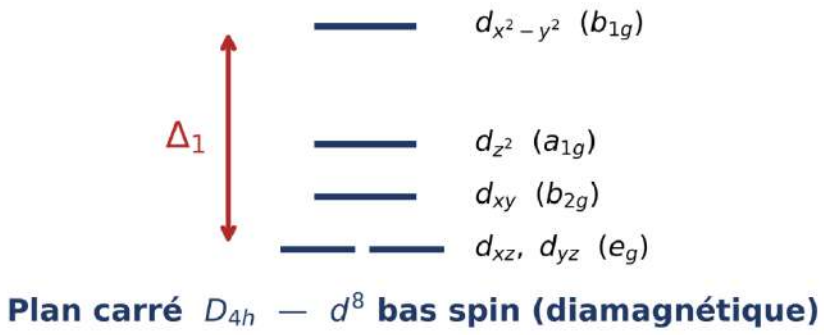


Figure I.3 *: Diagramme d'éclatement des orbitales d en symétrie plan carré D_{4h} pour une configuration d^8.*

La grandeur de Δ gouverne deux propriétés observables. Elle détermine d'abord la configuration électronique : lorsque Δ est supérieur à l'énergie d'appariement P, les électrons occupent d'abord les niveaux bas et le complexe est à bas spin ; dans le cas contraire, la règle de Hund l'emporte et le complexe est à haut spin. Elle détermine ensuite la couleur, puisque les transitions d-d responsables de l'absorption dans le visible ont précisément pour énergie un multiple de Δ.

La théorie du champ cristallin échoue néanmoins à expliquer l'ordre expérimental de la série spectrochimique : un ligand neutre comme CO ou une base faible comme CN- y produisent les champs les plus forts, ce qu'un modèle purement électrostatique ne saurait justifier.

I.2.5.3. La théorie du champ des ligands et des orbitales moléculaires

La théorie des orbitales moléculaires, appliquée aux complexes sous le nom de théorie du champ des ligands [19,21], réintroduit le caractère covalent de la liaison. Les orbitales de valence du métal et les orbitales adaptées de symétrie construites à partir des orbitales des ligands se combinent pour former des orbitales moléculaires liantes, non liantes et antiliantes délocalisées sur l'ensemble de l'édifice.

Dans ce cadre, le paramètre Δ_o cesse d'être une simple répulsion électrostatique : il représente l'écart entre les orbitales moléculaires t_{2g}, essentiellement non liantes et à fort caractère métallique, et les orbitales e_g*, antiliantes σ. La rétrodonation π vers les ligands π-accepteurs abaisse le niveau t_{2g} et augmente donc Δ_o, ce qui rend compte de la position de CO et CN- en tête de la série spectrochimique. Inversement, les ligands π-donneurs remontent le niveau t_{2g} et diminuent Δ_o. Ce modèle constitue aujourd'hui le fondement des méthodes de calcul modernes appliquées aux composés de coordination.

I.2.6. Stabilité des complexes

La stabilité d'un complexe en solution se mesure par ses constantes de formation successives K_i, ou par la constante globale βn, définie pour l'équilibre M + nL ⇌ MLn. Plusieurs facteurs, de natures différentes, gouvernent ces grandeurs.

Nature du cation. Pour une même série de ligands, la stabilité des complexes des ions divalents de la première série de transition suit un ordre remarquablement constant, connu sous le nom de série d'Irving-Williams [24] :

$$Mn(II) < Fe(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II)$$

Cet ordre résulte de la conjugaison de deux effets : la diminution régulière du rayon ionique le long de la série, qui renforce l'attraction électrostatique, et l'énergie de stabilisation du champ cristallin, maximale au voisinage de d^8-d^9. Le maximum observé pour le cuivre(II) est encore accentue par la stabilisation supplémentaire due à la distorsion de Jahn-Teller. Cette série prévoit donc que, pour un même ligand base de Schiff, le complexe de cuivre sera le plus stable des trois, devant le nickel puis le cobalt.

Nature du ligand. Le principe HSAB énoncé par Pearson [25] fournit un critère qualitatif utile : les acides durs, petits et fortement charges, s'associent préférentiellement aux bases dures (donneurs O, N), tandis que les acides mous privilégient les bases molles (donneurs S, P). Les cations Cu(II), Ni(II) et Co(II) sont des acides intermédiaires, ce qui explique leur bonne affinité pour les sites mixtes azote-oxygène des bases de Schiff. Interviennent également la basicité du site donneur, son encombrement stérique et l'accessibilité géométrique de son doublet.

Effet chélate. A nombre de liaisons métal-ligand égal, un complexe forme avec des ligands polydentés est systématiquement plus stable que celui forme avec des ligands monodentés de même nature chimique [26]. L'origine de cet effet est essentiellement entropique : la coordination d'un seul ligand bidenté libère deux molécules de solvant, de sorte que le nombre de particules indépendantes augmente au cours de la réaction. L'illustration classique est la complexation du zinc(II) hydraté par l'EDTA, ligand hexadenté :

$$[Zn(H_2O)_6]^{2+} + Y^{4-} \rightarrow [ZnY]^{2-} + 6\,H_2O$$

Une seule molécule de ligand déplace ici six molécules d'eau : la variation d'entropie est largement positive et l'enthalpie libre de réaction fortement négative. La contribution enthalpique n'est pas négligeable pour autant, notamment lorsque la chélation impose un cycle à cinq ou six chaînons, géométriquement peu contraint. Les cycles à cinq chaînons sont

généralement les plus favorables, ce qui est précisément le cas des cycles formes par les ligands de type salen.

Effet macrocyclique. Lorsque le ligand polydenté est de surcroît cyclique, la stabilité du complexe augmente encore de plusieurs ordres de grandeur par rapport à son homologue acyclique de même denticité [27]. Le ligand macrocyclique est en effet déjà préorganisé dans une conformation proche de celle qu'il adopte dans le complexe, ce qui réduit le coût entropique et enthalpique de la réorganisation. Les éthers-couronnes décrits par Pedersen [28] et les cryptands illustrent cette propriété, exploitée dans la reconnaissance sélective des cations alcalins.

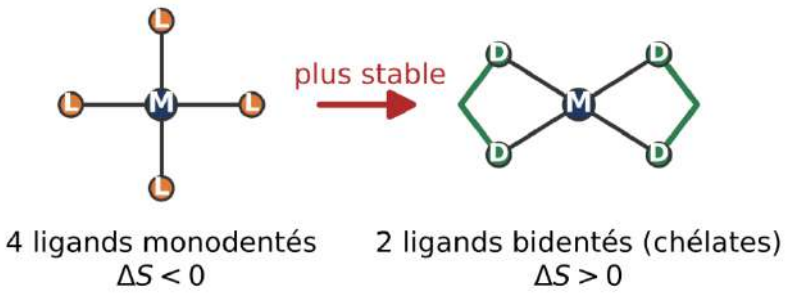


Figure I.4 *: Illustration de l'effet chélate : le remplacement de ligands monodentés par des ligands bidentés s'accompagne d'une augmentation du désordre moléculaire.*

I.3. Les ligands

I.3.1. Définition et classification par denticité

Le terme ligand dérive du verbe latin ligare, lier. Il désigne tout ion ou toute molécule possédant au moins un doublet électronique libre susceptible d'être engage dans une liaison de coordination. Les ligands peuvent être des anions monoatomiques (halogénures Cl^-, Br-, I-), des molécules neutres (H_2O, NH_3, pyridine), des anions polyatomiques (CN-, SCN-, NO2-, phénolate) ou des molécules organiques polyfonctionnelles.

La classification la plus opératoire repose sur la denticité :

- monodentés : une seule liaison avec le métal (H_2O, NH_3, Cl^-, CN-) ;
- bidentés : deux liaisons (éthylènediamine, 2,2'-bipyridine, acétylacétonate) ;
- tridentés : trois liaisons (diéthylènetriamine, terpyridine) ;
- tétradentés : quatre liaisons (salen, salphen, porphyrines) ;
- pentadentés, hexadentés (EDTA) et au-delà : polydentés.

I.3.2. Les principaux types de ligands

Ligands ambidentés. Un ligand ambidenté possède plusieurs atomes donneurs de natures différentes, mais ne peut en engager qu'un seul à la fois. Il donne donc naissance à des isomères de liaison. L'ion thiocyanate SCN- en est l'exemple canonique : il se lié par l'azote pour donner les complexes isothiocyanato (M-NCS), préférés par les cations durs, ou par le soufre pour donner les complexes thiocyanato (M-SCN), préférés par les cations mous, conformément au principe HSAB. Les ions nitrite (nitro M-NO2 ou nitrito M-ONO) et cyanure (cyano M-CN ou isocyano M-NC) présentent le même comportement.

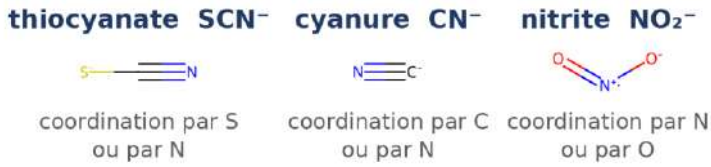


Figure I.5 : *Exemples de ligands ambidentés.*

Ligands pontants. Certains ligands sont capables de se lier simultanément à deux centres métalliques ou davantage, assurant ainsi la cohésion des édifices polynucléaires. Ils sont notés par le préfixe mu. Les plus courants sont les ions hydroxyde, oxo, sulfure, amidure et les halogénures. Le pont assure également le couplage magnétique entre les centres métalliques, ce qui fait de ces composés des modèles pour l'étude des interactions d'échange [14].

Ligands chélatants. Le terme chélate provient du grec khele, la pince. Un ligand chélatant se fixe au métal par au moins deux liaisons de coordination et forme avec lui un cycle. Le métal se trouve littéralement pince entre les fonctions du ligand. Comme indique plus haut, ces complexes bénéficient d'une stabilité nettement supérieure à celle de leurs analogues monodentés.

Ligands macrocycliques. Ce sont des ligands polydentés dont les atomes donneurs sont intégrés à un squelette cyclique comportant au minimum neuf atomes et au moins trois sites donneurs. Outre les éthers-couronnes, cette classe comprend les porphyrines et les phtalocyanines, dont l'importance biologique est considérable : le noyau porphyrinique constitue le site actif de l'hémoglobine, de la chlorophylle et des cytochromes. Les ligands salen et salphen sont souvent présentés comme des analogues ouverts et simplifiés des porphyrines, ce qui explique leur emploi fréquent comme modèles de systèmes biologiques [6].

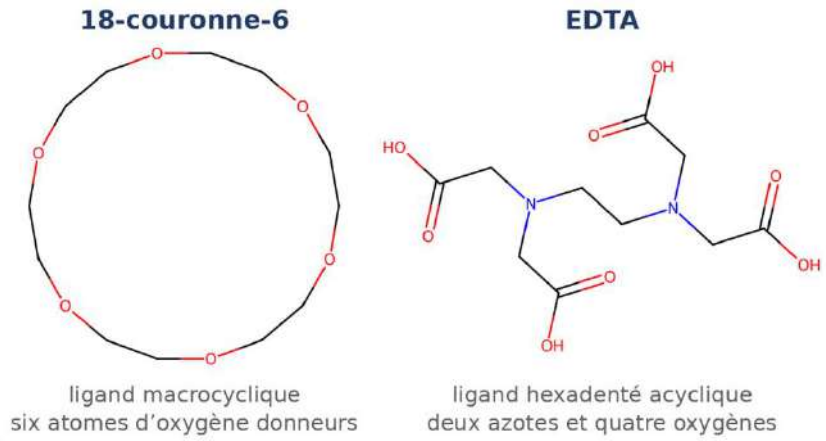


Figure I.6 *: Un ligand macrocyclique (18-couronne-6) et un ligand hexadenté acyclique (EDTA).*

I.4. Les métaux de transition de la première série

I.4.1. Caractères généraux

Les éléments de transition sont définis comme les éléments dont un ou plusieurs ions stables possèdent une sous-couche d incomplètement remplie. Ils constituent le bloc d de la classification périodique, intercalé entre le bloc s et le bloc p, et couvrent les groupes 3 à 12 dans la nomenclature IUPAC actuelle (anciennement IIIB à IIB). La première série, du scandium au zinc, correspond au remplissage progressif de la sous-couche 3d [1,2].

Leurs propriétés caractéristiques découlent directement de cette configuration :

- Électronégativité faible, donc caractère électropositif marque et pouvoir réducteur ;
- Rayons atomiques et ioniques peu variables le long de la série, la contraction restant modérée ; le rayon ionique des cations divalents est de l'ordre de 0,7 à 0,8 ångström ;
- Températures de fusion élevées, généralement supérieures à 1000 °C (exception faite du zinc), conséquence de la forte cohésion métallique ;
- Multiplicité des degrés d'oxydation, les états +II et +III étant les plus courants pour la fin de la série ;
- Formation de composés de coordination en très grand nombre, favorisée par la présence d'orbitales d, s et p vacantes d'énergies voisines, capables d'accueillir les doublets apportes par les ligands ;
- Composés colorés et souvent paramagnétiques, du fait des transitions d-d et des électrons célibataires.

Ces métaux et leurs dérivés trouvent des applications industrielles majeures : matériaux de construction, revêtements de protection (galvanisation, chromage, nickelage), électrodes d'accumulateurs, pigments, et surtout catalyse hétérogène et homogène.

I.4.2. Les quatre métaux étudiés

Le cuivre, le nickel, le cobalt et le zinc occupent des positions voisines en fin de première série de transition. Les trois premiers, à couche d incomplète, présentent une chimie de coordination riche à l'état d'oxydation +II et se prêtent à la comparaison. Le zinc, de couche d complète, s'en distingue nettement et joue dans ce travail un rôle de référence. Leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Caractéristiques des quatre métaux de transition étudiés.

Propriété	Cobalt	Nickel	Cuivre	Zinc
Symbole	Co	Ni	Cu	Zn
Numéro atomique Z	27	28	29	30
Masse molaire (g/mol)	58,93	58,69	63,55	65,38
Configuration de l'atome	[Ar] $3d^7\ 4s^2$	[Ar] $3d^8\ 4s^2$	[Ar] $3d^{10}\ 4s^1$	[Ar] $3d^{10}\ 4s^2$
Configuration de M(II)	d^7	d^8	d^9	d^{10}
Point de fusion (°C)	1495	1455	1085	420
Géométries usuelles	octaédrique, tétraédrique	octaédrique, plan carré	octaédrique distordu	tétraédrique
Moment magnétique (μ_B)	4,3 - 5,2	0 ou 2,8 - 3,4	1,7 - 2,2	0 (diamagnétique)
Transitions d-d	Oui	oui	oui	aucune

Le cuivre. Son nom dérive du latin cuprum, lui-même tiré de Cyprium aes, le métal de Chypre, où l'Antiquité exploitait les principaux gisements. C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, excellent conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il résiste à l'air sec mais se recouvre lentement d'une patine de carbonate basique en atmosphère humide. L'ion Cu(II), de configuration d^9, est de loin le plus stable en solution aqueuse. Sa configuration électronique, dégénérée en symétrie octaédrique, le rend sujet à une distorsion de Jahn-Teller systématique : ses complexes sont soit octaédriques allongés, soit franchement plan carrés. Il forme des chélates particulièrement stables avec les ligands azote-oxygène, conformément à sa position au sommet de la série d'Irving-Williams. Le cuivre est en outre un oligo-élément essentiel, cofacteur de la superoxyde dismutase à cuivre-zinc, ce qui explique l'attention portée à l'activité antioxydante de ses complexes [29].

