

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE d'ORAN Mohamed Boudiaf



Faculté de Chimie
Département de Chimie Organique Industrielle

Spécialité : Chimie

Option : Chimie

THESE
Présentée par

Mme. HADJ YUCEF née REFFAS Hasnia

Pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences en Chimie

Thème

Synthèse de bases de Schiff polydentées. Etude de leurs propriétés complexantes et extractantes en présence de tensioactifs, vis-à-vis du nickel(II), cuivre(II) et fer(III)

Soutenue ledevant la commission d'examen composée de :

<u>Qualité</u>	<u>Nom et Prénom</u>	<u>Grade</u>	<u>Etb d'origine</u>
Président	Mr. KAMECHE Mostefa	Professeur	USTO-MB, Oran
Rapporteur	Mr. BENABDALLAH Tayeb	Professeur	USTO-MB, Oran
Examineur	Mr. ELANDALOUSSI El Hadj	Professeur	Univ. de Mostaganem
Examineur	Mr. DIDI Mohamed Amine	Professeur	Univ. de Tlemcen
Examineur	Mr. HADJEL Mohamed	Professeur	USTO-MB, Oran
Examineur	Mr. ABDERRAHIM Omar	M.C.A	Univ. de Tlemcen

DÉDICACES

A mes parents

A mes beaux parents

A mon époux

A mes enfants

"La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information."

Albert Einstein

REMERCIEMENTS

Je tiens avant toute chose, à remercier **DIEU** et à lui rendre grâce, pour la force et le courage qu'il m'a donnés et qui m'ont permis de surmonter toutes les embûches rencontrées durant la réalisation de ce travail et de le mener à son terme.

La réalisation d'un tel travail n'aurait jamais été possible sans le soutien moral et affectif de mes chers parents. Etre leur fille est ma plus grande chance. Je ne saurai les remercier pour leur appui et leur dévotion et je leur dédie ce travail, en témoignage de mon amour et ma reconnaissance. Un grand Merci à ma grand-mère pour son soutien inconditionnel ; que ferai-je sans toi mami !

Les travaux réalisés dans cette thèse ont été effectués au *Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie des Complexes Métalliques (LCECM)*, à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran, *MOHAMED BOUDIAF* (USTO-MB), sous la direction du Professeur **BENABDALLAH Tayeb**.

S'il m'est donné de présenter ce mémoire, c'est à lui que je suis redevable. Ses précieux conseils et la rigueur scientifique dont il fait preuve m'ont guidé, durant ces années d'apprentissage à la recherche. Je le remercie également pour la formation qu'il m'a transmise, pour son investissement et ses conseils éclairés tout au long de la rédaction de ce mémoire. Veuillez trouver ici, Mr. **BENABDALLAH**, le témoignage de ma profonde et sincère reconnaissance.

J'adresse mes vifs remerciements et ma gratitude à :

- **Mr KAMECHE Mostefa**, Professeur à l'université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran,
- **Mr DIDI Mohamed amine**, Professeur à l'université d'Abou bekr BELKAID de Tlemcen,
- **Mr ELANDALOUSSI El Hadj**, Professeur à l'université de Mostaganem,
- **Mr HADJEL Mohamed**, Professeur à l'université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran,

- **Mr ABDERRAHIM Omar**, Maître de Conférences à l'université d'Abou bekr BELKAID de Tlemcen,
pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail en acceptant de le juger et pour avoir honoré de leur présence le jury de cette thèse. Leurs remarques et leurs fructueux commentaires sur ce travail seront autant de pistes à exploiter dans l'avenir.

Un remerciement spécial à **Mr ILIKTI Hocine**, Professeur à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran, pour ses encouragements et ses qualités humaines.

Je serai éternellement reconnaissante au défunt **Mr AL-TAIAR Ali Hassoune**, Professeur à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran, pour toute son aide et ses conseils, notamment dans la partie réservée à l'étude, par spectroscopie électronique, des complexes en solution, et qui s'est soldé par la parution de ma première publication en 2004. Que la miséricorde de DIEU soit sur lui.

Je ne saurais oublier **Mr IDDOU Abdelkader** et **Mr Morsli Amine**, Maîtres de conférences à l'université de Mostaganem et à l'université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran respectivement, que je remercie pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Je voudrais aussi remercier l'ensemble de mes collègues, des plus anciens aux plus actuels ainsi que toutes les personnes que j'ai côtoyées au laboratoire, pour leur aide, leur soutien, leur bonne humeur et leur gentillesse.

Mes derniers remerciements – et non les moindres – vont enfin à mon époux **HADJ YUCEF Mohammed**, " *mon autre moitié* " !. Sans lui, la vie n'aurait jamais eu pour moi autant de saveur ni d'agrément, aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur de l'université. Je lui dois énormément et lui suis reconnaissante pour son soutien, sa compréhension et sa présence à mes côtés, pendant les périodes les plus difficiles qui ont émaillé la réalisation de ce modeste travail.

ABREVIATIONS ET SYMBOLES

ATG : analyse thermogravimétrique

CMC : concentration micellaire critique

CTAB : bromure de cetyltriméthyl ammonium

HNA : N-(2-hydroxy-1-naphthalidène)aniline

HSA : N-salicylidèneaniline

IR : infrarouge

L₁ : N,N'-bis(salicylidèneamino)éthane

L₂ : N,N'-bis(2-pyridylméthylidèneamino)éthane

L₃ : N,N'-bis(salicylidèneaminoéthyl)amine

L₄ : N,N'-bis(2-hydroxy-1-naphthalidène aminoéthyl)amine

PONPE-7.5 : polyoxyéthylène nonylphényl éther (EO = 7-8)

RMN : résonance magnétique nucléaire

SDS : dodécyl sulfate de sodium

TX-100 : Triton X-100 (polyéthylène glycol(9-10)-*p*-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-phényl éther)

UV-visible : Ultraviolet-visible

A : absorbance

D : coefficient de distribution du soluté métallique

E : efficacité d'extraction

F_c : facteur de concentration

ΔG^0 : variation de l'énergie libre de *Gibbs*

HLB : balance hydrophile-lipophile

I^P : potentiel d'ionisation du donneur

K^{AD} : constante d'équilibre

k₁ : constante de vitesse de la réaction directe

k₋₁ : constante de vitesse de la réaction inverse

M : espèce métallique

m : espèce en phase micellaire

R : constante des gaz parfait

T : température

T_c : température de trouble

T_s : température de séparation

T_f : température de fusion

V₀ : volume initial de la solution micellaire

V_c : volume du coacervat

V_d : volume de la phase diluée

ε : coefficient d'extinction molaire

φ_c : fraction volumique du coacervat

λ : longueur d'onde

ν : fréquence de vibration

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1	
PARTIE A : ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS COMPLEXANTES DES BASES DE <i>SCHIFF</i>		
INTRODUCTION.....	4	
CHAPITRE A.I : GÉNÉRALITÉS ET ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES		
A. I.1. PRÉSENTATION DES BASES DE <i>SCHIFF</i>	5	
A.I.2. PROPRIÉTÉS COMPLEXANTES DES BASES DE <i>SCHIFF</i> A L'ÉTAT SOLIDE ET APPLICATIONS	6	
A.I.2.1. Coordination à l'état solide.....	6	
A.I.2.2. Quelques domaines d'application des bases de <i>Schiff</i> et de leurs complexes isolés à l'état solide	14	
a) <i>Application des bases de Schiff en corrosion</i>	14	
b) <i>Application des complexes de bases de Schiff en catalyse</i>	17	
c) <i>Application des bases de Schiff et de leurs complexes en biologie</i>	21	
A.I.3. COMPORTEMENT ET ÉTUDE DU MODE DE COORDINATION DES BASES DE <i>SCHIFF</i> EN SOLUTION	30	
A.I.3.1. Comportement acido-basique des bases de <i>Schiff</i>	30	
A.I.3.2. Propriétés complexantes des bases de <i>Schiff</i> en solution.....	34	
A.I.3.3. Propriétés extractantes des bases de <i>Schiff</i>	38	
CHAPITRE A.II : PARTIE EXPÉRIMENTALE		45
A.II.1. SOLVANTS ET REACTIFS UTILISÉS	45	
A.II.2. TECHNIQUES ET APPAREILLAGES UTILISÉS	45	
A.II.3. MODES OPERATOIRES	46	
A.II.3.1. Synthèse des bases de <i>Schiff</i>	46	
A.II.3.2. Synthèse des complexes métalliques à l'état solide.....	47	
A.II.3.3. Synthèse et étude des complexes de cuivre(II) en solution.....	49	
CHAPITRE A.III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS		
A.III.1. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES BASES DE <i>SCHIFF</i>	51	
A.III.1.1. Analyse élémentaire.....	51	
A.III.1.2. Résonance magnétique nucléaire du proton	51	
A.III.1.3. Spectroscopie infrarouge	53	

A.III.1.4. Spectroscopie électronique et équilibre céto-énolique dans les bases de Schiff.....	54
A.III.2. CARACTÉRISATION ET ÉTUDE STRUCTURALE DES COMPLEXES DE Ni(II), Cu(II) et Fe(III) ISOLÉS A L'ÉTAT SOLIDE.....	61
A.III.2.1. Analyse élémentaire	61
A.III.2.2. Spectroscopie infrarouge	62
A.III.2.3. Spectroscopie électronique en solution et à l'état solide.....	63
• Complexes de nickel (II)	63
• Complexes de cuivre (II)	65
• Complexe de Fer (III)	68
A.III.2.4. Analyse thermique gravimétrique.....	69
• Complexes de nickel (II)	69
• Complexes de cuivre (II)	71
A.III.3. ÉTUDE DU COMPORTEMENT EN SOLUTION DES QUATRE LIGANDS POLYDENTÉES VIS-A-VIS DU CUIVRE(II).....	74
A.III.3.1. Synthèse et étude des complexes de Cu(II) en solution	74
• Constante de stabilité, K^{AD}	75
• Coefficients d'extinction molaire, ε^{AD}	76
• Variations d'enthalpie libre, ΔG°	76
A.III.3.2. Etude cinétique de la formation des complexes de cuivre(II) par spectroscopie électronique.....	77
A.III.3.3. Détermination des potentiels d'ionisation des ligands	78
CONCLUSION.....	80
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES (A).....	81
TABLE D'ILLUSTRATIONS.....	92
ANNEXES A.....	96
ANNEXES A.1 : RMN-¹H DES QUATRE BASES DE SCHIFF ELABORÉES.....	97
ANNEXES A.2 : SPECTRES IR DES QUATRE BASES DE SCHIFF ELABORÉES.....	102
ANNEXES A.3 : SPECTRES IR DES DIFFÉRENTS COMPLEXES DE NICKEL (II), CUIVRE (II) ET FER (III) ISOLÉS A L'ÉTAT SOLIDE.....	105
ANNEXES A.4 : SPECTRES ELECTRONIQUES EN SOLUTION DES DIFFÉRENTS COMPLEXES DE NICKEL (II), CUIVRE (II) ET FER (III) ISOLÉS A L'ETAT SOLIDE.....	112

ANNEXES A.5 : DIAGRAMMES DES TRANSITIONS CARACTERISTIQUES DES COMPLEXES DE NICKEL(II) ET FER(III).....	119
ANNEXES A.6 : SPECTRES ELECTRONIQUES A L'ÉTAT SOLIDE DES DIFFÉRENTS COMPLEXES DE NICKEL (II), CUIVRE (II) ET FER(III).....	121
ANNEXES A.7 : ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DES DIFFÉRENTS COMPLEXES DE NICKEL (II), CUIVRE (II) ISOLÉS A L'ÉTAT SOLIDE	127

<p>PARTIE B : ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS EXTRACTANTES DES BASES DE SCHIFF ELABORÉES VIS-A-VIS DU CUIVRE (II) EN PRÉSENCE DE TENSIOACTIFS NON-IONIQUES</p>
--