Le nickel. Le nom provient de l'allemand Kupfernickel, littéralement cuivre du diable, sobriquet donne par les mineurs saxons à une niccolite qui ressemblait à un minerai de cuivre sans en fournir. C'est un métal blanc argenté, ferromagnétique à température ambiante - propriété qu'il partage avec le fer, le cobalt et le gadolinium - et peu réactif, sa surface se passivant par formation d'une couche d'oxyde. L'ion Ni(II), de configuration d^8, présente une stéréochimie particulièrement riche : octaédrique et paramagnétique avec des ligands à champ faible tels que l'eau, l'ion hexaaquanickel(II) étant vert ; tétraédrique avec des ligands volumineux ; plan carré et diamagnétique avec des ligands à champ fort, les complexes correspondants étant alors typiquement rouges, orangées ou brun-rouge. Cette corrélation entre couleur, magnétisme et géométrie fait du nickel(II) une sonde stéréochimique commode.

Le cobalt. Son nom vient de l'allemand Kobold, le lutin des mines, esprit malicieux auquel les mineurs attribuaient l'inutilité apparente de ce minerai. Le cobalt fut isolé en 1735 par le chimiste suédois Georg Brandt. C'est un métal blanc-gris, dur, de densité 8,9 et de point de fusion voisin de 1495 °C, ferromagnétique, extrait principalement comme sous-produit des minerais de cuivre et de nickel. L'ion Co(II), de configuration d^7, adopte le plus souvent une géométrie octaédrique haut spin, dont le terme fondamental est $^4T_{1g}(F)$, ou une géométrie tétraédrique. Le cobalt est également un oligo-élément essentiel, constituant central de la vitamine B12.

Le zinc. Élément de numéro atomique 30, le zinc possède une couche 3d complète, aussi bien à l'état métallique qu'à l'état d'oxydation +II, le seul stable en solution. Cette configuration d^{10} a trois conséquences qui en font un cas particulier au sein de la série. L'énergie de stabilisation du champ cristallin est nulle, de sorte qu'aucune géométrie n'est électroniquement privilégiée : le zinc(II) adopte indifféremment des environnements tétraédriques, pyramidaux ou octaédriques, la géométrie tétraédrique étant la plus fréquente en raison du moindre encombrement. Ses complexes sont diamagnétiques, tous les électrons étant appariés. Enfin et surtout, la couche d étant saturée, **aucune transition d-d n'est possible** et ses complexes sont incolores ou ne doivent leur couleur qu'au ligand. C'est précisément cette propriété qui sera exploitée dans ce travail : le complexe de zinc(II) sert de témoin spectroscopique permettant d'identifier, chez les autres complexes, les bandes qui appartiennent au ligand.

I.5. Conclusion

Ce premier chapitre a rassemblé les notions de chimie de coordination qui serviront de cadre d'interprétation dans la suite du mémoire. Les notions fondamentales de la chimie de

coordination — nombre de coordination, géométries, modèles de la liaison métal-ligand et facteurs de stabilité — fournissent le cadre d'interprétation des résultats. La série d'Irving-Williams, en particulier, permet d'anticiper une stabilité décroissante dans l'ordre Cu(II) > Ni(II) > Co(II), le zinc(II) se situant à part du fait de sa couche d complète.

Chapitre II

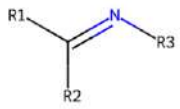
Caractérisation des ligands bases de Schiff et de leurs complexes

II.1. Les bases de Schiff

II.1.1. Historique et définition

En 1864, le chimiste allemand Hugo Schiff décrit la condensation d'une amine primaire sur un composé carbonyle et isolé les premiers composés iminiques [4]. Ces derniers portent depuis son nom. Après une longue période de relative discrétion, l'intérêt pour cette famille de composés connaît une croissance continue depuis les années 1960, d'abord en chimie de coordination sous l'impulsion des travaux de Holm [5], puis en catalyse asymétrique à partir des années 1990 et enfin en chimie bioinorganique et médicinale.

Une base de Schiff est le produit de la condensation d'une amine primaire avec un aldéhyde ou une cétone, avec élimination d'une molécule d'eau. Elle se caractérise par la présence du groupement azométhine, ou imine, de formule générale :



la fonction imine C=N est le motif caractéristique

Figure II.1 : *Structure générale d'une base de Schiff. Les substituants R1, R2 et R3 peuvent être des groupements alkyle, cycloalkyle ou aryle.*

Il convient de souligner un point de nomenclature souvent négligé : au sens strict, le terme de base de Schiff est réservé aux imines dont l'atome d'azote porte un substituant carbone, et non un atome d'hydrogène. Ce sont donc des imines secondaires ou N-substituées. Lorsque R3 est un atome d'hydrogène, le composé obtenu est une imine primaire, généralement instable et sujette à la polymérisation ou à l'hydrolyse rapide.

Les bases de Schiff dérivées d'aldéhydes aromatiques sont notablement plus stables que celles issues d'aldéhydes aliphatiques, la conjugaison du système C=N avec le cycle aromatique abaissant l'énergie du système et diminuant la sensibilité du carbone iminique à l'attaque nucléophile de l'eau. Les cétones, plus encombrées et moins électrophiles que les aldéhydes, réagissent plus lentement et conduisent à des cétimines de stabilité moindre.

II.1.2. Mécanisme de formation

La condensation est le plus souvent conduite en milieu alcoolique, sous reflux, en présence de traces d'acide comme catalyseur. Elle se déroule en deux étapes principales : une addition nucléophile suivie d'une déshydratation.

La première étape est l'attaque nucléophile du doublet libre de l'atome d'azote de l'amine sur le carbone électrophile du groupement carbonyle. Il se forme un intermédiaire tétraédrique instable, appelé carbinolamine ou hémiaminal, qui porte simultanément une fonction alcool et une fonction amine sur le même carbone.

La seconde étape consiste en la protonation du groupement hydroxyle, qui le transforme en bon groupe partant, suivie de son départ sous forme d'eau. Il en résulte un ion iminium, dont la déprotonation finale libère l'imine et régénère le catalyseur acide.

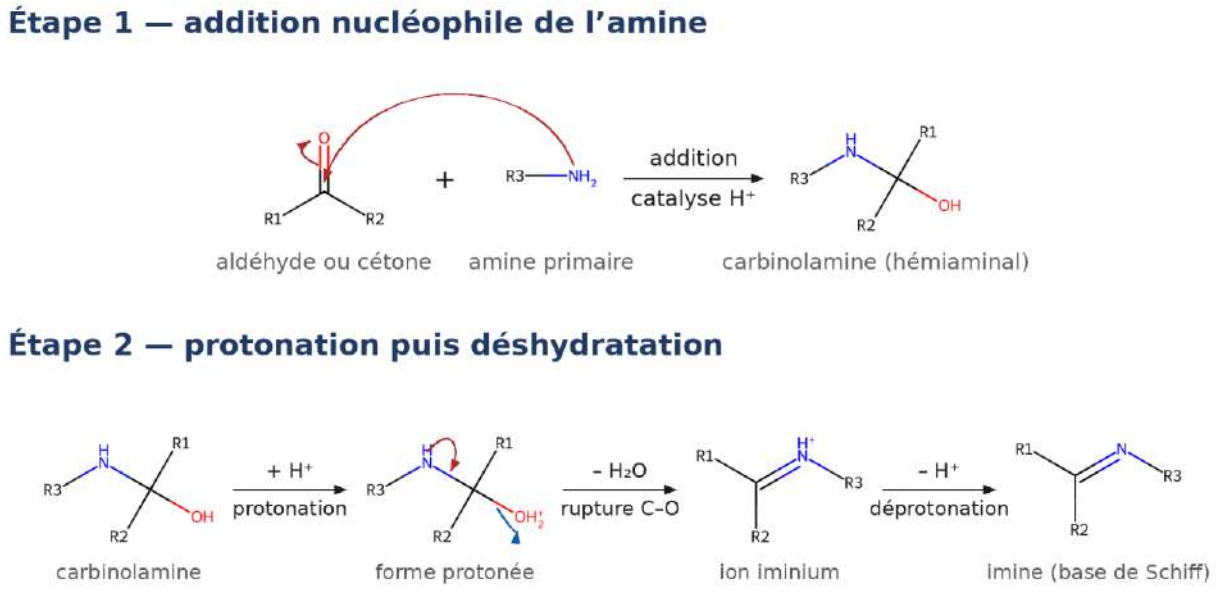


Figure II.2 : *Mécanisme de formation d'une base de Schiff en catalyse acide.*

L'ensemble du processus est un équilibre. Le déplacement de cet équilibre vers la formation de l'imine impose donc l'élimination continue de l'eau produite, soit par distillation azéotropique à l'aide d'un montage de Dean-Stark, soit par emploi d'un agent desséchant, soit simplement par précipitation du produit dans le milieu réactionnel - c'est ce dernier mode qui opère le plus souvent pour les bases de Schiff aromatiques peu solubles.

II.1.3. Facteurs influençant la condensation

Le pH. La réaction présente un profil de vitesse en forme de cloche, avec un optimum généralement situé entre pH 4 et 5. Cette dépendance s'explique par l'antagonisme de deux exigences : la déshydratation de la carbinolamine est catalysée par les protons et exige donc un milieu acide, tandis que l'attaque nucléophile initiale requiert une amine libre, non protonée. En milieu trop acide, l'amine est intégralement transformée en ion ammonium et perd son caractère

nucléophile ; en milieu trop basique, les protons ne sont plus disponibles en quantité suffisante pour catalyser le départ du groupement hydroxyle.

La nature des réactifs. Les aldéhydes sont plus réactifs que les cétones, pour des raisons à la fois stériques et électroniques. Les groupements électroattracteurs portés par le composé carbonyle accroissent l'électrophilie du carbone et accélèrent l'addition ; à l'inverse, les groupements électrodonneurs portés par l'amine augmentent sa nucléophilie. L'encombrement stérique au voisinage des deux fonctions ralentit la réaction dans tous les cas.

Le solvant et la température. Les alcools (méthanol, éthanol) sont les solvants de choix : ils solubilisent les réactifs, tolèrent la catalyse acide et permettent un reflux à température modérée. Le chauffage à reflux pendant plusieurs heures assure la conversion complète, la durée optimale dépendant de la réactivité du couple aldéhyde-amine.

II.1.4. Stabilité et tautomérie

Les bases de Schiff dérivées du salicylaldéhyde présentent une particularité structurale essentielle : le groupement hydroxyle en position ortho et l'atome d'azote iminique sont géométriquement disposés pour établir une liaison hydrogène intramoléculaire forte de type O-H...N, refermant un pseudo-cycle à six chaînons. Cette liaison rigidifie la molécule, accroît sa stabilité et se manifeste spectroscopiquement de façon très nette : la bande d'élongation ν(O-H), normalement attendue vers 3400-3500 cm^{-1}, devient extrêmement large et de faible intensité, au point de ne plus être observable sur le spectre infrarouge du ligand libre [30].

Cette liaison hydrogène s'accompagne d'un équilibre tautomère entre la forme phénol-imine (O-H...N) et la forme céto-amine (O...H-N), résultant du transfert du proton du phénol vers l'azote. La position de cet équilibre dépend de la nature des substituants, du solvant et de l'état physique. En solution dans les solvants apolaires et à l'état solide, la forme phénol-imine est généralement prédominante pour les dérivés du salicylaldéhyde [31].



Figure II.3 : *Équilibre tautomère phénol-imine / céto-amine chez les bases de Schiff dérivées du salicylaldéhyde.*

Sur le plan de la réactivité, les bases de Schiff restent sensibles à l'hydrolyse en milieu acide aqueux, qui régénère l'amine et le composé carbonyle de départ. Elles peuvent par ailleurs être réduites par des hydrures tels que NaBH4 en amines secondaires correspondantes, plus flexibles et beaucoup moins sensibles à l'hydrolyse ; le groupement N-H ainsi crée offre en outre un point d'ancrage pour des fonctionnalisations ultérieures [6].

II.1.5. Classification selon la denticité

Les ligands de type base de Schiff se classent naturellement selon le nombre et la nature de leurs sites donneurs. Cette classification conditionne directement la géométrie du complexe forme.

Bases de Schiff monodentées. Elles ne possèdent que l'azote iminique comme site donneur. La N-benzylidèneméthylamine, obtenue par condensation du benzaldéhyde et de la méthylamine, en est l'exemple le plus simple. Leur pouvoir complexant reste limite, en l'absence d'effet chélate.

Bases de Schiff bidentées. Elles associent l'azote iminique à un second site donneur, le plus souvent un oxygène phénolique - c'est le cas des dérivés du salicylaldéhyde et d'une amine primaire simple, qui offrent un jeu N,O - mais aussi un second azote, comme dans les systèmes dérivés de l'aminopyridine (jeu N,N).

Bases de Schiff tridentées. Obtenues par condensation d'un équivalent de salicylaldéhyde sur une diamine, elles offrent des jeux O,N,N ou O,N,O selon la nature de l'amine engagée. Elles sont utilisées pour stabiliser des centres métalliques dans des environnements de coordination incomplets, laissant des sites libres pour la catalyse [32].

Bases de Schiff tétradentées. Ce sont les plus étudiées. Leur grande aptitude à coordonner les ions métalliques et la stabilité exceptionnelle des chélates qui en résultent expliquent leur prédominance dans la littérature. Les jeux N_2O_2 obtenus à partir de deux équivalents de salicylaldéhyde et d'une diamine sont de loin les plus répandus ; on rencontre également des jeux N3O et N4.

Bases de Schiff pentadentées et hexadentées. Elles dérivent de polyamines ou de salicylaldéhydes substitués par des fonctions donneuses supplémentaires, et permettent de saturer complètement la sphère de coordination d'un ion octaédrique, ou d'encapsuler plusieurs centres métalliques dans des ligands compartimentés [6].

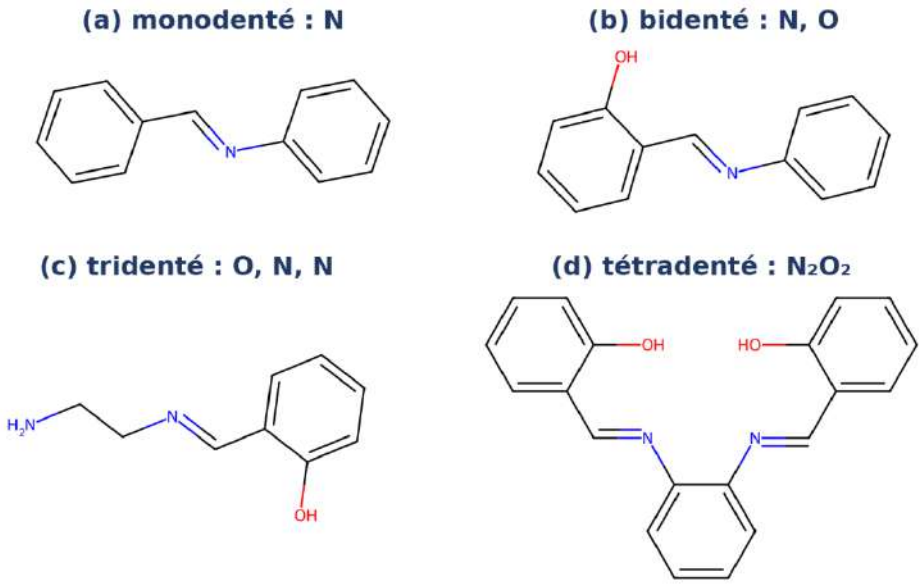


Figure II.4 : *Classification des bases de Schiff selon leur denticité.*

II.1.6. Influence de la position des fonctions amine sur le pont aromatique

Parmi les bases de Schiff obtenues par condensation de deux équivalents de salicylaldéhyde avec une diamine, le système salen, décrit dès 1933 par Pfeiffer et ses collaborateurs [7], constitue la référence historique : il résulte de la condensation avec l'éthylènediamine et se comporte comme un chélate tétradenté N_2O_2. Lorsque le pont éthylénique est remplacé par un cycle aromatique, la position relative des deux fonctions amine sur ce cycle devient déterminante et commande entièrement le mode de coordination du ligand obtenu.

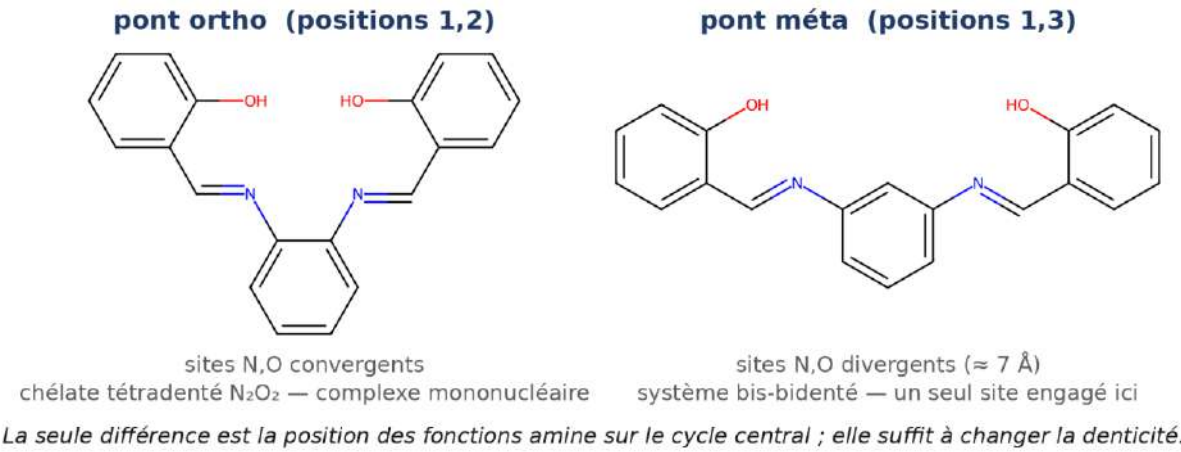


Figure II.5 *: Comparaison des ligands dérivés de l'ortho- et de la méta-phénylènediamine. La divergence des sites donneurs en position méta interdit la coordination sur un centre unique.*

Pont ortho (positions 1,2). Les deux atomes d'azote iminiques occupent des positions adjacentes et leurs doublets libres pointent dans la même direction. Les deux sites donneurs N,O convergent et peuvent enserrer simultanément un même cation : le ligand, connu sous le nom de salphen ou salophen, se comporte comme un chélate tétradenté N_2O_2 et forme des complexes

mononucléaires plans. La rigidité du pont aromatique impose en outre une conformation quasi plane et étend la conjugaison à l'ensemble de la molécule [11].

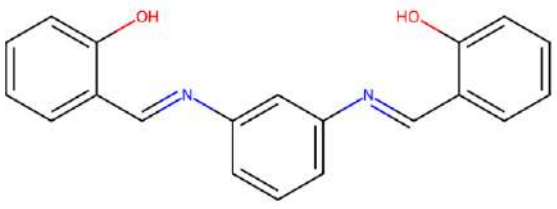
Pont méta (positions 1,3). Les deux fonctions imine sont séparées par un atome de carbone du cycle et les sites donneurs pointent dans des directions divergentes, distantes d'environ sept angströms. Il devient géométriquement impossible qu'ils se referment sur un même centre métallique. Le ligand ne peut donc plus être tétradenté : il se comporte comme un système bis-bidenté, chacun de ses deux jeux N,O étant susceptible de coordonner un cation distinct. Ce comportement est documenté : les ponts méta- et para-phénylènediamine conduisent à des complexes dinucléaires de cuivre(II), là où l'isomère ortho conduit à des espèces mononucléaires [11,49].

Le ligand employé dans ce travail, le N,N'-bis(salicylidène)-1,3-phénylènediamine noté imine (H_2sal.m.ph), appartient à cette seconde catégorie. De formule brute $C_{20}H_{16}N_2O_2$ et de masse molaire 316,35 g/mol, il est un isomère de position du salphen et possède donc exactement la même masse molaire, seul son comportement coordinant différant. Ses deux fonctions phénol sont acides et peuvent être déprotonées ; selon le nombre d'équivalents de cation engagés, une seule ou les deux le sont effectivement, ce qui conduit respectivement à des complexes mononucléaires ou dinucléaires.

II.2. Complexes des métaux de transition avec les bases de Schiff

II.2.1. Mode de coordination

Le mode de coordination d'une base de Schiff dérivée du salicylaldéhyde procède par déprotonation des fonctions phénoliques et coordination des atomes d'azote iminiques et des oxygènes phénolates. Le nombre de sites effectivement engagés dépend de la géométrie du pont, comme établi au paragraphe II.1.6, et du nombre d'équivalents de cation mis en jeu.



N,N'-bis(salicylidène)-1,3-phénylènediamine

$C_{20}H_{16}N_2O_2$ — M = 316,35 g·mol^{-1} — deux sites donneurs N,O divergents

Figure II.6 *: Structure du ligand imine (H_2sal.m.ph), dérivé de la méta-phénylènediamine.*

Dans le cas d'un ligand à pont méta engagé avec un seul équivalent de sel métallique, un seul jeu N,O est coordonné et le ligand n'est que monodéprotoné. La réaction s'écrit alors :

$$H_2L + MCl_2 \cdot nH_2O \rightarrow [M(HL)Cl] + HCl + n\,H_2O$$

Le second bras conserve dans ce cas sa fonction phénol intacte, et un anion doit subsister dans l'édifice pour compenser les charges. Avec deux équivalents de cation, les deux sites seraient coordonnés et l'on obtiendrait un complexe dinucléaire. Dans les deux cas, chaque centre métallique ne reçoit du ligand qu'un jeu bidenté N,O : sa sphère de coordination est complétée par l'anion et par des molécules de solvant ou d'eau, ce qui conduit à des géométries tétraédriques, pyramidales ou octaédriques selon le cation.

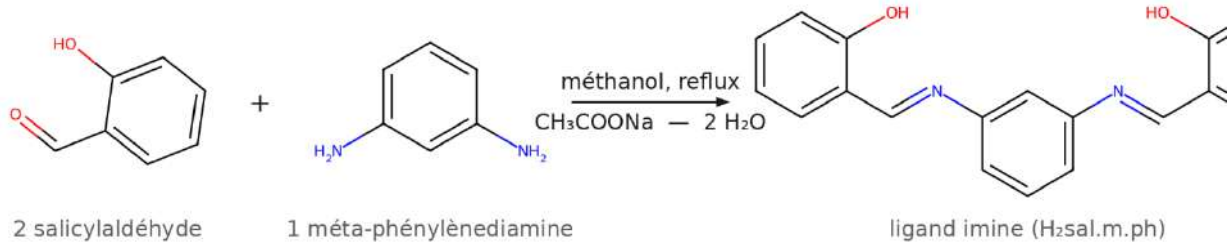


***Figure II.7** : Schéma général de la synthèse du ligand imine (H_2sal.m.ph).*

II.2.2. Stéréochimie observée pour Cu(II), Ni(II), Co(II) et Zn(II)

Complexes de cuivre(II). La configuration d^9 impose une distorsion de Jahn-Teller, qui lève la dégénérescence des orbitales e_g antiliantes. Les complexes de cuivre(II) présentent donc typiquement quatre liaisons courtes dans un plan et une ou deux liaisons axiales nettement plus longues, décrites en symétrie D_{4h}. Leurs spectres électroniques comportent une bande d-d large dans le domaine 550-700 nm et leur moment magnétique effectif, compris entre 1,7 et 2,2 magnétons de Bohr, correspond à un électron célibataire. Le cuivre(II) donne en outre lieu, avec les ligands phénolates, à une bande intense de transfert de charge du ligand vers le métal, favorisée par la lacune électronique de sa couche d [5,33].

Complexes de nickel(II). La stéréochimie du nickel(II) d^8 est particulièrement sensible à la nature du champ des ligands. Un jeu tétradenté N_2O_2 à champ fort, tel que celui du salphen, impose une géométrie plan carrée : le complexe est alors diamagnétique et de couleur caractéristique rouge à brun-rouge. En revanche, lorsque le nickel ne reçoit qu'un jeu bidenté et que sa sphère est complétée par des ligands à champ faible tels que l'eau, le solvant ou un halogénure, la géométrie devient octaédrique haut spin : le complexe est paramagnétique, avec un moment effectif compris entre 2,8 et 3,4 magnétons de Bohr, et sa couleur vire au vert. Cette

corrélation entre couleur, magnétisme et géométrie fait du nickel(II) une sonde stéréochimique commode [11].

Complexes de cobalt(II). La configuration d^7 conduit généralement à une géométrie octaédrique haute spin, dont le terme fondamental est $^4T_{1g}$ (F). Les transitions d-d attendues sont $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$, $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ et $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, la dernière seule étant généralement accessible dans le visible. Ces complexes sont fortement paramagnétiques, avec un moment effectif compris entre 4,3 et 5,2 magnétons de Bohr, valeur supérieure à la seule contribution de spin en raison d'une contribution orbitalaire importante [34].

Complexes de zinc(II). La couche d complète du zinc(II) exclut toute stabilisation par le champ cristallin : aucune géométrie n'est électroniquement privilégiée et le cation adopte l'environnement dicté par les seules contraintes stériques du ligand, le plus souvent tétraédrique ou pyramidal à base carrée. Ces complexes sont diamagnétiques, ce qui les rend accessibles à la résonance magnétique nucléaire du proton, et ne présentent **aucune transition d-d** : leur spectre électronique ne comporte que les bandes du ligand, éventuellement accompagnées de transferts de charge. Ils constituent de ce fait des témoins spectroscopiques précieux. Les complexes de zinc(II) à bases de Schiff sont par ailleurs connus pour leurs propriétés de luminescence [50,51].

II.3. Domaines d'application des bases de Schiff et de leurs complexes

II.3.1. Applications biologiques et pharmacologiques

Le groupement azométhine est présent dans de nombreux composés d'intérêt biologique et intervient dans plusieurs processus enzymatiques, notamment dans les réactions catalysées par le phosphate de pyridoxal. Cette parenté structurale explique l'attention portée aux activités biologiques des bases de Schiff et de leurs complexes [10,35].

- Activité antibactérienne et antifongique. De nombreuses bases de Schiff inhibent la croissance de souches telles que Staphylococcus aureus, Escherichia coli, Bacillus subtilis et Candida albicans. La complexation exalte généralement cette activité : selon la théorie de la chélation, la délocalisation de la charge du cation sur l'ensemble du chélate accroît le caractère lipophile du complexe, qui franchit alors plus aisément la membrane lipidique bactérienne [10,36].
- Activité antitumorale. Plusieurs complexes de cuivre(II) et de platine(II) à ligands bases de Schiff présentent une cytotoxicité significative vis-à-vis de lignées cancéreuses,

souvent attribuée à une interaction avec l'ADN ou à la génération intracellulaire d'espèces réactives de l'oxygène [12,37].

- Autres activités. Des propriétés antivirales, anti-inflammatoires, antipaludiques, antituberculeuses et insecticides ont également été rapportées [16,35].

II.3.2. Activité antioxydante

L'organisme produit en permanence des espèces réactives de l'oxygène, sous-produits inévitables du métabolisme aérobie. Lorsque leur production excède les capacités de défense de la cellule, il s'installe un déséquilibre appelé stress oxydant, implique dans le vieillissement et dans de nombreuses pathologies : athérosclérose, cancers, maladies neurodégénératives, diabète [38].

Un antioxydant est une espèce capable de retarder ou d'empêcher l'oxydation d'un substrat, soit en piégeant les radicaux libres par transfert d'un atome d'hydrogène ou d'un électron, soit en chélatant les ions métalliques catalyseurs des réactions de Fenton et de Haber-Weiss. Les bases de Schiff phénoliques cumulent ces deux mécanismes : le groupement hydroxyle constitue un donneur d'hydrogène efficace, tandis que le squelette N_2O_2 séquestre les cations. La complexation modifie profondément ce comportement - elle peut l'exalter, notamment avec le cuivre dont plusieurs complexes miment l'action de la superoxyde dismutase [29], ou au contraire le diminuer lorsque la déprotonation des phénols supprime le donneur d'hydrogène.

L'évaluation de cette activité recourt à plusieurs tests in vitro (DPPH, ABTS, FRAP, ORAC). Le test au radical 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle, introduit par Blois en 1958 [39] et standardisé par Brand-Williams et coll. [40], est le plus répandu en raison de sa simplicité. Il repose sur la décoloration, du violet vers le jaune pâle, d'une solution du radical DPPH, suivie par spectrophotométrie au voisinage de 517 nm.

II.3.3. Catalyse

C'est sans doute le domaine où les complexes de bases de Schiff ont connu leur consécration la plus spectaculaire. En 1990, les équipes de Jacobsen [8] et de Katsuki [15] décrivent indépendamment l'époxydation énantiosélective des alcènes non fonctionnalisés catalysée par des complexes chiraux de manganèse(III) à ligand salen, avec des excès énantiomériques supérieurs à 90 pour cent. Ce catalyseur, devenu un outil standard de la synthèse asymétrique, a ouvert la voie à toute une famille de transformations : ouverture d'époxydes, cyanosilylation, réactions de Diels-Alder, polymérisation, oxydation des sulfures [41,42]. Les complexes de

cobalt(II) et de cuivre(II) à bases de Schiff sont par ailleurs employes comme catalyseurs de peroxydation des oléfines et d'hydrolyse.

II.3.4. Inhibition de la corrosion et applications industrielles

Les bases de Schiff figurent parmi les inhibiteurs de corrosion organiques les plus étudiés. Leur efficacité tient à la présence simultanée de doublets libres sur l'azote et l'oxygène et d'un système π étendu, qui leur permettent de s'adsorber fortement à la surface métallique et d'y former un film protecteur. Des taux d'inhibition supérieurs à 90 pour cent ont été rapportés pour l'acier doux en milieu acide chlorhydrique [9,43].

D'autres applications méritent d'être mentionnées : emploi comme réactifs analytiques pour le dosage spectrophotométrique et l'extraction sélective des cations métalliques [44], récupération des métaux lourds dans les effluents industriels, stabilisation des polymères, colorants, et élaboration de matériaux à propriétés optiques non linéaires ou électroluminescents.

II.4. Méthodes de caractérisation

Les composés préparés dans ce travail ont été caractérisés par spectrophotométrie ultraviolet-visible. Le principe de cette technique, ainsi que les informations qu'elle apporte et les critères d'interprétation qui en découlent, sont rappelés ci-dessous, avant un bref aperçu des méthodes complémentaires auxquelles il serait souhaitable de recourir.

II.4.1. Spectrophotométrie ultraviolet-visible

Principe. L'absorption d'un photon dans le domaine ultraviolet (200-400 nm) ou visible (400-800 nm) provoque le passage d'un électron d'une orbitale moléculaire occupée vers une orbitale vacante. Le spectre représente la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde ; chaque bande est caractérisée par sa position λmax et par son intensité.

L'exploitation quantitative repose sur la loi de Beer-Lambert, qui relie l'absorbance A à la concentration :

$$A = log_{10}\frac{I_0}{I} = \varepsilon\, l\, C$$

I_0 et I désignent respectivement les intensités incidente et transmise, ε le coefficient d'absorption molaire exprimé en L·mol-1·cm^{-1}, l le trajet optique en cm et C la concentration en

mol/L. Cette loi n'est vérifiée que pour des solutions diluées, en lumière monochromatique et en l'absence de phénomènes d'association ou de fluorescence.