CHAPITRE B.I : GÉNÉRALITÉS ET ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES AGENTS TENSIOACTIFS ET L'EXTRACTION PAR POINT DE TROUBLE	
B.I.1. GÉNÉRALITÉS SUR LES AGENTS TENSIOACTIFS.....	133
B.I.1.1. Introduction.....	133
B.I.1.1.1. Un peu d'histoire.....	133
B.I.1.1.2 Utilisation et production.....	133
B.I.1.2. Définition.....	134
B.I.1.3 Classification.....	134
B.I.1.3.1. Les tensioactifs anioniques.....	135
B.I.1.3.2. Les tensioactifs cationiques.....	135
B.I.1.3.3. Les tensioactifs amphotères.....	136
B.I.1.3.4. Les tensioactifs non-ioniques.....	136
B.I.1.4. Propriétés des agents tensioactifs.....	138
B.I.1.4.1. Adsorption aux interfaces.....	138
B.I.1.4.2. Tension superficielle.....	139
B.I.1.4.3. Micellisation.....	140
B.I.1.4.4. Concentration micellaire critique.....	142
• <i>Effet de la structure du tensioactif.....</i>	<i>143</i>
• <i>Effet de l'ajout d'électrolyte.....</i>	<i>143</i>
• <i>Effet d'un additif organique.....</i>	<i>143</i>
• <i>Effet de la température.....</i>	<i>144</i>
B.I.1.4.5. Solubilité.....	144

a) <i>Point de Krafft</i>	144
b) <i>Point de trouble</i>	145
B.I.1.4.6. Solubilisation.....	146
B.I.1.4.7. Biodégradabilité.....	147
B.I.2. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	148
B.I.2.1 Généralités	148
B.I.2.2. Principe de l'extraction liquide-liquide	149
B.I.2.3. Les tensioactifs en extraction liquide-liquide	149
B.I.2.3.1. Extraction par microémulsion.....	150
B.I.2.3.2. Ultrafiltration micellaire.....	150
B.I.2.3.3. Extraction par point de trouble.....	151
B.I.3. GÉNÉRALITÉS ET ÉLÉMENTS BIBLIORAPHIQUES SUR L'EXTRACTION PAR POINT DE TROUBLE	151
B.I.3.1. Généralités sur l'extraction par point de trouble	151
B.I.3.1.1. Principe de l'extraction par point de trouble.....	151
B.I.3.1.2. Mécanisme de la séparation des phases.....	152
B.I.3.1.3. Facteurs influençant le point de trouble.....	153
• <i>Effet des électrolytes</i>	153
• <i>Effet de tensioactifs</i>	154
• <i>Effet des composés organiques</i>	155
B.I.3.1.4. Avantages de la technique d'extraction par point de trouble	155
B.I.3.1.5. Paramètres régissant l'extraction par point de trouble	156
B.I.3.2. ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION PAR POINT DE TROUBLE DES CATIONS MÉTALLIQUES A L'AIDE D'EXTRACTANTS ORGANIQUES	157
B.I.3.2.1. Le cuivre : propriétés, utilisations et toxicité	157
a) <i>Propriétés</i>	157
b) <i>Utilisations</i>	158
c) <i>Toxicité</i>	158
B.I.3.2.2. Les différents ligands organiques utilisées dans l'extraction par coacervat des ions métalliques	159
CHAPITRE B.II : PARTIE EXPÉRIMENTALE	
B.II.1. TECHNIQUES ET APPAREILLAGES UTILISÉS	166

B.II.2. PRODUITS UTILISÉS	166
B.II.3. PROCÉDURES ANALYTIQUES.....	167
<i>a) Détermination des points de troubles.....</i>	167
<i>b) Extraction à deux phases aqueuses du cuivre(II)</i>	167
CHAPITRE B.III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
B.III.1. ÉTUDE DE L'EXTRACTION PAR POINT DE TROUBLE DU Cu(II) EN PRÉSENCE DU SURFACTANT NON-IONIQUE TRITON X-100.....	169
B.III.1.1. Caractérisation du système micellaire.....	169
B.III.1.1.1. Diagramme de phase du système binaire (<i>eau/ Triton X-100</i>).....	169
B.III.1.1.2. Diagramme de phase du système ternaire (<i>eau/ Triton X-100/ sel</i>).....	170
B.III.1.2. Optimisation des paramètres d'extraction.....	172
B.III.1.2.1. Température de séparation.....	172
B.III.1.2.2. Effet du <i>pH</i>	174
B.III.1.2.3. Effet de la concentration en extractant.....	175
B.III.1.2.4. Effet de la concentration en <i>Triton X-100</i>	177
B.III.1.2.5. Etude des paramètres régissant la performance du procédé d'extraction à l'échelle industrielle (F_c , φ_c et [Triton X-100])	178
B.III.1.3. Stœchiométries des complexes métalliques extraits.....	180
B.III.2. EXTRACTION PAR POINT DE TROUBLE DE Cu(II) PAR LES TROIS BASES DESCHIFF EN PRÉSENCE DU TENSIOACTIF NON IONIQUE TERGITOL-15-S-7.....	183
B.III.2.1. Caractérisation du système micellaire.....	183
B.III.2.1.1. Diagramme de phase du système binaire <i>eau / Tergitol 15-S-7</i>	183
B.III.2.1.2. Diagramme de phase du système ternaire (<i>eau/ Triton X-100/ sel</i>).....	184
<i>a) Effet des électrolytes sur le point de trouble du Tergitol 15-S-7.....</i>	184
<i>b) Etude du diagramme de phase du système eau/ Tergitol 15-S-7/ Na₂SO₄.....</i>	185
<i>c) Effet de l'éthanol sur le point de trouble.....</i>	186
B.III.2.2. Optimisation des paramètres d'extraction.....	187
B.III.2.2.1. Température de séparation.....	187
B.III.2.2.2. Effet du <i>pH</i>	188
B.III.2.2.3. Effet de la concentration en extractant.....	190
B.III.2.2.4. Effet de la concentration en tensioactif.....	192
B.III.2.2.5. Etude des paramètres régissant la performance du procédé d'extraction à l'échelle industrielle (F_c , φ_c et concentration en Tergitol 15-S-7).....	194

B.III.2.3. Stœchiométries des complexes métalliques extraits.....	197
B.III.3. COMPARAISON DE LA PERFORMANCE DES SYSTEMES EXTRACTANTS BASE DE <i>SCHIFF</i> POLYDENTÉE / SURFACTANT NON-IONIQUE VIS-A-VIS DU CUIVRE(II).....	199
B.III. 3.1. Comparaison de la performance des trois systèmes extractants base de <i>Schiff</i> / <i>Triton X-100</i> et base de <i>Schiff</i> / <i>Tergitol 15-S-7</i>	200
B.III.3.2. Comparaison de la performance des systèmes extractants étudiés à ceux rapportés dans la littérature.....	201
CONCLUSION.....	204
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES (B).....	205
ANNEXE B : Formalisme mathématique de la méthode de <i>Yoe-Jones</i>.....	219
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	222

INTRODUCTION GÉNÉRALE

A l'échelle nationale comme sur le plan mondial, la pollution de l'environnement constitue de nos jours une préoccupation majeure, du fait de ses effets néfastes, voire désastreux sur la santé de l'homme, sur son bien-être et sur la qualité des milieux naturels.

Parmi les différents types de pollution recensés à nos jours (atmosphérique, aquatique ou pollution des sols), celle des eaux par les polluants métalliques représente un véritable fléau, qui sévit à l'échelle planétaire et notamment dans les pays industrialisés.

En effet, la pollution métallique des eaux, engendrée par les rejets urbains et industriels et exacerbée par l'industrialisation et l'urbanisation outrancières, constitue aujourd'hui une préoccupation et un danger sans cesse grandissants. En outre, comme il est à prévoir que les activités industrielles et urbaines s'intensifieront à travers le monde, cette question revêt désormais une importance considérable.

Face aux normes environnementales de plus en plus contraignantes destinées à prévenir les méfaits d'un tel fléau, les scientifiques s'activent à travers le monde, à mettre au point différents procédés de dépollution innovants et durables.

Parmi les nombreux procédés de traitement d'effluents domestiques et industriels contenant les métaux lourds, la technique d'*extraction à deux phases aqueuses* (dite *extraction par coacervat*) compte parmi les procédés les plus récents et les plus avantageux.

La technique d'extraction à deux phases aqueuses repose sur le principe simple, qui consiste à piéger des polluants organiques ou métalliques, initialement présents en phase aqueuse, dans la phase *coacervat* qui apparaît au-delà du *point de trouble* pour un tensioactif non-ionique approprié. Il s'agit là d'une méthode de dépollution rapide, simple, peu coûteuse et respectueuse de l'environnement, du fait de l'absence de solvants organiques, remplacés par des tensioactifs biodégradables et recyclables, faisant office d'agents de séparation.

Utilisée dans bien d'autres domaines, telles que les opérations de concentration ou de séparation de produits de la chimie fine en vue de leur valorisation, une telle technique se présente donc comme une alternative à l'extraction liquide-liquide conventionnelle, car elle offre l'énorme avantage d'exclure totalement l'intervention de solvants organiques toxiques et polluants.

C'est dans cet esprit que notre laboratoire a entrepris depuis déjà quelques années, le développement d'une telle technique de dépollution, facile dans sa mise en œuvre, performante et respectueuse de l'environnement, vis-à-vis de cations métalliques divers (métaux de transition, lanthanides, ...) et par utilisation de ligands extractants spécifiques, tels les systèmes azotés hétérocycliques, les *ortho*-hydroxy-bases de *Schiff* multidentées,...

S'inscrivant dans cette thématique, le présent travail traite de l'élaboration d'une série de quatre ligands extractants de type bases de *Schiff* polydentées à savoir, la *N,N'*-bis(salicylidèneamino)éthane (L_1), la *N,N'*-bis(2-pyridylméthylidèneamino)éthane (L_2), la *N,N'*-bis(salicylidèneaminoéthyl)amine (L_3) et la *N,N'*-bis(2-hydroxy-1-naphthalidèneaminoéthyl)amine (L_4), de l'étude de leurs modes de coordination vis-à-vis du nickel(II), cuivre(II) et fer(III), en solution et à l'état solide, ainsi que de leur utilisation comme agents extractants vis-à-vis de Cu(II), dans des opérations d'extraction à deux phases aqueuses.

Outre l'introduction et la conclusion générales, le présent mémoire se divise en deux grandes parties, dont la première concerne l'élaboration des quatre extractants chélatants, l'étude de leurs modes de coordination à l'état solide, vis-à-vis des trois cations métalliques déjà cités ainsi que l'étude de leur comportement en solution vis-à-vis du cuivre(II), par spectroscopie électronique et utilisation de la méthode dite de *Benesi-Hildebrand*. Ceci a permis l'établissement de certaines grandeurs physiques régissant les réactions de complexation dont, les constantes d'équilibre, les coefficients d'extinction molaire, les énergies d'absorption, les variations d'enthalpie libre ainsi que les potentiels d'ionisation des ligands organiques de base.

La cinétique de formation des mêmes complexes de cuivre(II) a ensuite été suivie par spectroscopie électronique, ce qui a permis de leurs établir leurs constantes de vitesse ainsi que leurs ordres des réactions directes et inverses.

La deuxième partie quant à elle concerne l'exploration des vertus extractantes des quatre ligands multidentés vis-à-vis du cuivre(II), dans des opérations d'extraction à *deux phases aqueuses*.

Les différentes opérations d'extraction ont été réalisées avec chaque ligand extractant en milieu sulfate, par utilisation du *Triton X-100* et du *Tergitol 15-S-7* comme agents surfactants non-ioniques.

Après établissement pour chaque tensioactif de ses diagrammes de phases binaires (eau-tensioactif) et tertiaires (eau-sel-tensioactif), différents paramètres régissant l'extraction ont ainsi été optimisés tels, les températures de séparation, le *pH* d'extraction et les concentrations en ligands et en tensioactifs.

Ceci a permis d'établir pour chaque extractant ses conditions d'extraction optimales, de quantifier ses facteurs de concentration et son efficacité d'extraction et de comparer les résultats obtenus, avec ceux des autres bases de *Schiff* utilisées ainsi qu'avec d'autres systèmes extractants évoqués dans la littérature.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Outre l'introduction et la conclusion générales, chacune des deux parties s'articulera autour de trois chapitres, dont le premier concerne des généralités et des rappels bibliographiques, le second réservé à la partie expérimentale et le dernier chapitre relatant les différents résultats obtenus ainsi que leur discussion, à la lumière des données analytiques et de celles de la bibliographie qui s'y rapportent.

Chacune des deux parties sera ponctuée à sa fin par une conclusion relatant ses principaux résultats. Une conclusion générale viendra enfin clore l'ensemble du travail réalisé, mettant en exergue ses résultats les plus importants et évoquant quelques perspectives à venir.

PARTIE A

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS COMPLEXANTES DES BASES DE SCHIFF

INTRODUCTION

La partie A de ce travail vise l'élaboration et l'étude des propriétés complexantes d'une série de bases de *Schiff* polydentées à savoir, la *N,N'*-bis(salicylidèneamino)éthane (L_1), la *N,N'*-bis(2-pyridylméthylidèneamino)éthane (L_2), la *N,N'*-bis(salicylidèneaminoéthyl)amine (L_3) et la *N,N'*-bis(2-hydroxy-1-naphthalidèneaminoéthyl)amine (L_4).