Typologie des transitions. Quatre types de transitions peuvent être observés dans les complexes de métaux de transition. Ils se distinguent avant tout par leur intensité, c'est-à-dire par la valeur du coefficient ε, qui constitue de ce fait le critère d'attribution le plus fiable.

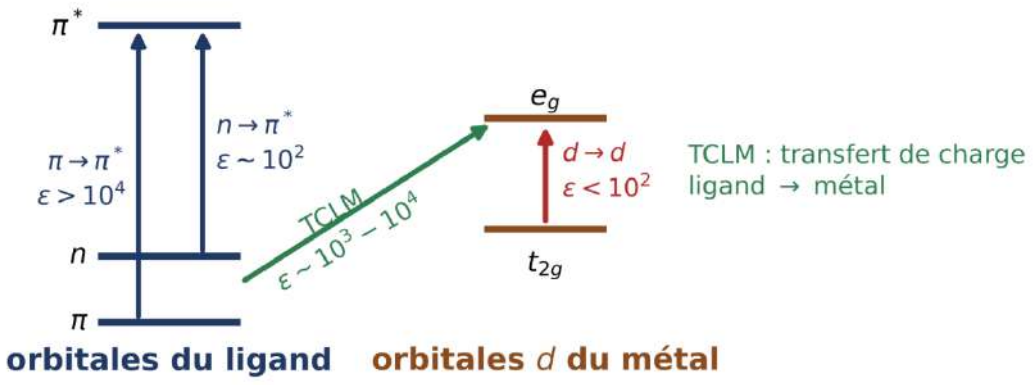


Figure II.8 *: Les différents types de transitions électroniques dans un complexe de métal de transition.*

Tableau II.1 : Types de transitions électroniques et ordres de grandeur des coefficients d'absorption molaire.

Transition	Domaine	ε (L·mol-1·cm^{-1})	Caractère
π → π* (intraligand)	UV, 250-400 nm	10 000 - 50 000	Permise
n → π* (intraligand)	UV, 300-420 nm	10 - 1 000	Partiellement interdite
Transfert de charge L → M	UV proche / visible	1 000 - 20 000	Permise
d → d	Visible, 400-800 nm	1 - 200	Interdite (Laporte)

Règles de sélection. Les transitions d-d sont formellement interdites par la règle de Laporte, qui prohibe les transitions entre orbitales de même parité dans un environnement centrosymétrique, ainsi que par la règle de spin, qui impose la conservation de la multiplicité. Ces interdictions ne sont que partiellement levées, par couplage vibronique ou par distorsion de la symétrie : il en résulte des bandes de très faible intensité, typiquement mille à dix mille fois moins intenses que les transitions intraligands. C'est la raison pour laquelle les bandes d-d ne sont observables qu'à des concentrations élevées, de l'ordre de 10^{-3} à 10-2 mol/L, alors que les transitions π → π* saturent le détecteur des 10^{-5} mol/L. Cette différence d'échelle impose en pratique l'enregistrement de deux spectres à des concentrations différentes, l'un pour la région ultraviolette et l'autre pour la région visible.

Attribution des bandes d-d. L'attribution s'appuie sur les diagrammes de Tanabe-Sugano, qui donnent l'énergie des termes spectroscopiques en fonction du rapport Δ/B [47]. Il importe de raisonner à partir du terme fondamental correct pour chaque configuration : $^4T_{1g}(F)$ pour Co(II) haut spin en symétrie octaédrique, $^3A_{2g}(F)$ pour Ni(II) octaédrique, ^2E_g pour Cu(II) octaédrique, et $^2B_{1g}$ pour Cu(II) en symétrie D_{4h}. La position des bandes conduit alors à la valeur de Δ et permet de situer le ligand dans la série spectrochimique, laquelle classe les ligands par champ croissant [48] :

$$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < NCS^- < NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- < CN^- < CO$$

II.4.2. Méthodes complémentaires

La spectrophotométrie ultraviolet-visible, employée seule, ne suffit pas à caractériser complètement un complexe de coordination. Plusieurs techniques complémentaires lui sont couramment associées.

- La **spectroscopie d'absorption infrarouge** apporte la preuve directe de la coordination. Fondée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons et enregistrée entre 4000 et 400 cm^{-1}, elle révèle le déplacement de la bande azométhine ν(C=N) vers les basses fréquences, celui de ν(C-O) phénolique vers les hautes fréquences, et l'apparition des bandes ν(M-N) et ν(M-O) en basse fréquence, absentes du spectre du ligand libre [45-46] ;
- L'analyse élémentaire (C, H, N, et dosage du métal) établit la formule brute et donc la stœchiométrie métal-ligand ainsi que le degré d'hydratation ;
- La mesure de la conductivité molaire en solution dans le DMF ou le DMSO permet de déterminer le type d'électrolyte et donc de savoir si les anions appartiennent ou non à la sphère de coordination. Selon les critères établis par Geary [20], une valeur inférieure à 20 S·cm2·mol-1 dans le DMF caractérise un non-électrolyte, tandis qu'un électrolyte 1:1 se situé entre 65 et 90 S·cm2·mol-1 ;
- Les mesures magnétiques donnent accès au moment effectif et donc au nombre d'électrons célibataires, ce qui discrimine sans ambiguïté un complexe plan carré diamagnétique d'un complexe octaédrique paramagnétique pour Ni(II) ;
- La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire est applicable au ligand libre et aux complexes diamagnétiques, chez lesquels le proton azométhine résonne typiquement vers 8,5-9 ppm ;
- L'analyse thermogravimétrique distingue l'eau d'hydratation, perdue en dessous de 150 °C, de l'eau de coordination, perdue au-delà ;

- La diffraction des rayons X sur monocristal demeure la seule méthode qui établisse sans ambiguïté la structure tridimensionnelle et les paramètres géométriques exacts du complexe.

II.5. Conclusion

L'étude des bases de Schiff a montré que leur synthèse, simple dans son principe, exige un contrôle attentif du pH et l'élimination de l'eau formée. Elle a surtout fait apparaître le rôle déterminant de la position des fonctions amine sur le pont aromatique : en position ortho, les deux sites donneurs convergent et le ligand se comporte comme un chélate tétradenté N_2O_2 ; en position méta, ils divergent et le ligand devient bis-bidenté, chacun de ses bras coordonnant un cation distinct. Cette différence, purement géométrique, commande la stœchiométrie des complexes, leur nuclérarité et les géométries accessibles autour du métal.

Enfin, l'examen des méthodes de caractérisation a fait apparaître les critères qui permettront d'interpréter les résultats : position et surtout intensité des bandes d'absorption électronique, le coefficient d'absorption molaire constituant le critère décisif pour distinguer une transition d-d d'un transfert de charge ou d'une transition intraligand. Le rôle particulier du zinc(II) a été souligné : sa configuration d^{10}, qui exclut toute transition d-d, en fait un témoin permettant d'identifier avec certitude les bandes d'origine ligandaire chez les autres complexes. Ces critères seront appliqués, au chapitre suivant, aux spectres du ligand et de ses quatre complexes.

Chapitre III

Partie expérimentale

III.1. Introduction

Ce chapitre décrit l'ensemble du travail expérimental réalisé. Il porte d'abord sur la synthèse d'un ligand base de Schiff symétrique, le N,N'-bis(salicylidène)-1,3-phénylènediamine, obtenu par condensation de deux équivalents de salicylaldéhyde avec un équivalent de méta-phénylènediamine, puis sur la préparation de ses complexes avec quatre cations divalents de la première série de transition : le cuivre(II), le nickel(II), le cobalt(II) et le zinc(II), engagés sous forme de chlorures hydratés. Ce ligand sera désigné dans la suite par l'abréviation imine.

Les composés préparés ont été caractérisés par spectrophotométrie ultraviolet-visible, cette étude étant complétée par l'examen de l'effet du solvant sur les spectres électroniques, conduit dans le méthanol, le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide et l'acide acétique.

Le choix de ces quatre métaux répond à une logique précise. Cu(II), Ni(II) et Co(II) occupent des positions voisines en fin de série et ne diffèrent que par leur configuration électronique, respectivement d^9, d^8 et d^7 : à ligand constant, leur comparaison permet de suivre l'influence de cette seule variable. Le zinc(II), de configuration d^{10}, joue un rôle complémentaire : dépourvu d'électrons d célibataires, il ne donne lieu à aucune transition d-d et son spectre électronique ne comporte que les bandes du ligand. Il constitue de ce fait un témoin qui permet d'identifier sans ambiguïté, chez les trois autres complexes, quelles bandes appartiennent au ligand et lesquelles relèvent effectivement du métal.

III.1.1. Une conséquence structurale essentielle du pont méta

La position relative des deux fonctions amine sur le cycle central n'est pas un détail de structure : elle détermine entièrement le mode de coordination du ligand. Ce point doit être établi avant toute description expérimentale, car il conditionne les quantités engagées et l'interprétation de tous les résultats.

Dans le ligand dérivé de l'ortho-phénylènediamine, connu sous le nom de salphen, les deux atomes d'azote iminiques occupent des positions adjacentes (1,2) sur le cycle central. Leurs doublets libres pointent dans la même direction, de sorte que les deux sites donneurs N,O convergent et peuvent enserrer simultanément un même cation : le ligand est alors tétradenté N_2O_2 et forme des complexes mononucléaires plans.

Dans le ligand dérivé de la méta-phénylènediamine, objet du présent travail, les deux fonctions imine occupent des positions 1,3. Les sites donneurs pointent alors dans des directions divergentes et il devient géométriquement impossible qu'ils se referment sur un même centre

métallique. Le ligand se comporte donc comme un système bis-bidenté, chacun de ses deux jeux N,O étant susceptible de coordonner un cation distinct.

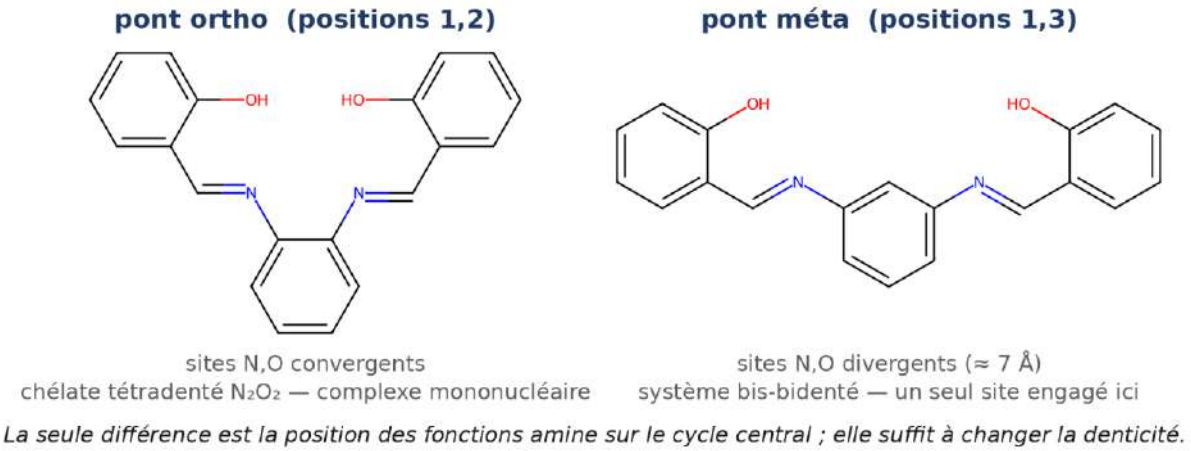


Figure III.1 *: Comparaison des ligands à pont ortho et à pont méta. La divergence des sites donneurs en position méta interdit la coordination sur un centre unique.*

> Ce comportement est bien établi dans la littérature. Il a été montré que, chez les ligands de type salen dérivés de l'ortho-phénylènediamine, la proximité des atomes d'azote donneurs autorise une coordination simultanée sur le même centre métallique, tandis que ceux dérivés des méta- et para-phénylènediamines favorisent au contraire la formation de complexes dinucléaires [13-14].

Le sel métallique ayant été engagé dans ce travail à raison d'un équivalent par équivalent de ligand, un seul des deux sites est effectivement coordonné. Le produit attendu est donc un complexe mononucléaire dans lequel le ligand n'est que monodéprotoné, le second bras conservant sa fonction phénol libre.

III.2. Réactifs, solvants et appareillage

III.2.1. Produits chimiques utilisés

Tableau III.1 : Réactifs utilisés et leurs caractéristiques.

Produit	Formule	M (g/mol)	Aspect	Pureté
Salicylaldéhyde	$C_7H_6O_2$	122,12	liquide jaune pâle	≥ 98 %
m-phénylènediamine	$C_6H_8N_2$	108,14	solide brun clair	≥ 99 %
Acétate de sodium	CH_3COONa	82,03	poudre blanche	≥ 99 %
Chlorure de cuivre(II) dihydraté	$CuCl_2·2H_2O$	170,48	cristaux vert-bleu	≥ 99 %
Chlorure de nickel(II) hexahydraté	$NiCl_2·6H_2O$	237,68	cristaux verts	≥ 98 %
Chlorure de cobalt(II) hexahydraté	$CoCl_2·6H_2O$	237,93	cristaux rouge violacé	≥ 98 %
Chlorure de zinc(II) dihydraté	$ZnCl_2·2H_2O$	172,31	solide blanc déliquescent	≥ 98 %

Une remarque de sécurité s'impose : la méta-phénylènediamine est un produit toxique par ingestion et par contact cutané, sensibilisant et classé cancérogène suspecté. Sa manipulation doit se faire sous hotte aspirante, avec gants et lunettes de protection. Le chlorure de zinc est fortement déliquescent : la pesée doit être rapide et le flacon refermé aussitôt.

III.2.2. Solvants

Le méthanol a été retenu comme solvant de synthèse : il solubilise correctement les réactifs, tolère un chauffage à reflux modéré et permet la précipitation spontanée des produits par refroidissement. Pour les mesures spectrophotométriques, le méthanol, le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide et l'acide acétique ont été employés, ce dernier dans le cadre de l'étude de l'effet de solvant.

Tableau III.2 : Solvants utilisés et leurs caractéristiques.

Solvant	Formule	M (g/mol)	T. ébullition (°C)	ε_r
Méthanol	CH_3OH	32,04	64,7	32,7
Diméthylformamide (DMF)	C_3H_7NO	73,09	153	36,7
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	C_2H_6OS	78,13	189	46,7
Acide acétique glacial	$C_2H_4O_2$	60,05	118	6,2

III.2.3. Appareillage

- **Spectrophotométrie UV-Visible** : spectrophotomètre à double faisceau, cuves de quartz de 1 cm, domaine 200-800 nm avec un pas de 1 nm, le solvant pur servant de référence.
- **Autres** : balance analytique (0,1 mg), plaque chauffante à agitation magnétique, montage à reflux avec réfrigérant à boules, filtration sous vide sur büchner, dessiccateur.