La synthèse et la caractérisation structurale des quatre ligands seront suivies par l'exploration de leurs modes de coordination en solution et à l'état solide, vis-à-vis des chlorures de nickel(II), cuivre(II) et fer(III), par utilisation de différentes techniques d'analyse physiques et spectroscopiques appropriées (analyse élémentaire, *IR*, *UV*-visible, *ATG*, ...).

Les études en solution viseront l'établissement de certains paramètres régissant la coordination des quatre ligands vis-à-vis du cuivre(II) dans le méthanol dont, la constante d'équilibre, K^{AD} , le coefficient d'extinction molaire du complexe, ε^{AD} , l'énergie d'absorption, E , la variation des enthalpies libres, ΔG° , ainsi que les potentiels d'ionisation des ligands organiques de base.

Les cinétiques des réactions de formation de ces mêmes complexes seront enfin suivies par spectroscopie électronique, afin d'établir leurs constantes de vitesse ainsi que les ordres des réactions directes et inverses.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette première partie seront agencés en trois chapitres, le premier concernant des généralités et éléments bibliographiques sur les bases de *Schiff*, leurs propriétés complexantes ainsi que quelques unes de leurs applications dans des domaines divers tels, la corrosion, la catalyse ou la biologie.

Le deuxième chapitre sera réservé quant à lui, à la partie expérimentale et relatara, outre les différentes techniques et appareillages utilisés, les modes opératoires adoptés lors de la synthèse des ligands organiques et de leurs complexes métalliques, ainsi que l'étude de leurs comportements en solution.

L'ensemble des résultats obtenus feront enfin l'objet du troisième chapitre, où ils seront discutés, à la lumière des données analytiques établies et de celles de la littérature concernant différents systèmes organiques et organométalliques analogues.

CHAPITRE A.1

GÉNÉRALITÉS ET ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

A.I.1. PRESENTATION DES BASES DE SCHIFF

Les bases de *Schiff* constituent une classe importante de produits organiques, obtenues par condensation d'une cétone ou d'un aldéhyde sur une amine primaire (figure A.1) [1].

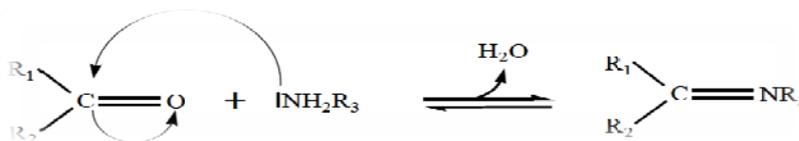


Figure A.1 : Synthèse des bases de Schiff

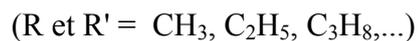
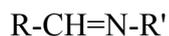
Selon la nature des radicaux R_1 , R_2 et R_3 , pouvant être aliphatiques ou aromatiques, les bases de *Schiff* acquièrent des comportements divers, aussi bien sur le plan de leur stabilité, de leur basicité, de leur mode de coordination que de la diversité de leurs domaines d'application.

En effet, bien que dotées d'une basicité relativement élevée, les bases de *Schiff* comportant des radicaux alkyle (structure a, figure A.2) s'avèrent les moins stables, du fait de leur facilité à contracter les réactions d'hydrolyse [2, 3].

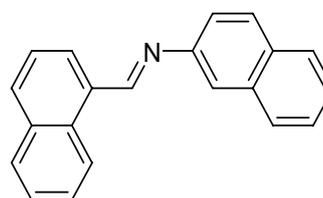
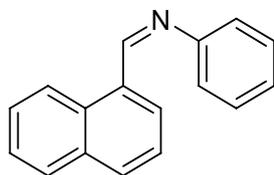
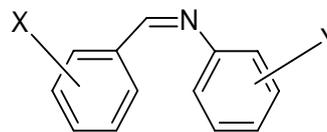
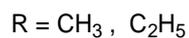
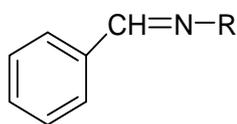
La présence d'un ou de plusieurs noyaux aromatiques (structure b, figure A.2) a pour effet de diminuer la basicité du système, mais lui confère par contre une stabilité plus élevée [4].

La présence du groupement hydroxyle aromatique (sur la partie aldéhyde notamment) (structure c, figure A.2) induit une plus grande stabilité du système, du fait de l'établissement de liaisons hydrogène intramoléculaires. Un tel groupement constitue en outre, un site de coordination supplémentaire, conférant à la base de *Schiff* des propriétés de coordination intéressantes vis-à-vis d'entités acides diverses, aussi bien organiques que minérales [5-7].

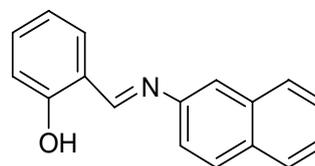
De part la diversité de leurs structures et de leurs propriétés, les bases de *Schiff* sont enfin utilisées dans des domaines aussi disparates que la chimie organique, la catalyse [8], le biomimétisme [9] ou la coordination en solution et à l'état solide [10-46].



(a)



(b)



(c)

Figure A.2 : Exemples de bases de Schiff évoquées dans la littérature

A.I.2. PROPRIÉTÉS COMPLEXANTES DES BASES DE SCHIFF A L'ÉTAT SOLIDE ET APPLICATIONS

A.I.2.1. Coordination à l'état solide

La découverte des propriétés complexantes de certaines bases de *Schiff* par *V. P. Pfeiffer* en 1931 a conféré à ces dernières une importance particulière et sans cesse grandissante, tel que le prouve la multitude de travaux dont elles font l'objet au fil du temps [10].

En effet, les bases de *Schiff* bidentées du type anilinesalicylidène (structure c, figure A.2) constituent les premiers systèmes ayant fait l'objet d'études de coordination vis-à-vis de cations métalliques divers tels, le nickel(II), cuivre(II), fer(III)... [1, 11-15].

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

Les données de la littérature ont permis par exemple d'établir des complexes polymères de type ML_2 avec les métaux de la première série de transition. Selon la nature du milieu et sa température, ces complexes s'avèrent adopter différentes géométries, octaédriques, plan carrées ou même un équilibre entre les deux [12-16]. L'obtention de complexes dimer de type *oxo* a par ailleurs été signalée avec le cobalt(II) en particulier [15].

Outre les mono-bases de *Schiff* simples de type anilinesalicylidène, les diimines dérivées de l'aldéhyde salicylique (ou d'un de ses analogues) et de diamines aliphatiques ou aromatiques ont ensuite connu un essor considérable, du fait de leur structure tétradentée, capable d'encapsuler différentes entités acides, minérales ou organiques, avec des constantes de stabilité élevées.

En effet, *V. P. Pfeiffer* et *T. Tsumaki* ont été les premiers à élaborer des complexes de métaux de transition avec des ligands tétradentés à pont éthylidène, usuellement appelés *Salen* (figure A.3) [17-20]. Il s'agit là du début d'une méthode de synthèse des complexes tétradentés, généralisée ultérieurement par les mêmes auteurs.

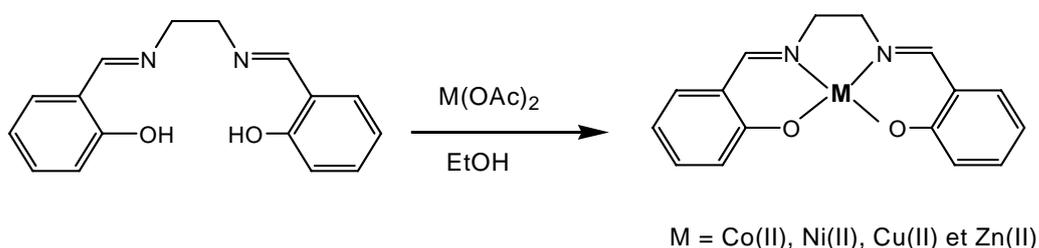


Figure A.3 : Synthèse des premiers complexes dérivés de base de Schiff de type Salen

De nombreux travaux ont ensuite été réalisés, faisant varier aussi bien la nature du cation métallique que la structure de la diimine organique tétradentée (figure A.4) [21].

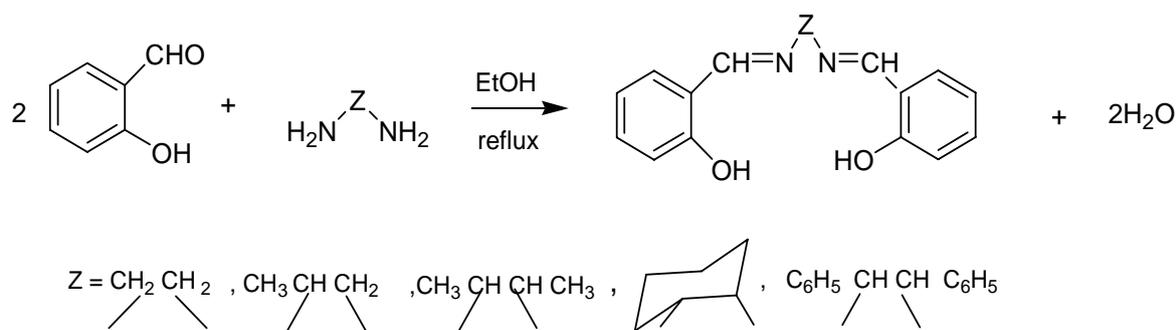


Figure A.4 : Premières bases de Schiff tétradentées évoquées dans la littérature [21]

Un grand nombre de bases de *Schiff* tétradentées, renfermant divers ponts diimines, ont ainsi été complexées par le fer [22,23], le cobalt [24], le nickel [25], le cuivre [26], le ruthénium [27-29] et le manganèse [30-32].

D'autres méthodes d'accès à ces complexes ont été plus récemment mises au point, dont notamment la synthèse et la caractérisation électrochimique de complexes manganèse-base de *Schiff* diimine, par Taylor et coll. [33].

L'exploration des propriétés complexantes a enfin été étendue à d'autres ligands diimines tétradentés, autrement plus complexes sur le plan structural (figure A. 5) [34-39].

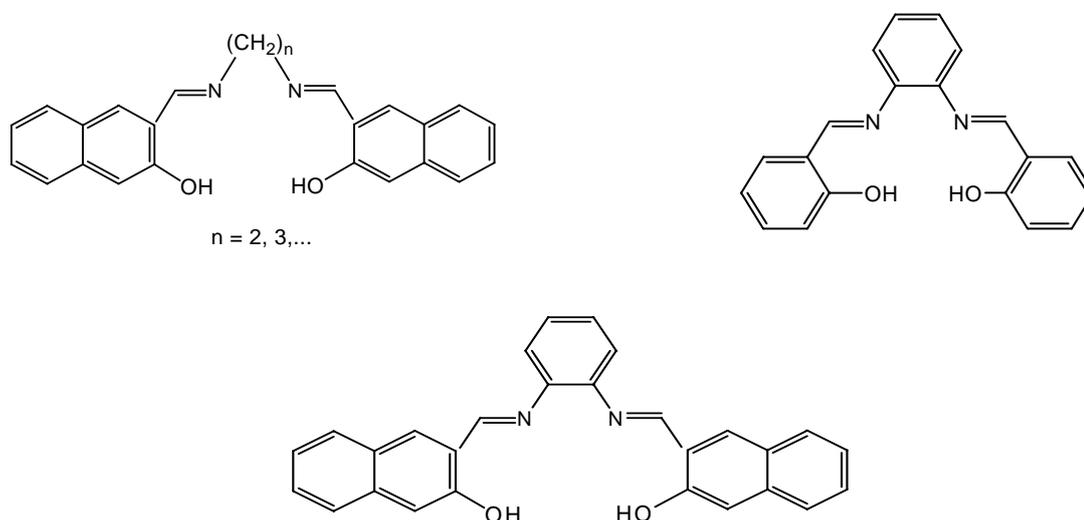
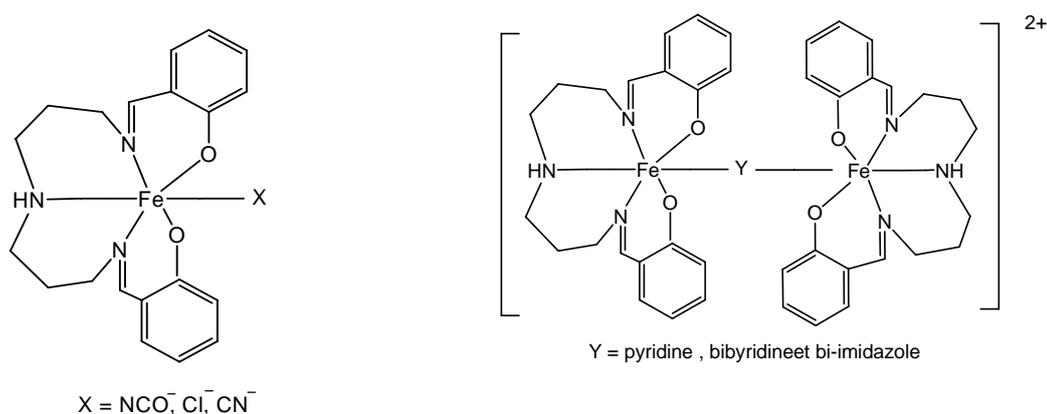


Figure A.5 : Autres exemples de bases de Schiff tétradentées évoquées dans la littérature [34-39]

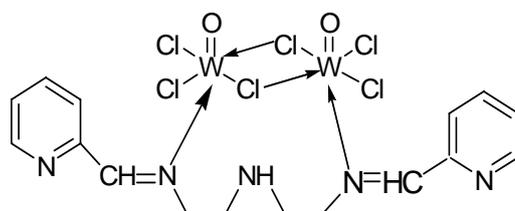
Contrairement aux bases de *Schiff* bi- et tétradentées, dont l'étude de la coordination s'avère prolifique dans la littérature, celle de systèmes analogues multidentés, dérivés de

polyamines, demeure relativement limitée. Quelques ouvrages traitent cependant de la complexation de ce type de ligands vis-à-vis de certains cations métalliques.

Des bases de *Schiff* multidentées, dérivées de l'aldéhyde salicylique ou de la pyridinecarboxaldéhyde et de polyamines aliphatiques ont ainsi été complexées par différentes entités métalliques et les structures des complexes résultants établies, par utilisation de méthodes d'analyse diverses telles, l'analyse centésimale, les spectroscopies infra-rouge et *UV*-visible ainsi que par diffraction *X* (figure A.6) [40, 41].



Structure a



Structure b

Figure A.6 : Exemples de complexes issus de bases de Schiff polyaminées [44, 41]

J. F. Sheu et coll. ont ainsi isolé une base de *Schiff* pentadentée par condensation de l'aldéhyde salicylique sur la diéthylènetriamine [40]. Des complexes mono- et binucléaires de fer(III) avec ce même ligand (et d'autres systèmes analogues) ont ensuite été élaborés et leurs structures explorées par spectroscopie *mossbauer* (structures a, figure A.6) [42-44].

A. Yacouta-Nour a par ailleurs préparé in-situ une série de complexes d'uranyle, de tungstène et de molybdène avec des bases de *Schiff* polydentées, dérivées de la

2-pyridinecarboxaldéhyde et de polyamines aliphatiques. Les modes de coordination de ces complexes de métaux lourds ont été établis, par utilisation de différentes techniques d'analyse appropriées (structure b, figure A.6) [41].

Les bases de *Schiff* pentadentées dérivées de l'aldéhyde salicylique et de diamines du type 1,*n*-diamino-*m*-hydroxyalcanes ($n, m = 3, 2; 4, 2$ et $5, 3$) comptent enfin parmi les systèmes complexant les plus récents et les plus élaborés sur le plan structural, tel que cela est reflété par la figure A.7 [45, 46].

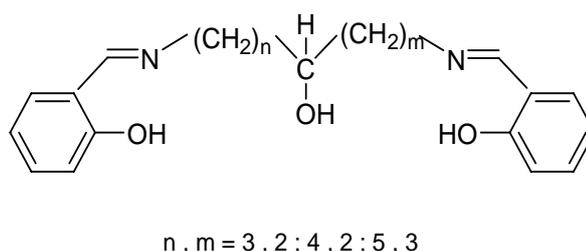


Figure A.7 : Bases de Schiff pentadentées conduisant à des complexes à pont μ -alkoxo [45, 46]

Il s'agit en effet, de ligands polydentés mixtes, susceptibles de générer des complexes binucléaires à ponts oxygènes μ -alkoxo, avec un grand nombre d'entités métalliques diverses. Leur originalité réside en outre dans leur faculté à former des complexes mono- ou polynucléaires, dont la stœchiométrie M_2L , ML et M_2L_2 varie en fonction de la taille de la base de *Schiff* et de la nature de l'ion métallique complexé [47-51].

En 1970, *R. Robson* a en effet été le premier à élaborer la base de *Schiff* pentadentée dérivée du 2-aminophénol et du 2,6-diformyl-4-méthyl phénol (figure A.8) [47]. Les complexes binucléaires de ce même ligand avec une série d'ions métalliques divers ont été isolés et leurs structures élucidées par différentes méthodes d'analyse appropriées.

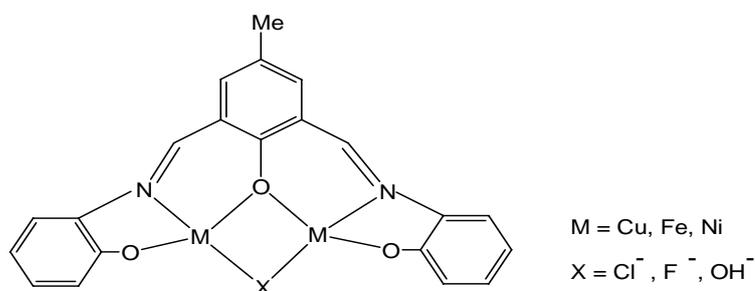


Figure A.8 : Complexes binucléaires issus de bases de Schiff pentadentées à pont μ -phénoxo [47-51]

Quelques complexes binucléaires du même type ont ensuite été isolés et ont révélé des propriétés antiferromagnétiques fort intéressantes [52-56]. L'intérêt de tels complexes réside dans leurs structures renfermant des ponts μ -oxo, modèles biomimétiques de protéines naturelles de type hémocyanine [57-60]. De nombreuses structures aux rayons X ont en effet été décrites dans la littérature et qui mettent en relief, la présence dans la structure pentadentée de ces complexes, de ponts internes μ -alkoxo et externes halo et hydroxo (figure A.9).

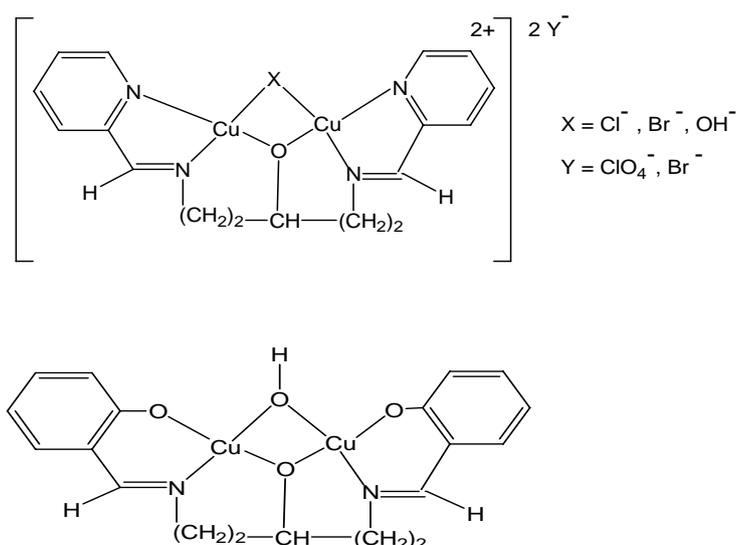


Figure A.9 : Complexes binucléaires de cuivre(II) à pont interne μ -alkoxo et externe halo et hydroxo [45]

De nombreux complexes binucléaires de nickel(II) et cuivre(II) du même type, comportant des ponts *alkoxo*, ont été ensuite isolés [61-70]. Les bases de *Schiff* dérivées de l'aldéhyde salicylique et du 1,3-diamino-2-propanol (1,4-diamino-2-butanol ou 1,5-diamino-3-pentanol) se sont avérés coordiner deux cations métalliques, dans une géométrie plan carrée ou pseudo-octaédrique entourant chacun d'eux [61, 71]. Les mêmes ponts *alkoxo* ou *phénoxo* ont été révélés dans des complexes binucléaires de fer(III) dérivés de bases de *Schiff* pentadentées [72-76]. Parmi eux, seuls les complexes dimères binucléaires M_2L_2 ont été mis en évidence, toute tentative visant à isoler les mêmes complexes binucléaires monomères ayant échoué [77].

Des complexes binucléaires de cuivre(II) et nickel(II) analogues, dérivés de la 1,3-bis(salicylidèneamino)-2-propanol, la 1,3-bis(2-hydroxy-1-naphtylidèneamino)-2-propanol et de la 1,3 bis-(2-hydroxy-5-chlorosalicylidèneamino)-2-propanol ont été étudié par voltamétrie

cyclique ou par diffraction X . Une géométrie plan carrée a été mise en évidence et qui est assurée, outre l'azométhine et l'oxygène phénolique, par les ponts μ -alkoxo et μ -acétato (ou pyrazole pour le complexe de nickel(II)), respectivement interne et externe (figure A10) [61, 68-70].

Plus récemment, des complexes tétraédriques et octaédriques de nickel(II), cuivre(II), fer(III), cobalt (II), zinc(II) et chrome(III), dérivés de bases de *Schiff* de type hydrazones aromatiques, issues du 4,6-diacétylresorcinol et de l'oxalyldihydrazine ont été isolés et qui ont révélé des stœchiométries de type M_2L [78].

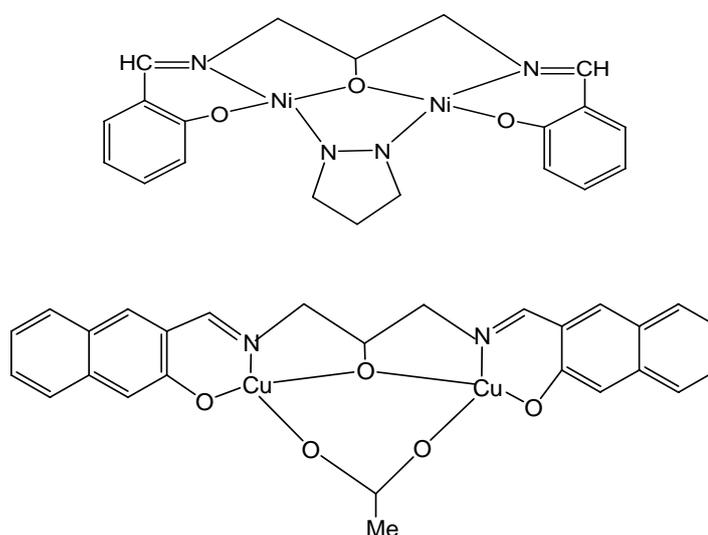


Figure A.10 : Complexes binucléaires de cuivre(II) et de nickel(II) renfermant des ponts pyrazole et acétate externes [61, 68-70]

Les complexes dérivés de bases de *Schiff* pentadentées de structures aliphatiques s'avèrent être dotés par ailleurs d'un intérêt non moins important.

En effet, *Q. L. Zhang* et coll. ont préparé, à partir de la *N,N'*-(2-hydroxypropane-1,3-diyl)bis(acétylacétonimine), un complexe binucléaire de nickel(II), doté d'une géométrie plan carrée à pont μ -alkoxo interne et acétato externe (figure A.11) [79].

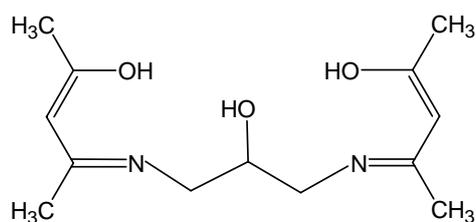


Figure A.11 : Structure de la *N, N'*-(2-hydroxypropane-1,3-diyl)bis(acétylacétonimine) [79]

Z. Khouba a par ailleurs étudié au sein de notre laboratoire, les propriétés physico-chimiques d'une série de bases de *Schiff* pentadentées et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre(II). Il s'agit en l'occurrence de la 1,3-bis (salicylidèneamino)-2-propanol, la 1,3-bis(2-hydroxynaphtylidèneamino)-2-propanol et la 1,3-bis[1-(pyridine-2-yl)méthylidèneamino]-2-propanol. Différentes stœchiométries (ML , M_2L , ML_2 ou M_2L_2) ont été établies en solution et à l'état solide, selon la structure du ligand organique impliqué, la nature du milieu et celle de l'ion métallique. Des configurations plan carrées, octaédriques et parfois tétraogonales ont été mises en exergue dans les différents complexes solides (figure A.12) [80].