III.3. Synthèse du ligand imine (H_2sal.m.ph)

III.3.1. Principe de la réaction

Le ligand est obtenu par double condensation entre les fonctions aldéhyde du salicylaldéhyde et les fonctions amine primaire de la méta-phénylènediamine. Chaque condensation libère une molécule d'eau ; la réaction globale s'écrit :

$$2\,C_7H_6O_2 + C_6H_8N_2 \rightarrow C_{20}H_{16}N_2O_2 + 2\,H_2O$$

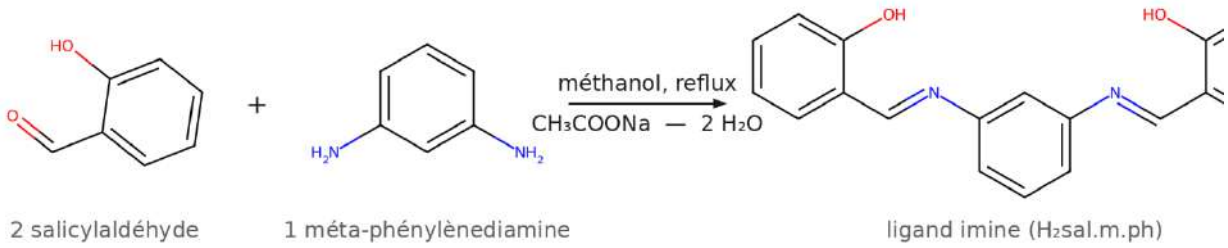
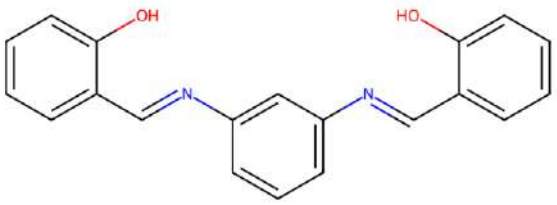


Figure III.2 *: Schéma réactionnel de la synthèse du ligand imine (H_2sal.m.ph).*

Le produit obtenu, de formule brute $C_{20}H_{16}N_2O_2$ et de masse molaire 316,35 g/mol, possède la structure représentée sur la figure III.3 : un cycle benzénique central substitué en positions 1 et 3 par deux groupements salicylidène, chacun portant une fonction phénol en ortho de la liaison imine.



N,N'-bis(salicylidène)-1,3-phénylènediamine

$C_{20}H_{16}N_2O_2$ — M = 316,35 g·mol^{-1} — deux sites donneurs N,O divergents

Figure III.3 : *Structure du ligand imine (H_2sal.m.ph).*

III.3.2. Rôle de l'acétate de sodium

La condensation d'une amine primaire sur un aldéhyde présente un profil de vitesse en forme de cloche, dont l'optimum se situe entre pH 4 et 5. Cette dépendance résulte de l'antagonisme de deux exigences : la déshydratation de l'intermédiaire carbinolamine est catalysée par les protons et réclame un milieu acide, tandis que l'attaque nucléophile initiale exige une amine libre, non protonée. En milieu trop acide, l'amine est intégralement transformée en ion ammonium et perd son caractère nucléophile ; en milieu trop basique, les protons ne sont plus disponibles pour catalyser le départ du groupement hydroxyle.

L'acétate de sodium remplit précisément cette fonction de régulation. Base faible conjuguée d'un acide de pKa 4,76, il tamponne le milieu au voisinage de l'optimum de la réaction et évite aussi bien l'acidification excessive que l'alcalinisation. Il présente en outre l'avantage d'être un sel neutre, non coordinant vis-à-vis des réactifs, et parfaitement éliminé au lavage en raison de sa solubilité dans le méthanol et dans l'eau.

III.3.3. Mode opératoire

Dans un ballon monocol de 250 mL surmonté d'un réfrigérant à reflux, on introduit 3,54 g de salicylaldéhyde, soit 3,09 mL compte tenu de sa masse volumique (1,146 g/mL). On y ajoute 1,50 g de méta-phénylènediamine et 2,30 g d'acétate de sodium. L'ensemble est dissous dans un volume suffisant de méthanol.

Le mélange est porté à reflux sous agitation magnétique pendant 4 heures. Après retour à température ambiante puis refroidissement, le précipité formé est récupéré par filtration sous vide, lavé au méthanol froid afin d'éliminer les réactifs résiduels et l'acétate, puis séché sous vide dans un dessiccateur.

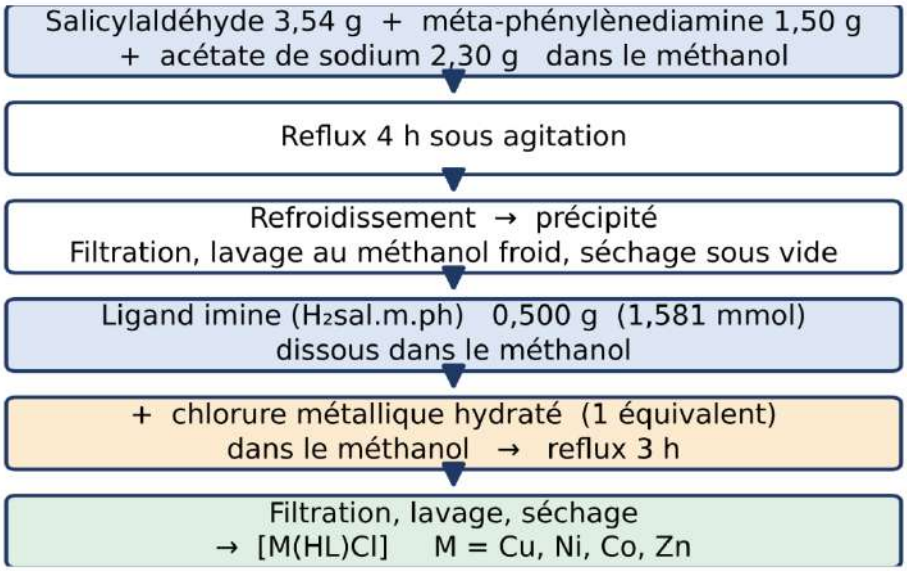


Figure III.4 *: Organigramme du protocole expérimental.*



Figure III.5 *: Montage à reflux employé pour la condensation et ligand imine (H_2sal.m.ph) obtenu après filtration et séchage.*

III.3.4. Quantités engagées et rendement

Les quantités de matière correspondant aux masses pesées sont rassemblées dans le tableau III.3. Le rapport molaire salicylaldéhyde/diamine s'établit à 2,09, très proche de la valeur stœchiométrique de 2 : le léger excès d'aldéhyde, sans inconvénient, favorise la double condensation et l'aldéhyde résiduel est éliminé au lavage. La quantité d'acétate correspond à 2,02 équivalents par rapport à la diamine.

Tableau III.3 : Quantités engagées pour la synthèse du ligand imine (H_2sal.m.ph).

Composé	M (g/mol)	m (g)	n (mmol)	Équivalents
Salicylaldéhyde	122,12	3,54	28,99	2,09
m-phénylènediamine	108,14	1,50	13,87	1 (limitant)
Acétate de sodium	82,03	2,30	28,04	2,02
imine (théorique)	316,35	4,388	13,87	—

Le réactif limitant est la méta-phénylènediamine, engagée à raison de 13,87 mmol. La masse théorique de ligand est donc de 4,388 g, et le rendement se calcule selon :

$$Rendement\ (\%) = \frac{4{,}000}{4{,}388} \times 100 = 91{,}2\ \%$$

Le rendement obtenu, de 91,2 %, est élevé pour une base de Schiff. Il traduit l'efficacité de la double condensation en présence d'acétate de sodium et la faible solubilité du produit dans le méthanol froid, qui limite les pertes au lavage. Les 4,000 g de ligand sec ont ensuite servi à préparer les quatre complexes, à raison de 0,500 g par synthèse.

Tableau III.4 : Caractéristiques du ligand obtenu.

Grandeur	Valeur théorique	Valeur expérimentale
Masse molaire (g/mol)	316,35	—
Masse théorique (g)	4,388	—
Masse obtenue (g)	—	4,000
Rendement (%)	—	91,2
Aspect et couleur	poudre cristalline	poudre jaune-orangé

III.4. Synthèse des complexes

III.4.1. Principe

La complexation met en jeu la déprotonation d'une fonction phénolique du ligand et la coordination du cation par le jeu N,O correspondant. Le sel métallique ayant été engagé à raison d'un équivalent, un seul des deux bras est coordonné et le ligand n'intervient que sous forme monodéprotonée, notée HL^-. Le produit attendu est donc un complexe mononucléaire de stœchiométrie 1:1 :

$$H_2L + MCl_2 \cdot nH_2O \rightarrow [M(HL)Cl] + HCl + n\,H_2O$$

Le bilan des charges détermine la formule : le ligand monodéprotoné HL^- porte une charge négative tandis que le cation divalent en apporte deux positives, de sorte qu'un ion chlorure doit obligatoirement subsister dans l'édifice, soit coordonné au métal, soit en sphère externe. La distinction entre ces deux possibilités est accessible par mesure de conductivité molaire, comme indiqué au paragraphe III.7.

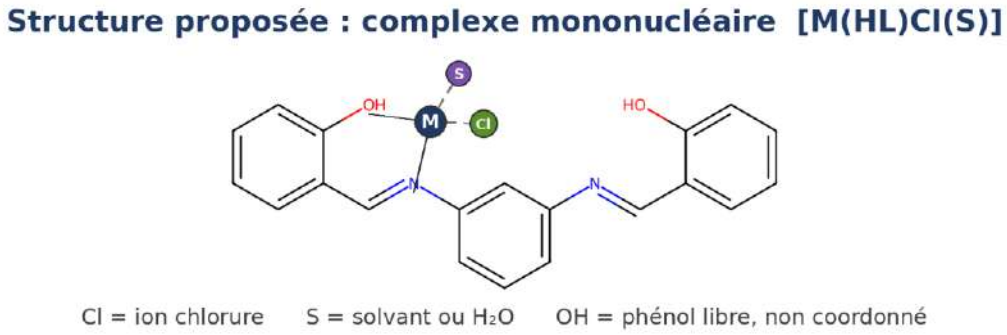


Figure III.6 *: Structure proposée pour les complexes obtenus.*

III.4.2. Mode opératoire général

Dans un bécher, 0,500 g de ligand imine, soit 1,581 mmol, sont dissous dans le méthanol sous agitation magnétique jusqu'à dissolution complète. On ajoute ensuite, goutte à goutte et sous agitation, une solution méthanolique contenant un équivalent du chlorure métallique correspondant. Un changement de couleur est immédiatement perceptible, généralement accompagné de la formation d'un précipité.

Le mélange est porté à reflux pendant 3 heures sous agitation constante. Après refroidissement, le précipité est récupéré par filtration sous vide, lavé au méthanol froid puis séché sous vide jusqu'à masse constante.

III.4.3. Quantités engagées

Le tableau III.5 rassemble, pour chacun des quatre métaux, les masses pesées et les quantités de matière correspondantes. Le rapport métal/ligand est très proche de l'unité dans les quatre cas, l'écart n'excédant pas 1,2 %.

Tableau III.5 : Quantités de sel métallique engagées, pour 0,500 g de ligand (1,581 mmol) dans chaque cas.

Sel	M (g/mol)	m (g)	n (mmol)	Rapport M/L	Complexe
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	170,48	0,270	1,584	1,00	[Cu(HL)Cl]
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	237,68	0,380	1,599	1,01	[Ni(HL)Cl]
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	237,93	0,380	1,597	1,01	[Co(HL)Cl]
$ZnCl_2 \cdot 2H_2O$	172,31	0,275	1,596	1,01	[Zn(HL)Cl]

III.4.4. Rendements

Les masses molaires des complexes sont calculées pour la formule anhydre [M(HL)Cl], obtenue en additionnant celle du ligand monodéprotoné (315,35 g/mol), celle de l'atome métallique et celle d'un ion chlorure (35,45 g/mol). Le ligand étant le réactif limitant dans les quatre cas, la masse théorique de complexe est le produit de 1,581 mmol par cette masse molaire.

Tableau III.6 : Masses obtenues et rendements des quatre complexes.

Complexe	M (g/mol)	m théorique (g)	m obtenue (g)	Rendement (%)
[Cu(HL)Cl]	414,35	0,655	0,49	74,8
[Ni(HL)Cl]	409,49	0,647	0,40	61,8
[Co(HL)Cl]	409,73	0,648	0,31	47,9
[Zn(HL)Cl]	416,18	0,658	0,35	53,2

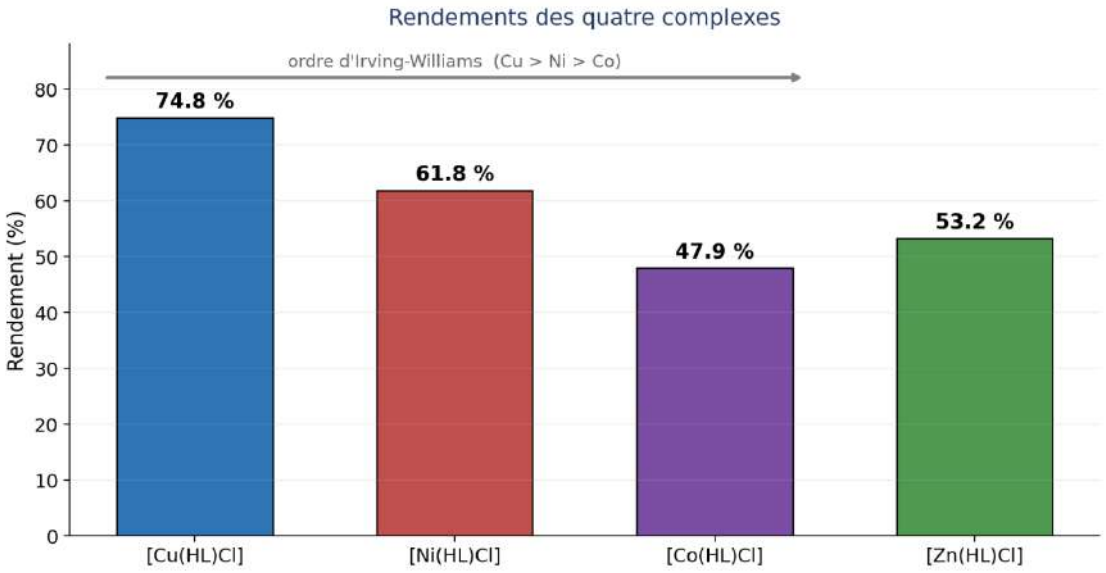
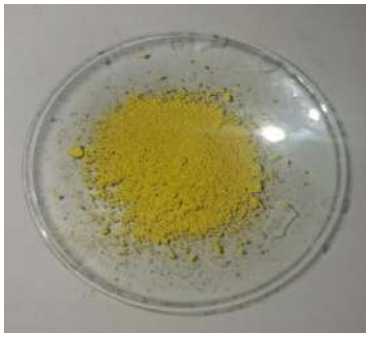


***Figure III.7** : Rendements obtenus pour les quatre complexes.*

Les rendements s'échelonnent de 48 à 75 % et suivent l'ordre Cu > Ni > Zn > Co. Cet ordre n'est pas fortuit : pour les trois métaux à couche d incomplète, il reproduit la séquence de la série d'Irving-Williams, qui classe les complexes des cations divalents de la première série de transition par stabilité croissante jusqu'au cuivre. Le cuivre(II), de configuration d^9, forme les chélates les plus stables en raison d'une énergie de stabilisation du champ cristallin élevée, encore accrue par la distorsion de Jahn-Teller ; le cobalt(II), plus bas dans la série, donne le rendement le plus faible. Le zinc(II), de couche d complète et donc dépourvu de toute énergie de stabilisation du champ cristallin, occupe une position intermédiaire cohérente avec l'absence de ce terme stabilisant.

Tableau III.7 : Aspect des complexes obtenus.