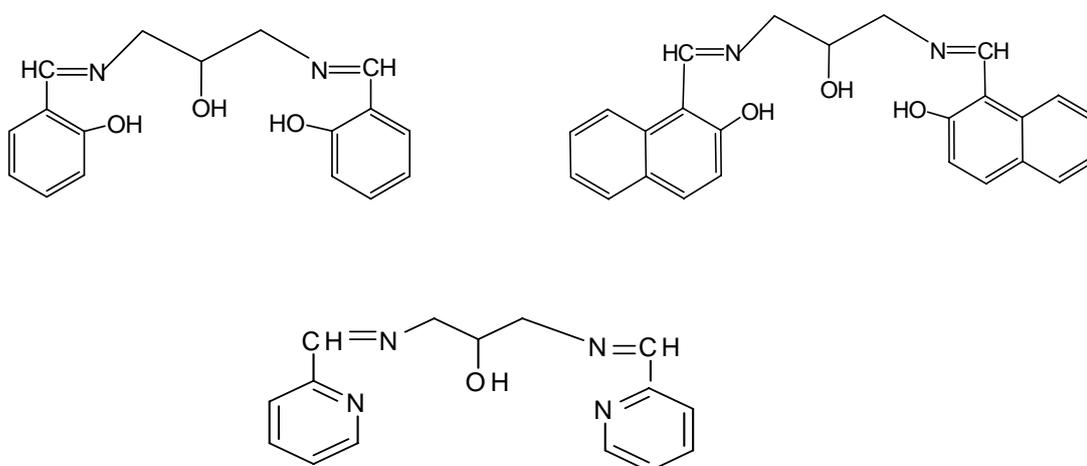


Figure A.12 : Bases de *Schiff* polydentées étudiées par Z. Khouba [80]

En 2013, M. Layek et coll. ont enfin préparé, la 2,2'-(methylimino)bis[propane-3,1-diyl]nitriméthylidène}diphénolate pentadentée et ont exploré son mode de coordination vis-à-vis du nickel(II) et du cobalt(III), par utilisation de différentes méthodes d'analyse, dont la diffraction *X*. Les différentes études structurales ont révélé la formation d'un complexe binucléaire de géométrie octaédrique avec le nickel(II) et un complexe mononucléaire de géométrie octaédrique avec le cobalt(III) [81].

Il est enfin à noter que l'ensemble des travaux ici évoqués, aussi bien en matière de synthèse des bases de *Schiff* que de leurs propriétés complexantes, est loin d'être exhaustif; les publications et ouvrages évoqués dans la littérature et qui traitent d'un tel domaine étant extrêmement divers et varié.

A.I.2.2. Quelques domaines d'application des bases de *Schiff* et de leurs complexes isolés à l'état solide

De part la diversité de leurs structures et de leurs denticités, l'hétérogénéité de leurs sites de coordination ainsi que toutes les propriétés qui en découlent, les bases de *Schiff* demeurent des ligands de choix, capables de coordonner toute une myriade de cations métalliques divers (alcalins, métaux de transition, terres rares,...).

L'engouement sans cesse grandissant suscité par ces ligands et par leurs complexes métalliques se justifie par ailleurs, par le nombre et la diversité de leurs domaines d'application. Nous évoquerons dans ce qui suit, quelques uns de ces domaines, exploitant les nombreuses potentialités, aussi bien des bases de *Schiff* organiques que de leurs complexes métalliques.

a) Applications des bases de *Schiff* en corrosion

De nombreuses études récemment réalisées sur les bases de *Schiff* ont mis en exergue pour ces systèmes, d'excellentes propriétés inhibitrices de corrosion, vis-à-vis de matériaux divers tels, l'acier [82-85], le cuivre [86], l'aluminium [87,88] et le zinc [89].

Tel est le cas par exemple de certaines bases de *Schiff* dérivées de l'aldéhyde benzoïque dont, la benzylidène-pyrimidin-2-yl-amine, la (4-méthyl-benzylidène)-pyrimidine-2-yl-amine et la (4-chlorobenzylidène)-pyrimidine-2-yl-amine, qui se sont révélés d'excellents inhibiteurs de corrosion de l'acier doux, en milieu chlorhydrique (figure A.13) [90].

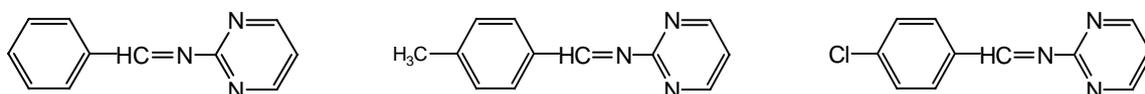


Figure A.13 : Bases de *Schiff* dérivées de l'aldéhyde benzoïque, inhibitrices de corrosion de l'acier doux [90]

De nombreuses benzylidèneanilines différemment substituées, issues de la condensation de l'acide sulfanilique et de la sulfanilamide ont par ailleurs été élaborées par S. Chitra et coll. et leurs vertus anticorrosives établies électrochimiquement, vis-à-vis du

même acier doux en solution acide sulfurique. L'efficacité inhibitrice s'est en outre avérée augmenter avec la concentration en base de *Schiff* et diminuer avec la température (figure A.14) [91].

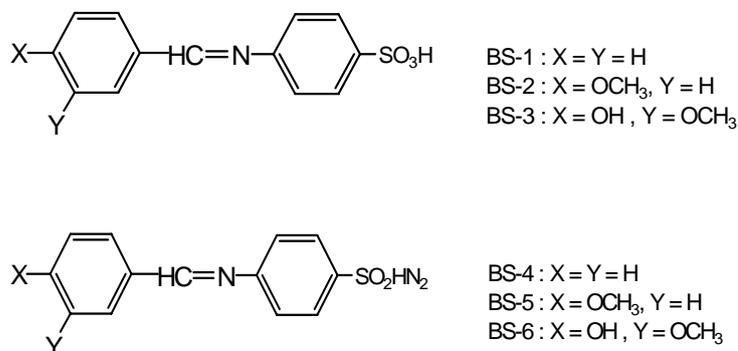


Figure A.14 : Bases de Schiff anticorrosives, dérivées de l'acide sulfanilique [91]

Les vertus inhibitrices de corrosion de certaines bases de *Schiff* dérivées de l'isatine dont, la bis-(isatine)éthylènediamine (*BIED*), la bis-(isatine) hexane-1,4-diamine (*BIHD*) et la bis (isatine)thiocarbohydrazide (*BITC*) ont été explorées par *A. K. Singh* et coll. vis-à-vis de certains aciers mous, en milieu fortement acide (figure A.15) [92]. Un pouvoir inhibiteur notable a particulièrement été mis en exergue pour la *BITC* comparée à ces autres analogues.

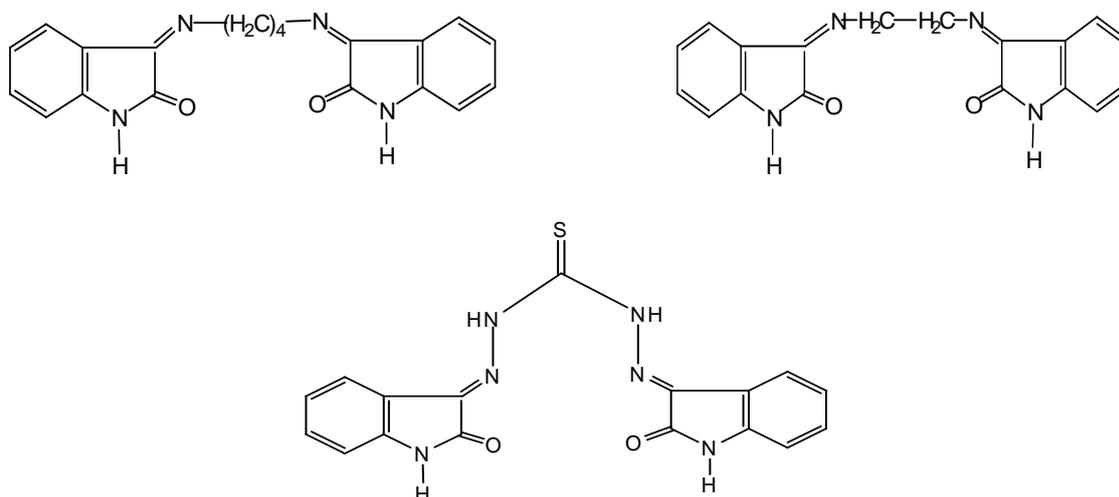


Figure A.15 : Bases de Schiff dérivées de l'isatine, inhibitrices de corrosion des aciers mous [92]

L'utilisation de bases de *Schiff* tétradentées telles, la *N,N'*-bis(salicylidène)-1,2-diaminoéthane (*H₂Salen*) et la *N,N'*-bis(3-méthoxysalicylidène)-1,2-diaminoéthane (*MSalen*),

comme agents inhibiteurs de corrosion, vis-à-vis de l'alliage d'aluminium *AA6063*, en présence d'acide chlorhydrique 1M a été étudié par *P. F. Sanaulla* et coll. (figure A.16) [93]. L'introduction du groupement méthoxy en position *ortho* de l'hydroxyle s'est avérée améliorer notablement les vertus anticorrosives de la base de *Schiff*.

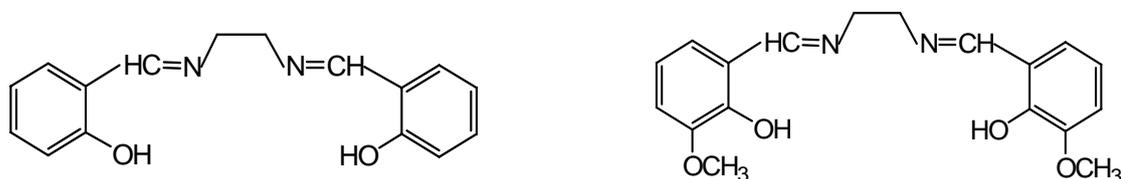


Figure A.16 : Bases de Schiff tétradentées de type H_2Salen , inhibitrices de corrosion de l'alliage d'aluminium *AA6063* [93]

A. Dadgarnezhad et coll. ont exploré l'effet inhibiteur de corrosion de la bis-(2-hydroxy-1-naphthaldéhyde)-1,6-hexadiamine sur de l'acier carboné en milieu acide sulfurique 0.5M et chlorhydrique 1M (figure A.17) [94]. Les résultats obtenus ont montré une efficacité d'inhibition d'environ 95% pour une concentration de 100 mg/L en base de *Schiff*.

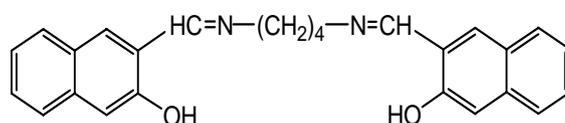


Figure A.17 : Base de Schiff dérivée du 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde, inhibitrice de corrosion de l'acier carboné [94]

L'inhibition de la corrosion du cuivre en solution acide chlorhydrique 1M et en présence de NaCl par la *N,N'*-*O*-phénylène-bis(3-méthoxysalicylideneimine) a été explorée par *S. L. Li* et coll. (figure A.18) [95]. Une inhibition remarquable de la corrosion du cuivre a été observée en présence de la base de *Schiff* organique.

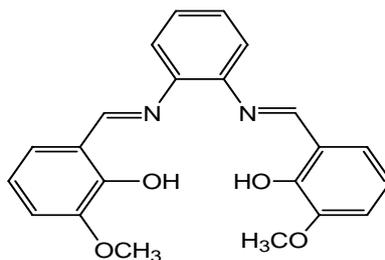


Figure A.18 : Base de Schiff tétradentée inhibitrice de corrosion du cuivre en milieu acide [95]

b) Applications des complexes de bases de Schiff en catalyse

Les complexes de bases de *Schiff* ont révélé une bonne activité catalytique dans de nombreuses réactions organiques telles, la polymérisation, la réaction de *Heck*, la réaction de *Diels Alder*, la carbonylation, l'aldolisation, l'oxydation, la réduction des cétones en alcools ou l'alkylation des substrats allyliques [96, 97].

Les premières tentatives d'utilisation des complexes issue du *Salen* comme catalyseurs ont été réalisées par *Kochi* et coll. en 1985 (figures A.19) [98]. Le complexe (*R,R*)-*N,N'*-bis(3,5-di-*tert*-butylsalicylidène)-1,2-cyclohexanediaminomanganèse(III), dit *catalyseur de Jacobsen*, s'est avéré être doté d'une efficacité remarquable dans les réactions d'époxydation des *cis*-oléfines.

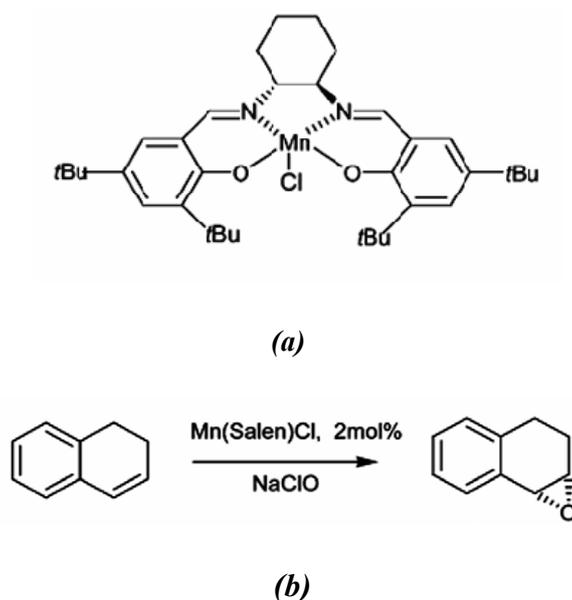


Figure A.19 : Structure et activité catalytique du catalyseur de Jacobsen.

(a) catalyseur de Jacobsen ; (b) Epoxydation des *cis*-oléfines [98]

De nombreux complexes métalliques issus de diimines polydentées et du $H_2Saldien$ notamment ont été élaborés, élucidés sur le plan structural et utilisés comme catalyseurs dans des réactions d'oxydation de substrats organiques divers.

M. M. T. Khan et coll. ont préparé en 1992 les complexes de ruthénium(III) d'une série de bases de *Schiff* polydentées dont, la bis(salicylaldehyde)éthylènediimine ($H_2-Salen$), la bis(salicylaldehyde)diéthylènetriimine ($H_2-Saldien$), la bis(picolinaldehyde)-*o*-phénylènediimine (*Picoph*), la bis(picolinaldehyde)éthylènediimine (*Picen*) et la bis(picolinaldehyde)diéthylènetriimine (*Picdien*), en présence d'ions chlorure, d'imidazole (*Im*) et de 2-méthylimidazole (*2-MeIm*) en guise de ligands axiaux [99]. Une affinité particulière de ces complexes a été observée envers le dioxygène et les constantes d'oxygénation établies se sont révélées augmenter avec le pouvoir donneur des substituants portés par la base de *Schiff*.

M. R. Maurya et coll. ont procédé durant les années 2002-2003 à l'élaboration et l'étude structurale d'une série de complexes de bases de *Schiff* polydentées dont, la N,N' -bis(salicylidène)propane-1,3-diamine ($H_2-Salpn$), la N,N' -bis(salicylidène)diéthylènetriamine ($H_2-Saldien$) et la N,N' -bis(salicylidène)diéthylènediamine ($H_2-Salen$), avec Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cr(III), Fe(III), Bi(III), et avec l'oxovanadium(IV). Après encapsulation au sein de la zéolite-*Y*, l'entité obtenue a été utilisée comme catalyseur d'oxydation du phénol à l'aide de H_2O_2 . Différents paramètres régissant la réaction d'oxydation ont ainsi été optimisés tels, le milieu, la température, la concentration en substrat, etc... Après optimisation de ces paramètres, la réaction s'est révélée particulièrement sélective et a conduit à un mélange de catéchol et d'hydroquinone final, avec une large prédominance du premier [100-102].

Le complexe $[Cu(II)(Saldien)(H_2O)]^+$ a été préparé par *H. Hosseini* et coll. en 2013 et sa structure établie, par différentes méthodes d'analyse spectroscopiques et par diffraction *X*. La structure du complexe cationique élaboré s'est révélée être une pyramide distordue à base carrée, avec une tétracoordination du métal, via les quatre sites nucléophiles de la diimine (*O*, *N*, *N'* et *N''*) dans le plan équatorial et une molécule d'eau en guise de ligand apical [103]. Le potentiel catalytique de ce complexe a été testé à travers la réaction d'oxydation du cyclooctène et cyclohexène dans l'acétonitrile, en présence d'une solution aqueuse $H_2O_2/NaHCO_3$ à 30%. Les époxydes correspondants ont ainsi été obtenus avec des rendements supérieurs à 99%. Le même complexe a par ailleurs permis de transformer le cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone avec des rendements respectifs de 37% et 54%.

Durant la même année, ces auteurs ont incéré le complexe $[\text{Mn}(\text{Saldien})(\text{N}_3)]$ au sein du support mésoporeux *SBA-15*, pour obtenir l'entité catalytique hétérogène *SBA15*- $[\text{Mn}(\text{Saldien})(\text{N}_3)]$, fortement réactive et dotée d'une grande sélectivité, notamment dans l'oxydation du cyclohexène et des cycloalcanes à l'aide de H_2O_2 [104].

T. A. Alsalim et coll. se sont intéressées au courant de la même année 2013 à l'oxydation sélective de la benzoïne avec l'eau oxygénée, par des systèmes catalytiques à base de complexes d'oxovanadium(IV), issus de bases de *Schiff* asymétriques (figure A.20) [105]. Les résultats obtenus ont révélé une activité catalytique notable et une excellente sélectivité lors de la conversion de la benzoïne en benzile. Différents paramètres régissant l'opération d'oxydation (nature du solvant, temps de réaction, température,...) ont en outre été optimisés.

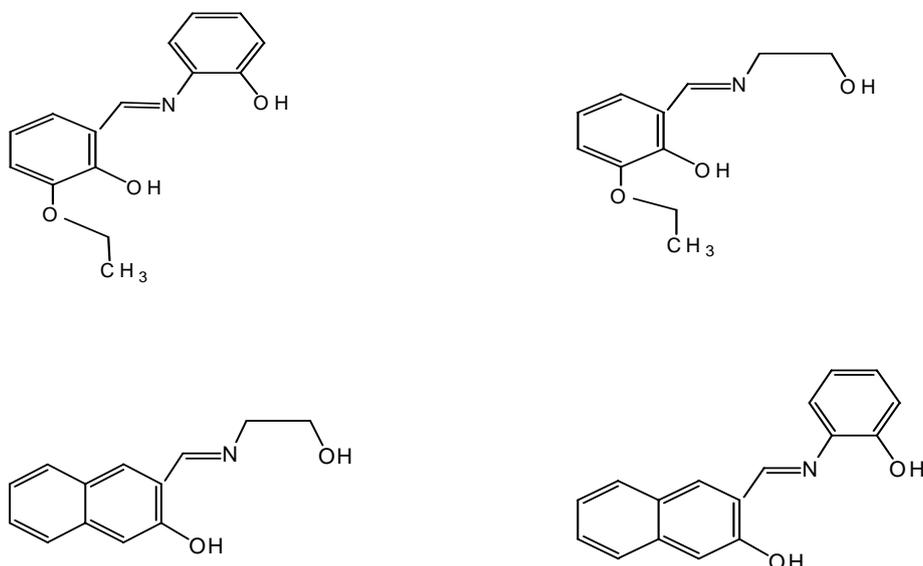


Figure A.20 : Bases de Schiff asymétriques utilisées dans la préparation des complexes d'oxovanadium(IV), catalyseurs des réactions d'oxydation de la benzoïne [105]

Les complexes de bases de *Schiff* ont enfin révélé une activité catalytique remarquable dans les réactions d'oxydation des alcools à basse pression en acides arylpropioniques et en esters, ces derniers ayant été utilisés comme agents anti-inflammatoires [106].

Outre les réactions d'oxydation déjà citées, l'activité catalytique des complexes de bases de *Schiff* polydentées a été testée dans de nombreuses autres réactions en chimie organique.

Jacobsen et coll. ont en effet établi une énantioselectivité dans les réactions d'ouverture des cycloalcanes, catalysées par des complexes de type bases de *Schiff* polydentées-cobalt(II) [107] et bases de *Schiff* polydentées-chrome(III) [108], réactions difficilement réalisables avec d'autres agents catalytiques.

Zhou et coll. ont montré par ailleurs que la réaction d'addition de *Michael* est facilement réalisable en présence des complexes issus du *Salen* et de bases de *Schiff* binaphthyles (figure A.21) [109].

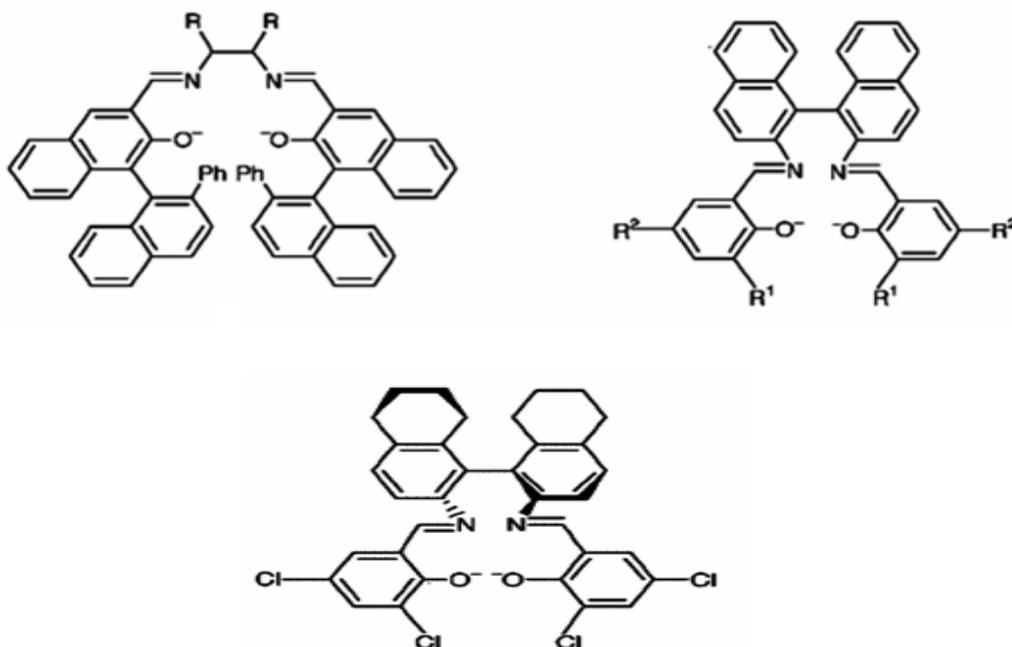


Figure A.21 : Bases de *Schiff* binaphthyles utilisées dans la réaction d'addition de *Michael* [109]

Arellano et coll. ont réalisé la réaction de *Heck* par utilisation du complexe de palladium(II) et de la base de *Schiff* 2-tert-butyl-4-méthyl-6{(E)-[(2*S*)-1-(1-arylméthyl)pyrrolidinyl]imino} méthylphénol [110]. Ce dernier complexe s'est avéré avoir une activité catalytique plus accrue que celle observée avec les complexes issus de phosphènes [111].

Les complexes du fer(III) et du cobalt(II) dérivés de bases de *Schiff* à noyau pyridinique ont montré une activité catalytique significative lors des réactions de polymérisation de l'éthylène (figure A.22) [112]. Les mêmes complexes ont par ailleurs été utilisés avec succès dans la copolymérisation de l'éthylène et du 1-hexène. Les résultats établis ont enfin révélé une plus grande activité catalytique des complexes de fer(III) comparés à leurs analogues de cobalt(II).

	M	R ₁	R ₂	R ₃
1	Fe	Me	Me	H
2	Co	Me	Me	H
3	Fe	t-Bu	H	H
4	Co	t-Bu	H	H
5	Fe	Me	Me	Br
6	Co	Me	Me	Br
7	Fe	Cl	Me	Me
8	Co	Cl	Me	Me

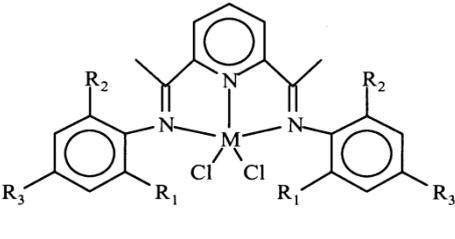


Figure A.22 : Catalyseurs à base de complexes de fer(III), cobalt(II) et de bases de Schiff à noyau pyridinique [112]

Utilisant les complexes de cobalt(II) dérivés d'oxobutylidèneaminato comme agents catalytiques, *T. Yamada* et coll. ont réalisé la réduction énantiosélective d'une série de substrats organiques dont, des imines, des dérivés carbonylés insaturés et des cétones, ayant conduit aux meilleurs rendements réactionnels (figure A.23) [113].