Complexe	Couleur attendue	Couleur observée
[Cu(HL)Cl]	vert à brun-vert	……  ……

[Ni(HL)Cl]	vert à vert-jaune	 ……
[Co(HL)Cl]	brun à rose-brun	 ……
[Zn(HL)Cl]	jaune à jaune pâle	 ……

Un point d'interprétation mérite d'être signalé pour le nickel. Chez les complexes du ligand ortho, une couleur rouge à brun-rouge signale une géométrie plan carrée diamagnétique. Cette lecture ne s'applique **pas** ici : le pont méta interdisant la coordination N_2O_2 sur un centre unique, la géométrie plan carrée n'est pas accessible et une couleur verte, caractéristique d'un nickel(II) octaédrique haut spin, est au contraire attendue.

III.5. Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible

III.5.1. Conditions expérimentales

Les spectres ont été enregistrés entre 200 et 800 nm, en cuves de quartz de 1 cm, le solvant pur servant de référence.

Une précaution expérimentale est déterminante : deux spectres doivent être enregistrés pour chaque composé, à deux concentrations différentes. Les transitions intraligands $\pi \rightarrow \pi^*$, dont le coefficient d'absorption molaire dépasse 10 000 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, saturent le détecteur dès 10^{-4} mol/L et doivent être observées vers 10^{-5} mol/L. Les transitions d-d, interdites par la règle de Laporte, présentent au contraire des coefficients inférieurs à 200 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ et ne deviennent perceptibles qu'à des concentrations de l'ordre de 10^{-3} mol/L.

Tableau III.8 : Conditions d'enregistrement des spectres électroniques.

Domaine	Concentration	Transitions visées	Ordre de grandeur de ε
Ultraviolet (270-400 nm)	10^{-5} mol/L	$\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, TC	10 000 - 50 000
Visible (400-800 nm)	10^{-3} mol/L	d – d	1 – 200

Pour chaque bande observée, le coefficient d'absorption molaire est calculé selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \qquad \Rightarrow \qquad \varepsilon = \frac{A}{l \cdot C}$$

Cette grandeur constitue le critère d'attribution le plus fiable. Une bande de coefficient supérieur à 10 000 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ne peut en aucun cas être une transition d-d, quelle que soit sa position dans le visible : elle relève nécessairement d'une transition intraligand ou d'un transfert de charge. C'est ce critère, et non la seule position de la bande, qui doit fonder l'attribution.

III.5.2. Spectres enregistrés

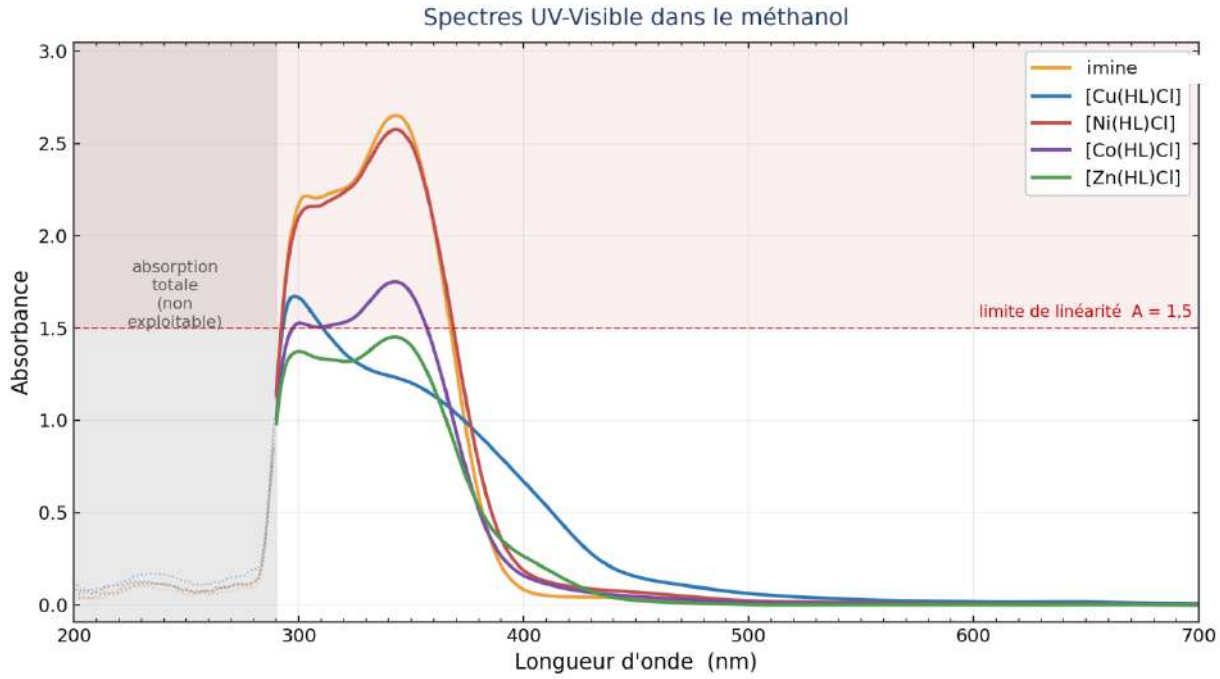


Figure III.8 *: Spectres UV-Visible du ligand et de ses complexes dans le méthanol.*

Tous les composés présentent le même profil général : deux bandes intenses dans l'ultraviolet proche, l'une vers 300 nm et l'autre vers 343 nm, suivies d'une décroissance vers le visible. Cette similitude de profil entre le ligand libre et ses complexes établit que ces deux bandes sont d'origine intraligand, attribuables aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ du système conjugué phénol-imine et des cycles aromatiques.

La différence la plus nette concerne le complexe de cuivre, qui conserve une absorbance notable bien au-delà de 420 nm, là où les autres composés retombent pratiquement à zéro. Cette traîne large est attribuée à une bande de transfert de charge du phénolate vers le cuivre(II), transition favorisée par la lacune électronique de la configuration d^9.

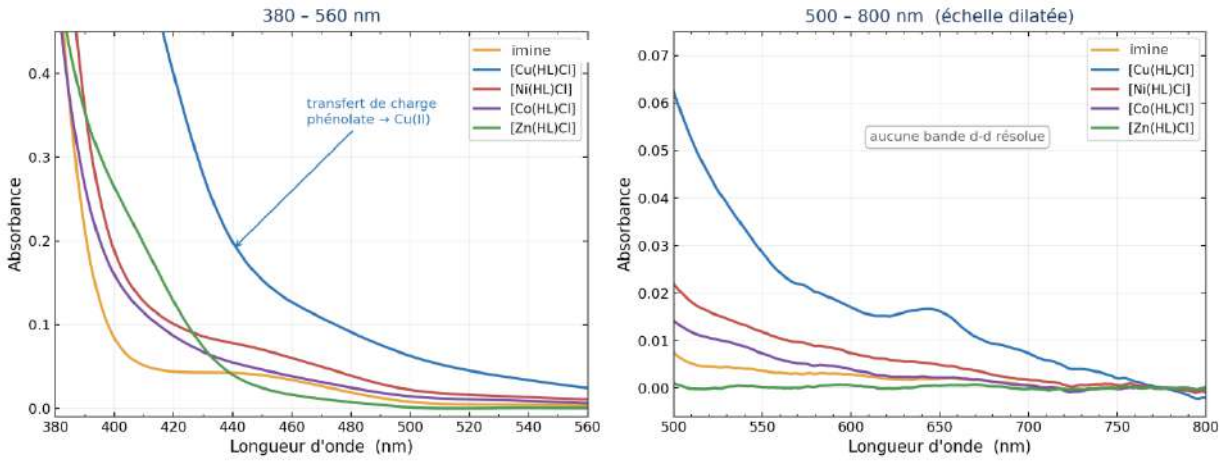


Figure III.9 *: Agrandissement du domaine visible.*

L'agrandissement du domaine visible montre qu'aucune bande d-d n'est résolue aux concentrations employées. Ce résultat était prévisible compte tenu des valeurs de coefficient d'absorption molaire rappelées plus haut ; il impose de reprendre les mesures en solution concentrée pour accéder aux géométries de coordination.

Tableau III.9 : Bandes d'absorption électronique observées et attributions proposées.

Composé	λ_{max} (nm)	A	A_{450}	A_{450}/A_{max}	Attribution
imine	343	2,65	0,040	0,015	π → π* système phénol-imine
	315 (ép.)	2,23	—	—	π → π* cycles aromatiques
[Cu(HL)Cl]	298	1,67	0,154	0,092	π → π* + TC phénolate → Cu(II)
[Ni(HL)Cl]	343	2,58	0,070	0,027	Intraligand
[Co(HL)Cl]	343	1,75	0,046	0,026	Intraligand
	300 (ép.)	1,53	—	—	Intraligand
[Zn(HL)Cl]	343	1,45	0,024	0,017	intraligand (aucune d-d)
	300 (ép.)	1,37	—	—	Intraligand

Trois enseignements se dégagent de ce tableau. D'abord, le ligand et les complexes de nickel, de cobalt et de zinc présentent tous leur maximum à **343 nm exactement**, valeur strictement identique : la complexation ne déplace pas cette bande, ce qui confirme son caractère intraligand. Le complexe de zinc(II) apporte ici la démonstration décisive, puisque sa configuration d^{10} exclut par construction toute contribution électronique du métal.

Ensuite, le complexe de cuivre fait exception : son maximum se situe à 298 nm et l'intensité relative des deux bandes est inversée par rapport aux autres composés. Cette signature

particulière s'accompagne d'une absorption notable dans le visible, absente chez tous les autres composés.

Enfin, la comparaison des absorbances brutes est délicate, les concentrations exactes des solutions n'ayant pas été relevées. Le rapport A_{450} / A_{max} contourne cette difficulté : la concentration intervenant identiquement au numérateur et au dénominateur, ce rapport mesure la **forme** du spectre et non son intensité. Il vaut 0,092 pour le complexe de cuivre contre 0,015 à 0,027 pour tous les autres composés, soit un facteur voisin de quatre à six. Cette traîne n'est donc pas un artefact de concentration mais une caractéristique intrinsèque du complexe de cuivre, attribuable au transfert de charge du phénolate vers le cuivre(II).

III.5.3. Géométries attendues

Chaque centre métallique ne recevant du ligand qu'un jeu bidenté N,O, sa sphère de coordination doit être complétée par l'ion chlorure et par des molécules de solvant. Les géométries envisageables diffèrent donc sensiblement de celles attendues pour les complexes du ligand ortho.

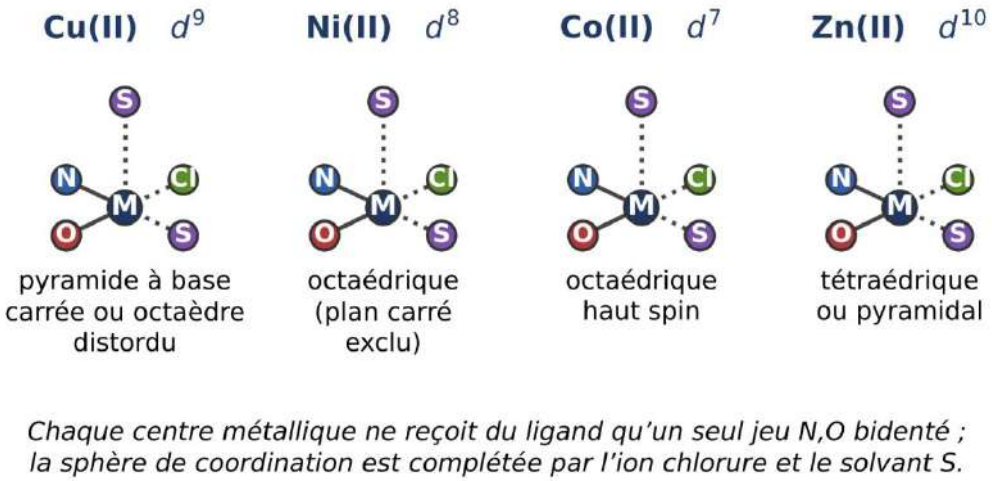


Figure III.10 *: Environnement de coordination proposé pour chaque centre métallique.*

Tableau III.10 : Géométries attendues et transitions d-d correspondantes.

Métal	Config.	Géométrie probable	Transitions attendues	μ_{eff} (μ_B)
Cu(II)	d^9	pyramide à base carrée / octaédrique distordu	$^2E_g \rightarrow {}^2B_{1g}$	1,7 - 2,2
Ni(II)	d^8	octaédrique haut spin	$^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$	2,8 - 3,4
Co(II)	d^7	octaédrique haut spin	$^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	4,3 - 5,2
Zn(II)	d^{10}	tétraédrique ou pyramidal	aucune	0 (diamagnétique)

III.6. Étude de l'effet de solvant

III.6.1. Objectif et principe

Les spectres électroniques d'un composé dépendent du milieu dans lequel il est dissous. Ce phénomène, appelé solvatochromisme, résulte de ce que le solvant ne stabilise pas de la même manière l'état fondamental et l'état excité. Lorsque l'état excité est plus polaire que l'état fondamental, un solvant polaire le stabilise davantage, l'écart énergétique diminue et la bande se déplace vers les grandes longueurs d'onde : c'est un déplacement bathochrome, ou solvatochromisme positif [52,53].

Trois mécanismes distincts peuvent intervenir simultanément :

- un effet de **polarité et de liaison hydrogène**, qui déplace l'équilibre tautomère phénol-imine / céto-amine et modifie la position des bandes du ligand ;
- un effet de **coordination**, lorsque le solvant possède un doublet libre suffisamment donneur pour occuper une position vacante sur le métal. Cet effet est d'autant plus important ici que les cations ne sont que partiellement saturés par le ligand bidenté et disposent de plusieurs sites accessibles ;
- un effet **acido-basique**, lorsque le solvant est susceptible de protoner l'azote iminique ou l'oxygène phénolate, ce qui peut aller jusqu'à la décomplexation.

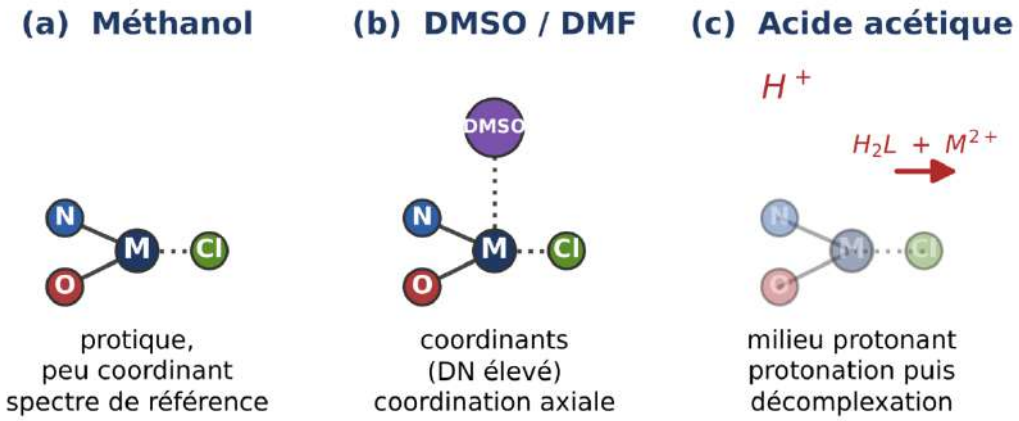


Figure III.11 *: Les trois comportements attendus selon la nature du solvant.*

III.6.2. Caractéristiques des solvants

Tableau III.11 : Caractéristiques des solvants retenus.