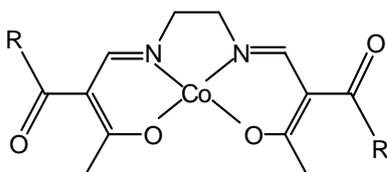


Figure A.23 : Catalyseurs de type 3-oxobutylidèneaminato cobalt(II) utilisés par *T. Yamada* et coll. [113]

c) Applications des bases de Schiff et de leurs complexes en biologie

La lutte contre les maladies infectieuses constitue de nos jours un enjeu planétaire de la plus haute importance. Les problèmes infectieux demeurent en effet des plus préoccupants, du fait du surcout hospitalier qui en découle, de l'émergence de bactéries multi-résistantes (*BMR*) et du taux de mortalité dont elles sont responsables. Pour cela, la recherche de nouvelles molécules dotées de propriétés antibactériennes, antifongiques et anti-inflammatoires demeure un sujet d'actualité, qui revêt une importance sans cesse grandissante avec le temps.

Les composés organiques de type bases de *Schiff* et leurs complexes métalliques constituent de nos jours des systèmes dont l'importance et l'efficacité thérapeutique en tant qu'agents antiviraux et anticancéreux demeurent avérées.

Nous citerons dans ce qui suit, quelques unes des références bibliographiques les plus récentes, ayant porté sur l'élaboration de bases de *Schiff* analogues aux nôtres et sur la mise en

évidence de leurs propriétés bioactives ainsi que celles de leurs complexes avec différents cations métalliques.

Dans ce cadre, *Rathelot* et coll. ont synthétisé une série de base de *Schiff* dérivées de la 5-nitroisoquinolines, parmi lesquelles le système représenté en figure A.24 demeure le seul à avoir manifesté une activité appréciable envers la malaria [114].

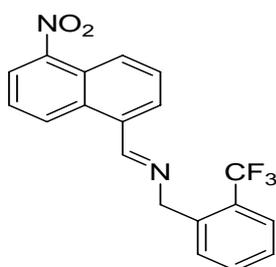


Figure A.24 : Base de Schiff à effet antimalarial [114]

Hearn et coll. ont décrit en 2004 la mise au point d'une base de *Schiff* dérivée d'isoniazide, dotée de vertus thérapeutiques intéressantes (figure A.25) [115]. Celle-ci a en effet révélé une excellente activité antituberculeuse, autrement plus puissante que celle de l'hydrazide isonicotinique de référence. Ces propriétés bioactives ont été corrélées avec la présence dans ce composé du cycle hexylique saturé.

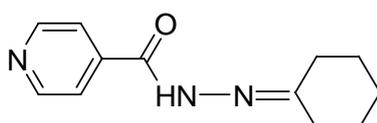


Figure A.25 : Base de Schiff à vertu antituberculeuse, dérivée de l'isoniazide [115]

Rehman et coll. ont par ailleurs réussi à inhiber la croissance de certains champignons phytopathogènes affectant la production de la plupart des cultures de crucifères (brocoli, chou-fleur, navet etc...), par utilisation des vertus antimicrobiennes d'une base de *Schiff* de type *N*-(salicylidène)-2-hydroxyaniline (figure A.26) [116]. Le taux d'inhibition s'est avéré atteindre 70%, avec une concentration de 500 ppm en base de *Schiff*.

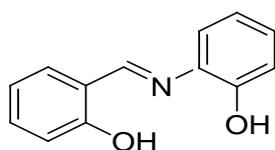


Figure A.26 : Base de Schiff de type N-(salicylidène)-2-hydroxyaniline à effet inhibiteur sur les champignons phytopathogènes [116]

En 2005, *Panneerselvam* et coll. ont décrit la synthèse de trois bases de *Schiff* dérivées de l'aldéhyde salicylique, du 4-hydroxybenzaldéhyde et du 2-chlorobenzaldéhyde (figure A.27) [117]. Ils ont ensuite évalué leurs activités antibactériennes in vitro, vis-à-vis de souches bactériennes diverses dont, *Staphylococcus aureus*, *Micrococcus luteus*, *Streptococcus epidermidis*, *Bacillus cereus*, *Escherichia coli.*, *Staphylococcus aureus* et *Micrococcus luteus*, qui se sont avérés être particulièrement sensibles à la base de *Schiff* dérivée du 2-chlorobenzaldéhyde. Si *Streptococcus epidermidis* s'est avéré être sensible au système comportant un groupement hydroxyle en position *ortho*, *Bacillus cereus* et *Escherichia coli* semblent quant à eux manifester une plus grande sensibilité à la base de *Schiff* *para*-hydroxylée.

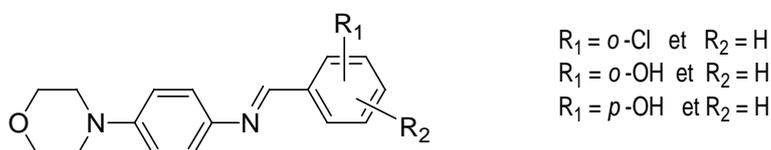


Figure A.27 : Bases de Schiff issues de l'aldéhyde salicylique et de ses dérivés, explorées par Panneerselvam et coll. [117]

Les mêmes auteurs ont en outre testé positivement la synergie de deux autres bases de *Schiff* contre la croissance de deux champignons à savoir, *Candida albicans* et *Aspergillus niger* (figure A.28) [118].



Figure A.28 : Bases de Schiff testées contre Candida albicans et Aspergillus niger [118]

La *N*-salicylidène-2-hydroxyaniline a été élaborée par *Souza* et coll. en 2007 et ses propriétés bioactives explorées (figure A.29) [119]. Une activité antituberculeuse remarquable a alors été mise en exergue pour ce composé organique.

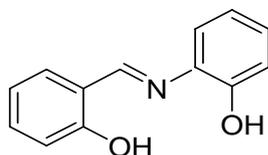


Figure A.29 : *N*-salicylidène-2-hydroxyaniline explorée par *Souza* et coll. [119]

Durant la même année, *L. Shi* et coll. ont révélé un effet antituberculeux important, associé à la présence d'une délocalisation électronique importante dans certaines bases de *Schiff* à noyaux aromatiques (figure A.30) [120].

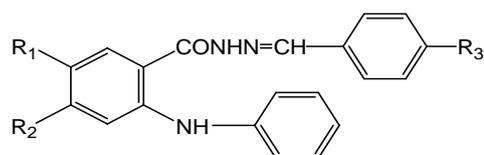


Figure A.30 : Base de *Schiff* à noyaux aromatiques, dotée de propriétés antituberculeuses [120]

T. Omar et coll. ont élaboré durant la même année, une série de trois bases de *Schiff* dérivées du benzaldéhyde et du salicylaldéhyde et évalué leurs activités anti-inflammatoires (figure A.31) [121]. Le substrat issu de la condensation du salicylaldéhyde avec la *p*-aminobenzène sulfonamide a manifesté une activité importante, par comparaison à celui dérivé du benzaldéhyde et du salicylamide, dont l'activité est nettement plus modérée.

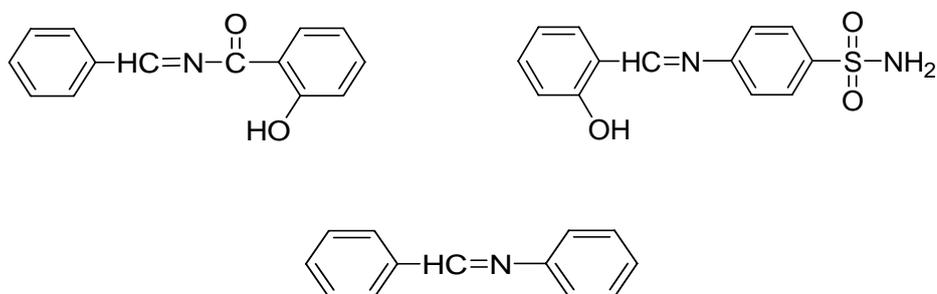


Figure A.31 : Bases de *Schiff* à effet anti-inflammatoire, explorées par *T. Omar* et coll. [121]

Jesmin et coll. ont synthétisé en 2010 les trois bases de *Schiff* représentées en figure A.32 à savoir, la *N*-(1-phényl-2-hydroxy-2-phényl éthylidène)-2',4'-dinitrophényl hydrazine, la *N*-(1-phényl-2-hydroxy-2-phényl éthylidène)-2-hydroxyphényl imine et la *N*-(2-hydroxybenzylidène)-2-hydroxyphénylimine [122]. Ces composés se sont avéré inhiber la croissance des lignées cellulaires des agents anti-tumoraux.

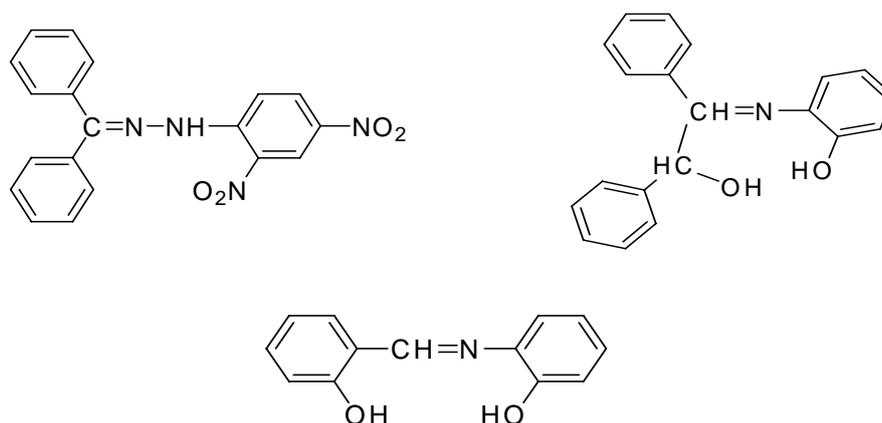


Figure A.32 : Bases de Schiff dotées de propriétés anti-cancéreuses [122]

A. S. Matar et coll. ont enfin préparé en 2013 cinq bases de *Schiff* issues de la condensation du 3,3'-diamino-dipropylamine sur quelques dérivés du benzaldéhyde (figure A.33) [123]. Les composés élaborés ont été testés *in vitro*, vis-à-vis de quelques bactéries pathogènes à *Gram positif* (*Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidemidis*, *Streptococcus pneumoniae*, *Bacillus cereus*) et *négatif* (*Klebsella pneumonie*, *Proteus spp*, *Sarratia spp*, *Escherichia coli*, *Salmonella typhi*) et du champignon *Candida albicans*. La base de *Schiff* comportant un groupement nitro ($R_3 = NO_2$) s'avère être le seul ligand véritablement sensible aux différentes souches utilisées.

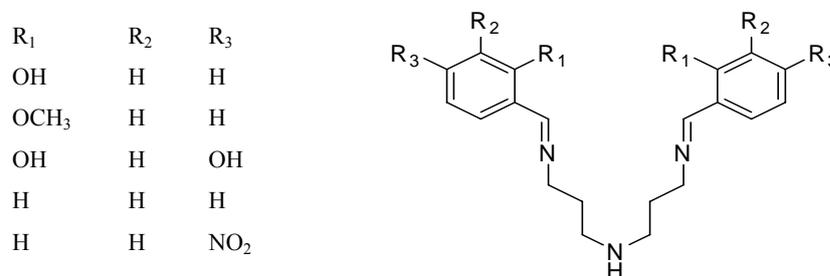


Figure A.33 : Bases de Schiff dérivées de la 3,3'-diaminodipropylamine, explorées par *A. S. Matar* et coll. [123]

Outre les vertus thérapeutiques évoquées pour les bases de *Schiff* organiques, il a par ailleurs été établi que la complexation exalte de façon notable les vertus biologiques de ces mêmes systèmes. Nombreux sont les travaux évoqués dans la bibliographie et qui traitent de la mise au point de différents complexes métalliques des bases de *Schiff* et de leurs applications en bioactivité. Nous évoquerons dans ce qui suit, quelques uns de ces travaux et des principaux résultats établis.

Il a été établie une activité antibactérienne, antifongique et anticancéreuse par exemple, pour une série de complexes de métaux de transition dérivés de l'aminothiadiazole, qui se sont révélés plus actifs biologiquement que les ligands organiques de base (figure A.34) [124-127]. La présence d'un groupement *OH* phénolique (tel que c'est le cas dans les salicylidènes par exemple) s'avère en outre exalter notablement les propriétés biologiques, aussi bien des ligands organiques que de leurs complexes.