Solvant	ε_r	$E_T(30)$	DN	Nature	Coupure UV
Méthanol	32,7	55,4	19	protique, peu coordinant	205 nm
DMSO	46,7	45,1	29,8	aprotique, fortement coordinant	268 nm

DMF	36,7	43,2	26,6	aprotique, coordinant	268 nm
Acide acétique	6,2	51,7	—	protique, acide (pKa = 4,76)	260 nm

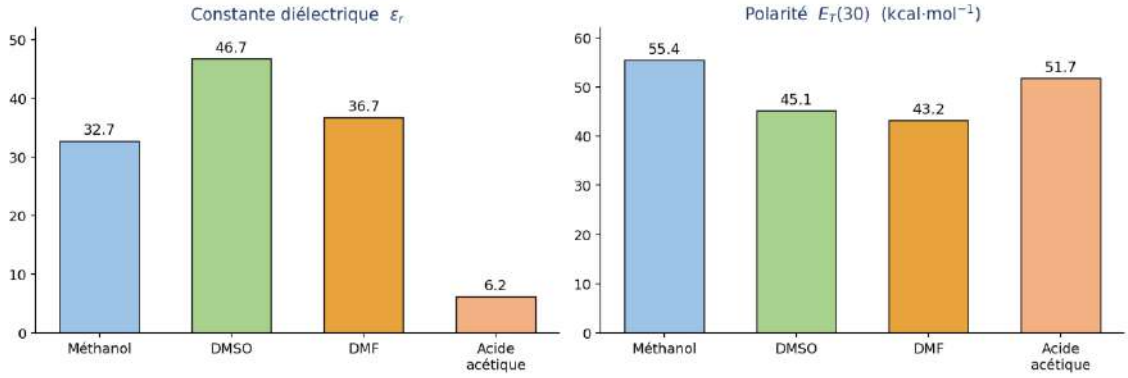


Figure III.12 : Comparaison des paramètres de polarité des solvants.

Un point mérite d'être relevé, car il est contre-intuitif : l'acide acétique possède la constante diélectrique la plus faible (6,2, valeur voisine de celle d'un solvant apolaire) alors que son paramètre $E_T(30)$ est élevé. Cette apparente contradiction s'explique par le fait que $E_T(30)$ intègre la capacité du solvant à donner des liaisons hydrogène, très forte pour l'acide acétique, tandis que ε_r n'en rend pas compte. Les deux échelles ne mesurent donc pas la même chose, ce qui permet ici de découpler l'effet de polarité de l'effet acide.

III.6.3. Mode opératoire

Pour chaque composé, des solutions de même concentration ont été préparées dans chacun des solvants, puis les spectres enregistrés entre 200 et 800 nm dans les mêmes conditions. Toutes les mesures doivent être réalisées à concentration rigoureusement identique et le même jour : un écart de concentration se traduirait par une variation d'absorbance qui pourrait être prise à tort pour un effet de solvant.

Une précaution supplémentaire s'impose dans le cas de l'acide acétique. La fonction imine étant sensible à l'hydrolyse en milieu acide, le spectre doit être enregistré immédiatement après dissolution, puis à nouveau après trente minutes et après deux heures. Si le spectre évolue au cours du temps, l'observation ne relève plus d'un simple effet de solvant mais d'une décomposition, et doit être signalée comme telle.

III.6.4. Résultats

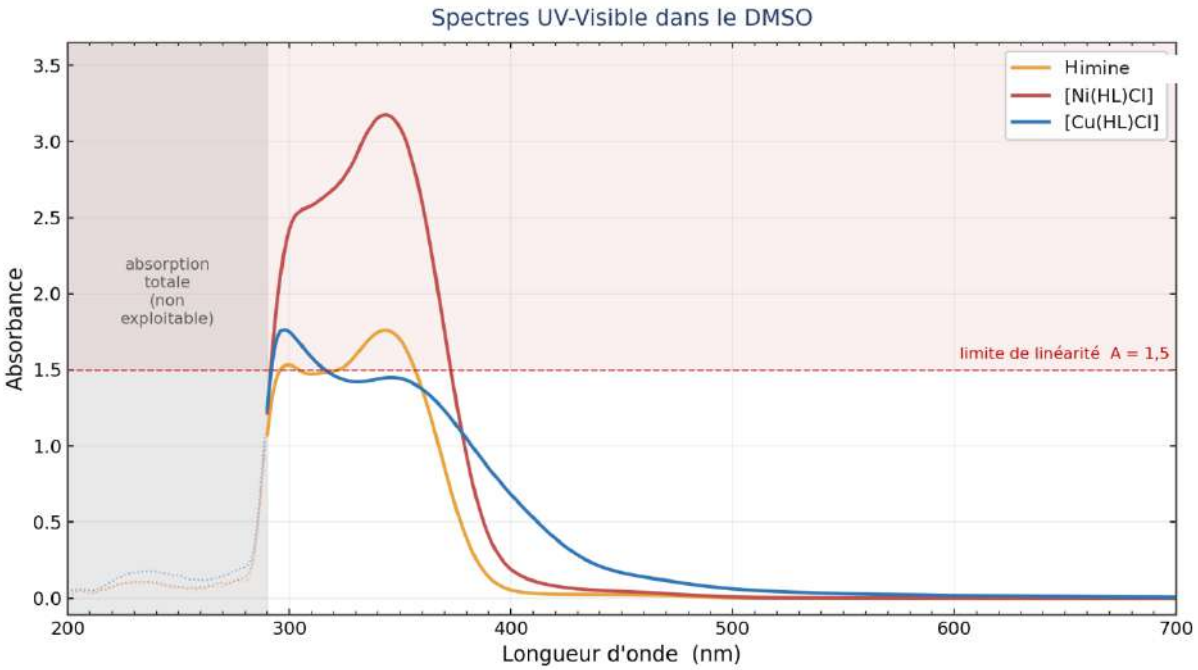


Figure III.13 : Spectres UV-Visible dans le DMSO.

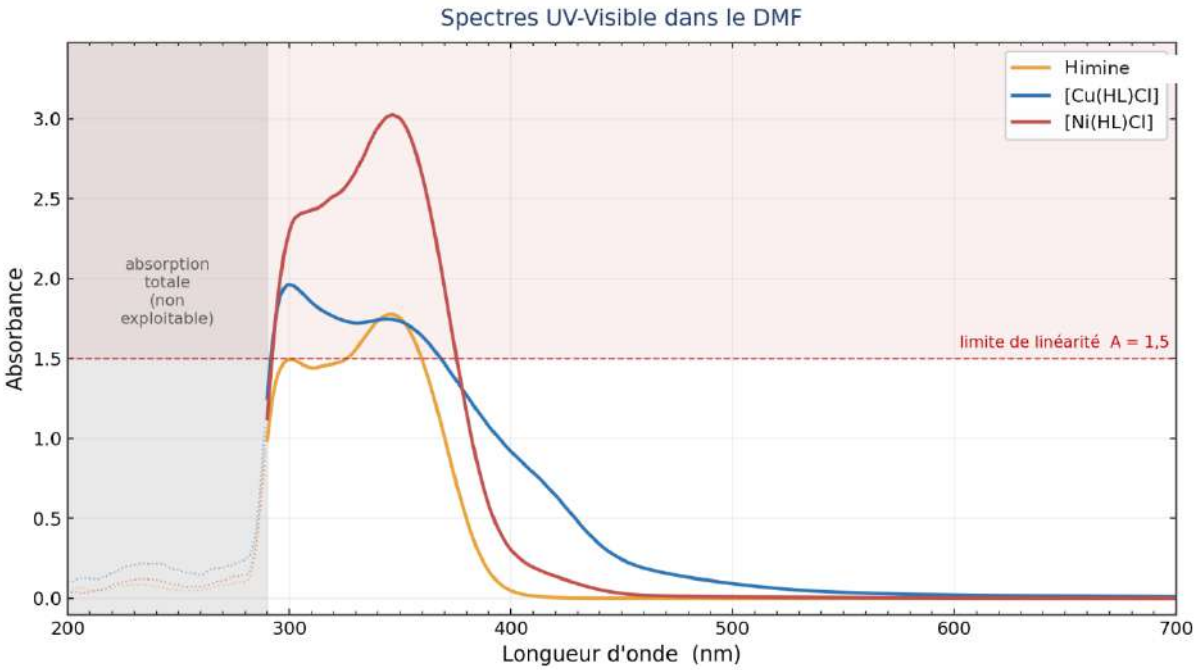


***Figure III.14** : Spectres UV-Visible dans le DMF.*

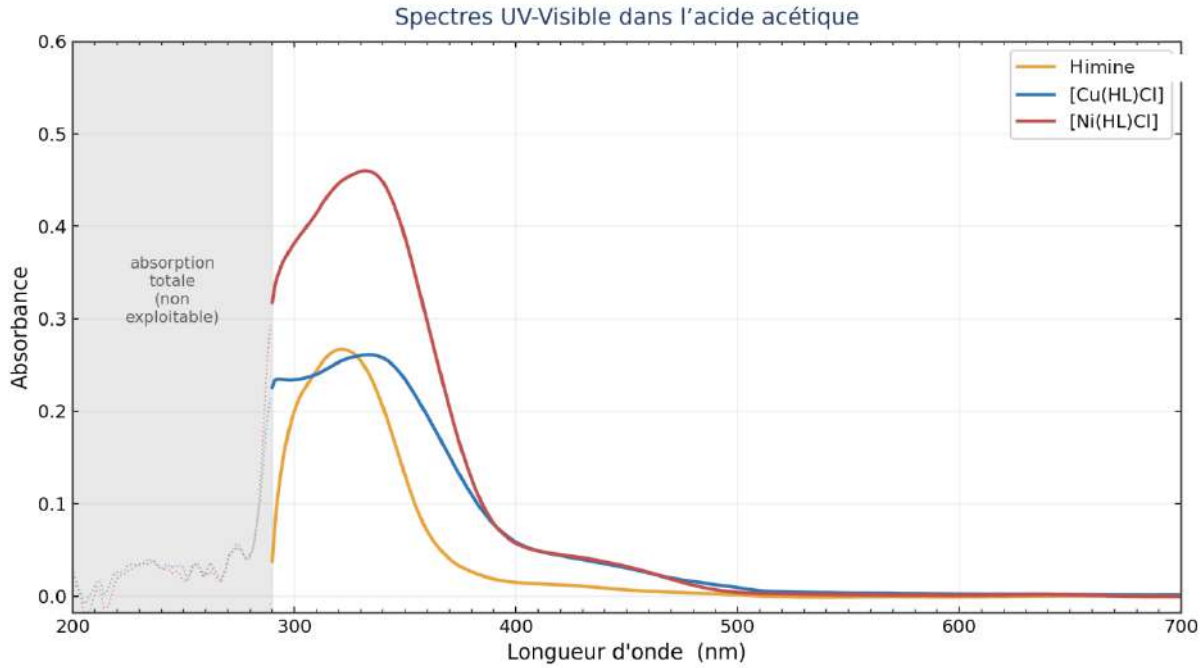


Figure III.15 *: Spectres UV-Visible dans l'acide acétique.*

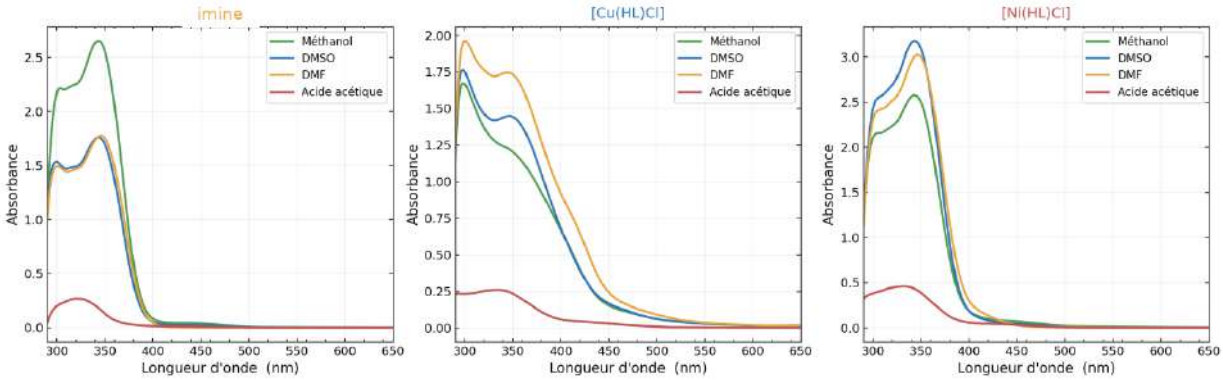


Figure III.16 : Comparaison des spectres de chaque composé dans les quatre solvants.

Tableau III.12 : Position du maximum d'absorption dans les quatre solvants (nm).

Composé	Méthanol	DMSO	DMF	Acide acétique
imine	343	343	346	321
[Cu(HL)Cl]	298	298	300	334
[Ni(HL)Cl]	343	344	346	332
Δλ / MeOH (L)	réf.	0	+3	−22
Δλ / MeOH (Cu)	réf.	0	+2	+36
Δλ / MeOH (Ni)	réf.	+1	+3	−11

Tableau III.13 : Rapport A_{450} / A_{max}, indicateur indépendant de la concentration.

Composé	Méthanol	DMSO	DMF	Acide acétique
imine	0,015	0,013	0,001	0,025

[Cu(HL)Cl]	0,092	0,094	0,124	0,117
[Ni(HL)Cl]	0,027	0,014	0,010	0,070
[Co(HL)Cl]	0,026	—	—	—
[Zn(HL)Cl]	0,017	—	—	—

III.6.5. Exploitation

Entre le méthanol, le DMSO et le DMF, les déplacements sont faibles : de 0 à 3 nm seulement, avec une tendance systématique au déplacement bathochrome dans l'ordre méthanol < DMSO < DMF. Cet effet de faible amplitude est cohérent avec un solvatochromisme positif ordinaire, l'état excité plus polaire que l'état fondamental étant mieux stabilisé par les solvants aprotiques polaires. Il faut surtout noter ce que ces déplacements ne montrent pas : aucun changement de profil susceptible de traduire une coordination du DMSO ou du DMF sur les centres métalliques. Si une telle coordination a lieu, elle affecterait principalement les transitions d-d, qui ne sont précisément pas observables ici.

Dans l'acide acétique, le comportement change radicalement. Le maximum du ligand se déplace de 22 nm vers les courtes longueurs d'onde (343 → 321 nm), celui du complexe de nickel de 11 nm dans le même sens (343 → 332 nm), tandis que celui du complexe de cuivre se déplace de 36 nm en sens inverse (298 → 334 nm). Le fait remarquable est que les trois composés **convergent vers une position voisine**, comprise entre 321 et 334 nm, alors qu'ils différaient nettement dans les autres solvants. Cette convergence suggère la formation d'une espèce commune, ce qui est l'observation attendue si le milieu acide protone le ligand et libère le cation métallique :

$$[M(HL)Cl] + H^+ \rightleftharpoons H_2L + M^{2+} + Cl^-$$

Deux réserves doivent cependant être formulées, faute de quoi la conclusion irait au-delà de ce que les données permettent.

- La chute générale des absorbances, d'un facteur 6 à 10, **ne prouve pas** à elle seule la décomplexation. Les concentrations n'étant pas connues, elle peut tout aussi bien résulter d'une solubilité plus faible dans l'acide acétique. Seuls les déplacements de λ_{max}, indépendants de la concentration, constituent une preuve recevable.
- Le complexe de cuivre conserve dans l'acide acétique un rapport A_{450} / A_{max} de 0,117, voisin de celui mesuré dans les trois autres solvants (0,092 à 0,124). Or ce rapport est la signature du transfert de charge phénolate → cuivre, qui suppose le complexe intact. La décomplexation n'est donc **pas totale** pour le cuivre. Ce résultat est cohérent avec sa

position au sommet de la série d'Irving-Williams : parmi les cations divalents de la première série de transition, le cuivre(II) forme les chélates les plus stables et résiste le mieux à la compétition des protons.

L'interprétation d'ensemble repose ainsi sur trois lectures croisées.

- **Le sens du déplacement entre solvants neutres** renseigne sur la polarité relative des états mis en jeu. Un déplacement bathochrome traduit un état excité plus polaire que l'état fondamental, ce qui est le cas général des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ d'un système conjugué.
- **L'amplitude du déplacement chez les complexes**, comparée à celle du ligand libre, permet de séparer les deux contributions. Un déplacement nettement supérieur à celui du ligand signale une coordination du solvant sur le métal, donc un changement de coordinence.
- **L'évolution du spectre dans l'acide acétique** informe sur la stabilité du chélate. Un spectre qui se rapproche de celui du ligand libre traduit une décomplexation. Une précaution s'impose toutefois : la chute des absorbances absolues ne prouve pas à elle seule la décomplexation, car elle peut résulter d'une solubilité plus faible. Seuls les déplacements de λ_{max}, indépendants de la concentration, constituent une preuve recevable.

III.7. Analyses complémentaires nécessaires

La spectrophotométrie ultraviolet-visible, employée seule, ne suffit pas à établir la formule et la structure des complexes. Elle renseigne sur les transitions électroniques et sur l'environnement du métal, mais elle ne donne accès ni à la stœchiométrie, ni à la nuclérarité, ni au degré d'hydratation. Quatre analyses complémentaires sont donc nécessaires pour asseoir les formules proposées.

- La **spectroscopie d'absorption infrarouge** apporterait la preuve directe de la coordination, par le déplacement de la bande ν(C=N) vers les basses fréquences, celui de ν(C-O) vers les hautes fréquences et l'apparition des bandes ν(M-N) et ν(M-O). Elle permettrait en outre de vérifier la persistance de la bande ν(O-H) du phénol non coordonné, signature attendue du bras libre.
- L'**analyse élémentaire** (C, H, N et dosage du métal) est la mesure prioritaire : elle seule permet d'établir le rapport métal/ligand et donc de confirmer la stœchiométrie 1:1 attendue. Un rapport 2:1 révélerait au contraire la formation d'espèces dinucléaires.
- La **mesure de la conductivité molaire** dans le DMF, à 10^{-3} mol/L, déterminerait si le chlorure appartient à la sphère de coordination. Selon les critères de Geary [20], une valeur inférieure à 20 $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ caractérise un non-électrolyte, tandis qu'une valeur comprise entre 65 et 90 $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ correspondrait à un électrolyte 1:1, indiquant un chlorure en sphère externe.
- La **mesure de la susceptibilité magnétique** discriminerait les géométries envisageables autour de chaque cation et constituerait, dans le cas du nickel, le test le plus direct de la structure proposée.

III.8. Conclusion

Ce chapitre a présenté la synthèse du ligand base de Schiff imine, dérivé de la méta-phénylènediamine, et de ses complexes avec le cuivre(II), le nickel(II), le cobalt(II) et le zinc(II), ainsi que leur caractérisation par spectrophotométrie ultraviolet-visible.

Le ligand a été obtenu par condensation de 3,54 g de salicylaldéhyde avec 1,50 g de méta-phénylènediamine en présence de 2,30 g d'acétate de sodium, ce dernier assurant la régulation du pH au voisinage de l'optimum de la réaction. Il a été isolé avec un rendement de 91,2 %. Les quatre complexes ont été préparés à partir de 0,500 g de ligand et d'un équivalent du chlorure métallique correspondant, avec des rendements compris entre 48 et 75 %. L'ordre observé, Cu >

Ni > Zn > Co, reproduit pour les trois métaux à couche d incomplète la séquence de la série d'Irving-Williams.

La position méta des deux fonctions amine impose au ligand un comportement bis-bidenté, et non tétradenté : ses deux jeux N,O ne peuvent se refermer sur un même cation. Le sel métallique ayant été engagé à raison d'un équivalent, un seul de ces deux sites est coordonné et le produit attendu est un complexe mononucléaire [M(HL)Cl], dans lequel le second bras conserve sa fonction phénol libre et un ion chlorure assure la compensation des charges.

L'exploitation des spectres électroniques a établi trois résultats. Les deux bandes intenses observées à 343 nm et vers 300-315 nm sont d'origine intraligand : elles apparaissent à la même position chez le ligand libre et chez les quatre complexes, le complexe de zinc(II) en apportant la preuve grâce à sa configuration d^{10} qui exclut toute transition d-d. Le complexe de cuivre(II) se distingue nettement par une bande large de transfert de charge phénolate-métal, mise en évidence par un rapport A_{450} / A_{max} de 0,092 à 0,124 contre 0,001 à 0,027 pour tous les autres composés. Enfin, l'acide acétique provoque une convergence des maximums des trois composés vers 321-334 nm, compatible avec une protonation du ligand et une décomplexation partielle, à laquelle le cuivre résiste mieux que le nickel.

Aucune transition d-d n'a en revanche pu être résolue aux concentrations employées, ce qui interdit toute conclusion sur les géométries de coordination. Les spectres présentent en outre une saturation du détecteur au-delà de A = 1,5 sur la majorité des mesures. Une reprise en solution diluée pour l'ultraviolet, et en solution concentrée pour le visible, est donc nécessaire pour compléter cette caractérisation.

Il convient enfin de rappeler la portée exacte de ces conclusions : les formules proposées restent des hypothèses cohérentes avec les observations, et leur confirmation repose sur l'analyse élémentaire et sur la spectroscopie infrarouge.

Conclusion générale et perspectives

Le travail présenté dans ce mémoire avait pour objet la synthèse et la caractérisation d'un ligand base de Schiff symétrique, le N,N'-bis(salicylidène)-1,3-phénylènediamine, ainsi que de ses complexes avec le cuivre(II), le nickel(II), le cobalt(II) et le zinc(II). Le ligand a été obtenu avec un rendement de 91,2 % par condensation de 3,54 g de salicylaldéhyde avec 1,50 g de méta-phénylènediamine, en milieu méthanolique tamponné par 2,30 g d'acétate de sodium, qui maintient le pH au voisinage de l'optimum de la condensation. Les quatre complexes ont ensuite été préparés selon un protocole unique, à partir de 0,500 g de ligand et d'un équivalent du chlorure métallique hydraté correspondant, avec des rendements de 48 à 75 % suivant l'ordre Cu > Ni > Zn > Co, conforme à la série d'Irving-Williams pour les métaux à couche d incomplète.

Le choix de la méta-phénylènediamine constitue la particularité structurale de ce travail et commande l'ensemble des interprétations. Contrairement à l'isomère ortho, dont les deux sites donneurs convergent et permettent une coordination tétradentée N_2O_2 sur un centre unique, le pont méta impose aux deux jeux N,O des directions divergentes : il devient géométriquement impossible qu'ils se referment sur un même cation, et le ligand se comporte comme un système bis-bidenté. Le sel métallique ayant été engagé à raison d'un équivalent, un seul des deux sites est effectivement coordonné : le produit attendu est un complexe mononucléaire [M(HL)Cl], dans lequel le second bras conserve sa fonction phénol libre et un ion chlorure assure la compensation des charges.

La caractérisation par spectrophotométrie ultraviolet-visible, complétée par l'étude de l'effet de solvant dans le méthanol, le DMSO, le DMF et l'acide acétique, a établi trois résultats. Les bandes intenses observées vers 300 et 343 nm sont d'origine intraligand : le complexe de zinc(II), dont la configuration d^{10} exclut par construction toute transition d-d, sert ici de témoin et permet de les attribuer sans recourir à aucun modèle. Le complexe de cuivre(II) se distingue par une bande large de transfert de charge phénolate-métal, mise en évidence par le rapport A_{450} / A_{max}, indicateur indépendant de la concentration. Enfin, l'acide acétique provoque une convergence des maximums d'absorption compatible avec une protonation du ligand et une décomplexation partielle, à laquelle le complexe de cuivre résiste le mieux.

Il importe de préciser la portée exacte de ces conclusions. Les structures proposées demeurent des hypothèses cohérentes avec l'ensemble des observations, et non des structures

établies : aucune bande d-d n'ayant été résolue aux concentrations employées, les géométries de coordination ne sont pas déterminées. La symétrie du ligand rendant ses deux bras équivalents, les techniques mises en œuvre ne distinguent pas davantage le cas où un seul bras est coordonné de celui où les deux le sont, et la présence d'un site N,O libre autorise la formation d'espèces dinucléaires minoritaires que ces méthodes ne peuvent détecter.

Plusieurs prolongements permettraient de lever ces incertitudes. À court terme, quatre analyses peu coûteuses renforceraient considérablement la solidité des conclusions :

- l'**analyse élémentaire** (C, H, N et dosage du métal) est ici la mesure prioritaire, puisqu'elle seule permet d'établir le rapport métal/ligand et donc de confirmer la stœchiométrie 1:1 attendue ;
- le **dosage des ions chlorure**, par la méthode de Mohr ou par gravimétrie au nitrate d'argent, fournirait une vérification directe et simple de la formule proposée ;
- la **mesure de la conductivité molaire** dans le diméthylformamide déterminerait si le chlorure appartient à la sphère de coordination ou reste en sphère externe ;
- la **mesure de la susceptibilité magnétique** discriminerait les géométries envisageables autour de chaque cation et pourrait révéler un éventuel couplage magnétique en cas de formation d'espèces dinucléaires.

À plus long terme, l'obtention de monocristaux et leur étude par diffraction des rayons X fourniraient les distances et les angles de liaison réels ainsi que la nuclérarité effective de l'édifice. Reprendre la synthèse avec deux équivalents de sel métallique permettrait enfin de préparer les complexes dinucléaires que la géométrie du ligand rend accessibles et de comparer les deux séries, avant d'évaluer les propriétés des composés préparés : pouvoir antioxydant par le test au radical DPPH, activité antibactérienne ou luminescence du complexe de zinc(II).

Références bibliographiques

[1] J. Ribas Gispert, Coordination Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.

[2] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, Inorganic Chemistry, 4th ed., Pearson Education, Harlow, 2012.

[3] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry, 5th ed., Oxford University Press, Oxford, 2010.

[4] H. Schiff, Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1864, 131, 118-119.

[5] R. H. Holm, G. W. Everett, A. Chakravorty, Progress in Inorganic Chemistry, 1966, 7, 83-214.

[6] P. A. Vigato, S. Tamburini, Coordination Chemistry Reviews, 2004, 248, 1717-2128.

[7] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lubbe, T. Tsumaki, Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1933, 503, 84-130.

[8] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, Journal of the American Chemical Society, 1990, 112, 2801-2803.

[9] K. C. Emregul, E. Duzgun, O. Atakol, Corrosion Science, 2006, 48, 3243-3260.

[10] C. M. da Silva, D. L. da Silva, L. V. Modolo, R. B. Alves, M. A. de Resende, C. V. B. Martins, A. de Fatima, Journal of Advanced Research, 2011, 2, 1-8.

[11] P. G. Cozzi, Chemical Society Reviews, 2004, 33, 410-421.

[12] A. Erxleben, Inorganica Chimica Acta, 2018, 472, 40-57.

[13] Indian Journal of Chemistry, Section A, 2011, 50A, 1450-1456.

[14] O. Kahn, Molecular Magnetism, VCH Publishers, New York, 1993.

[15] R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, Tetrahedron Letters, 1990, 31, 7345-7348.

[16] S. Kumar, D. N. Dhar, P. N. Saxena, Journal of Scientific and Industrial Research, 2009, 68, 181-187.

[17] A. Werner, Zeitschrift für Anorganische Chemie, 1893, 3, 267-330.

[18] H. Bethe, Annalen der Physik, 1929, 395, 133-208.

[19] J. H. Van Vleck, The Journal of Chemical Physics, 1935, 3, 807-813.

[20] W. J. Geary, Coordination Chemistry Reviews, 1971, 7, 81-122.

[21] B. N. Figgis, M. A. Hitchman, Ligand Field Theory and Its Applications, Wiley-VCH, New York, 2000.

[22] H. A. Jahn, E. Teller, Proceedings of the Royal Society of London A, 1937, 161, 220-235.

[23] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, 1960.

[24] H. Irving, R. J. P. Williams, Journal of the Chemical Society, 1953, 3192-3210.

[25] R. G. Pearson, Journal of the American Chemical Society, 1963, 85, 3533-3539.

[26] G. Schwarzenbach, Helvetica Chimica Acta, 1952, 35, 2344-2359.

[27] D. K. Cabbiness, D. W. Margerum, Journal of the American Chemical Society, 1969, 91, 6540-6541.

[28] C. J. Pedersen, Journal of the American Chemical Society, 1967, 89, 7017-7036.

[29] B. Halliwell, J. M. C. Gutteridge, Free Radicals in Biology and Medicine, 5th ed., Oxford University Press, Oxford, 2015.

[30] A. D. Garnovskii, A. L. Nivorozhkin, V. I. Minkin, Coordination Chemistry Reviews, 1993, 126, 1-69.

[31] Z. Cimerman, S. Miljanić, N. Galić, Croatica Chemica Acta, 2000, 73, 81-95.

[32] S. Yamada, Coordination Chemistry Reviews, 1999, 190-192, 537-555.

[33] J. Costamagna, J. Vargas, R. Latorre, A. Alvarado, G. Mena, Coordination Chemistry Reviews, 1992, 119, 67-88.

[34] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, Advanced Inorganic Chemistry, 6th ed., John Wiley and Sons, New York, 1999.

[35] K. Brodowska, E. Łodyga-Chruścińska, Chemik, 2014, 68, 129-134.

[36] N. Raman, Y. P. Raja, A. Kulandaisamy, Proceedings of the Indian Academy of Sciences (Chemical Sciences), 2001, 113, 183-189.

[37] A. Prakash, D. Adhikari, International Journal of ChemTech Research, 2011, 3, 1891-1896.

[38] J. Delattre, J. L. Beaudeux, D. Bonnefont-Rousselot, Radicaux libres et stress oxydant : aspects biologiques et pathologiques, Lavoisier, Paris, 2005.

[39] M. S. Blois, Nature, 1958, 181, 1199-1200.

[40] W. Brand-Williams, M. E. Cuvelier, C. Berset, LWT - Food Science and Technology, 1995, 28, 25-30.

[41] K. C. Gupta, A. K. Sutar, Coordination Chemistry Reviews, 2008, 252, 1420-1450.

[42] C. Baleizão, H. Garcia, Chemical Reviews, 2006, 106, 3987-4043.

[43] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Salavati-Niasari, B. Ebrahimi, Materials Chemistry and Physics, 2008, 107, 153-157.

[44] D. N. Dhar, C. L. Taploo, Journal of Scientific and Industrial Research, 1982, 41, 501-506.

[45] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th ed., John Wiley and Sons, New York, 2005.

[46] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A, 6th ed., John Wiley and Sons, Hoboken, 2009.

[47] Y. Tanabe, S. Sugano, Journal of the Physical Society of Japan, 1954, 9, 753-766.

[48] A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, 1984.

[49] C. Yuste, J. Ferrando-Soria, D. Cangussu, O. Fabelo, C. Ruiz-Pérez, N. Marino, G. De Munno, S. E. Stiriba, R. Ruiz-García, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, Inorganica Chimica Acta, 2010, 363, 1984-1994.

[50] E. C. Escudero-Adan, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, Inorganic Chemistry, 2007, 46, 7265-7267.

[51] S. J. Wezenberg, A. W. Kleij, Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47, 2354-2364.

[52] P. Suppan, N. Ghoneim, Solvatochromism, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997.

[53] C. Reichardt, Chemical Reviews, 1994, 94, 2319-2358.