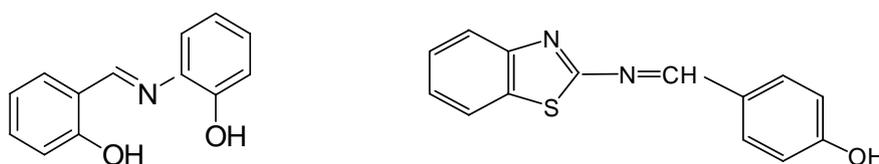


Figure A.34 : Bases de Schiff incorporant un hydroxyle phénolique, dotées de vertus antimicrobiennes [124-127]

Des complexes de cobalt(II), nickel(II), cuivre(II) et zinc(II) issus de bases de *Schiff* dérivées de la pyridine substituée ont été élaborés par *H. Zahid* et coll. en 2001 et leurs activités antibactériennes testées vis-à-vis de souches pathogènes diverses telles, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* et *Pseudomonas aeruginosa* (figure A.35) [128]. Une activité antibactérienne nettement plus importante a de nouveau été établie aux complexes métalliques par rapport aux ligands organiques correspondants.

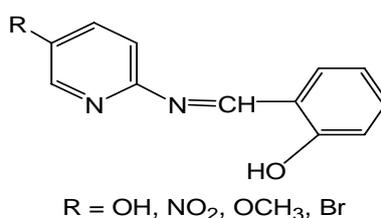


Figure A.35 : Bases de Schiff dérivées de la pyridine substituée à effet antimicrobien [128]

M. Saidul Islam et coll. ont mis au point durant l'année 2002 deux bases de *Schiff*, issues de la condensation de l'*ortho*-hydroxybenzaldéhyde sur l'aminophénol [129]. Des complexes ont été élaborés avec différents métaux de transition et dans lesquels l'addition de ligands synergiques tels l'éthylène diamine, la 2-aminopyridine et l'*ortho*-phenylènediamine a permis d'accéder à des complexes hexacoordinés stables et dotés d'activités antibactérienne, antifongique et toxicologique remarquables.

Une série de complexes de Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Zn(II) et UO₂, issus de bases de *Schiff* dérivées du 2-furancarboxaldéhyde ou 2-thiophenecarboxaldéhyde et de l'*o*-phenylènediamine ou la 2-aminothiophenol a été élaborée par *G. G. Mohamed* et coll. et leur activité biologique évaluée à l'égard de souches antimicrobiennes diverses (figure A.36) [130]. Une activité antimicrobienne et antitumorale accrue a été mise en évidence à travers les différents tests réalisés.

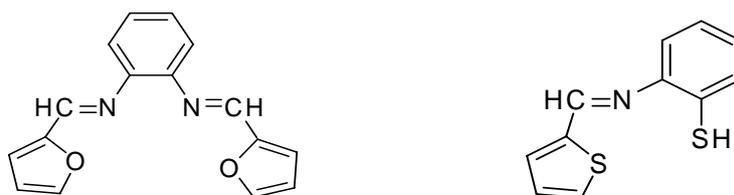


Figure A.36 : Bases de Schiff à vertu antimicrobienne et antitumorale, élaborées par G. G. Mohamed et coll. [130]

Durant la même année, *P. G. Avaji* et coll. ont étudié l'activité biologique d'une série de complexes de nickel(II), dérivés de bases de *Schiff* issues de la condensation de l'hydrazone sur l'acide téréphtalique (figure A.37) [131]. L'ensemble des complexes révèle un effet antibactérien remarquable et un effet antifongique moindre.

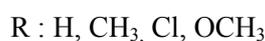
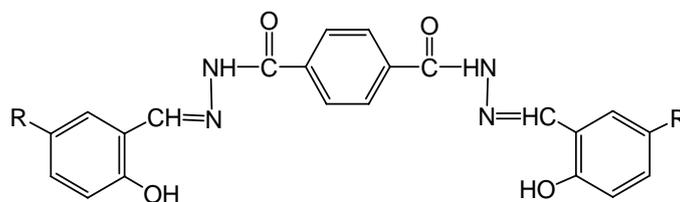


Figure A.37 : Ligands à la base des complexes de nickel(II) à effet antimicrobien [131]

En 2007, *C. M. Sharaby* a préparé une série de complexes de Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Zn(II), Cd(II), Mn(II) et UO₂, issus d'une base de *Schiff* dérivée du (4-methoxy-1,2,3-thiadiazol-3-yl)sulfanilamide et du 2-thiophène carboxaldéhyde (figure A.38) [132]. Des études de bioactivité réalisées sur le ligand de base ont révélé une activité antimicrobienne similaire, voire meilleure que celle de certains produits références tels, le chloramphénicol et la griséofulvine. Les propriétés antibactériennes des complexes métalliques quant à elles se sont avérées être analogues à celles des produits standards et leur effet antifongique un peu moindre.

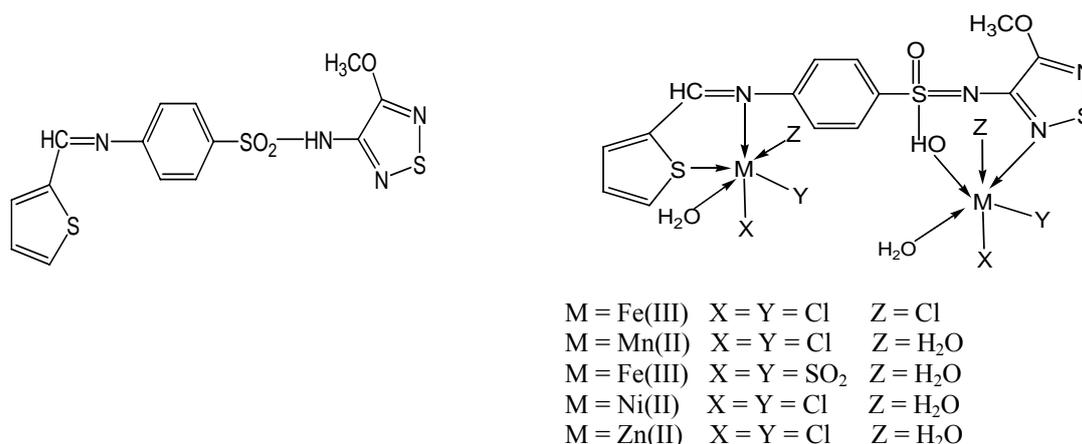


Figure A.38 : Base de Schiff et complexes élaborés par *C. M. Sharaby* [132]

H. K. Mohammadi et coll. ont par la suite étudié l'activité des complexes de cuivre(II) dérivés d'une série de bases de *Schiff* de type *Salen* (figure A.39) [133]. D'une manière générale, *Escherichia coli* et *Candida albicans* se sont révélés résistants à la majorité des ligands de base et de leurs complexes. Quelques uns de ces derniers ont cependant reflété des diamètres d'inhibition variant entre 7 et 14 mm vis-à-vis de *Staphylococcus aureus* spécifiquement.

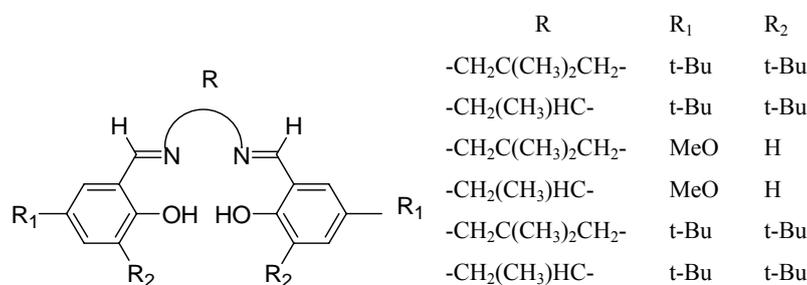


Figure A.39 : Bases de Schiff étudiées par *H. K. Mohammadi* [133]

M. S. Abdallah et coll. ont préparé en 2010 une série de complexes de métaux de transition dérivés de la base de *Schiff* de type H_2L , issue de la condensation de l'acide 2-aminobenzoïque et l'*o*-aldehyde phthalique (figure A.40) [134]. L'activité antibactérienne des complexes isolés de type $[M(L)H_2O]_y \cdot H_2O$, reflétée par les diamètres d'inhibition obtenus, semble suivre la séquence suivante :



Le complexe de cuivre(II) s'avère par ailleurs être le seul à être doté d'une activité antifongique appréciable, notamment vis-à-vis d'*Aspergillus flavus*.

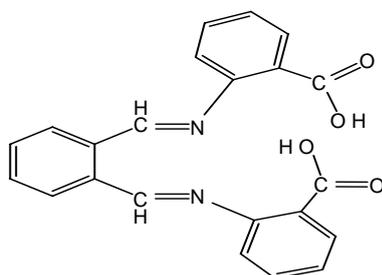


Figure A.40 : Base de *Schiff* étudiée par *M. S. Abdallah* et coll. et ayant conduit à une série de complexes bioactifs [134]

En 2011, *M. A. Ashraf* et coll. ont mis au point trois séries de bases de *Schiff* différemment substituées, de formule générale $R_1N=CHR_2$ (R_1 = 2-amino-benzothiazole, acide 4-amino-salicylique et 4-aminophénol ; R_2 = 4-chlorobenzaldéhyde, 2-chloro-benzaldéhyde, aldéhyde salicylique, vanilline et benzaldéhyde) (figure A.41) [135]. L'activité biologique de ces ligands, testée *in vitro* vis-à-vis de certaines souches microbiennes et de leurs complexes métalliques a été explorée. Une exaltation importante de cette activité a été constatée pour les complexes métalliques, comparés aux ligands organiques correspondants.

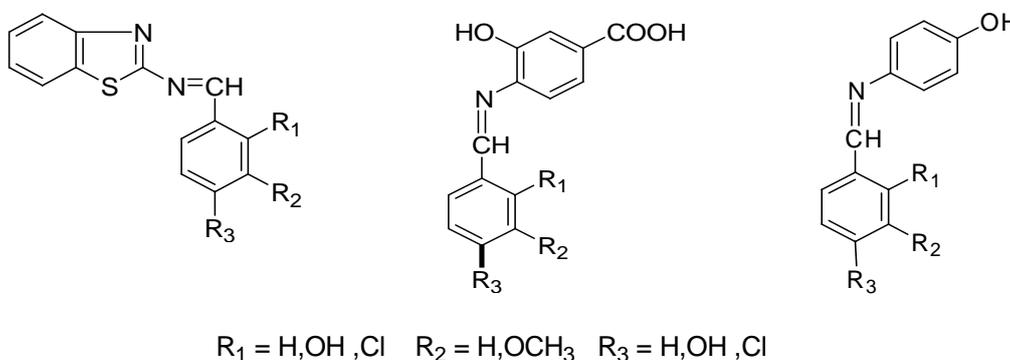


Figure A.41 : Bases de *Schiff* élaborées par *M. A. Ashraf* et coll., ayant révélé, ainsi que leurs complexes métalliques, une activité antimicrobienne importante [135]

A.I.3. COMPORTEMENT ET ETUDE DU MODE DE COORDINATION DES BASES DE *SCHIFF* EN SOLUTION

A.I.3.1. Comportement acido-basique des bases de *Schiff*

La présence dans les bases de *Schiff* dérivées de l'aldéhyde salicylique (ou un de ses dérivés) du groupement hydroxyle aromatique, génère des conséquences importantes quant à leurs propriétés en solution en général et leurs comportements acido-basique en particulier.

Un tel groupement, susceptible d'être déprotoné en milieu basique, augmente aussi bien la basicité de tels systèmes que leur pouvoir nucléophile.

Différents travaux ont été évoqués dans la littérature et qui relatent l'étude des propriétés acido-basiques des bases de *Schiff* issues de l'aldéhyde salicylique ou de ses dérivés, en vue de leur utilisation dans différents domaines d'application, tels la coordination, l'extraction liquide-liquide, etc...

F. Koseoglu et coll. ont synthétisé en 1995, par condensation du 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde sur l'aniline différemment substituée, une série de bases de *Schiff* bidentées et ont évalué leurs constantes de dissociation en milieu acide, dans différents pourcentages volumiques du mélange homogène dioxane-eau (figure A.42) [136].

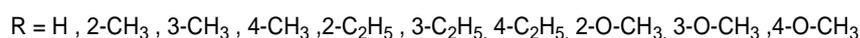
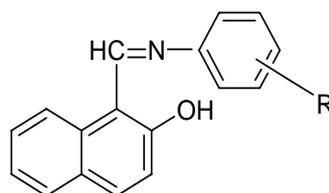
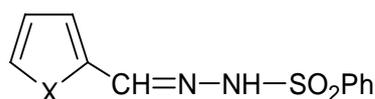


Figure A.42 : Bases de *Schiff* étudiées par *F. koseglu* et coll. [136]

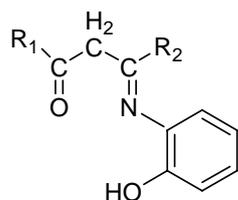
Durant la même année, *A. A. Fahmi* et coll. ont évalué les constantes de dissociation de deux bases de *Schiff* à savoir, la 2-furfuralbenzène-sulphonyl-hydrazone et la 2-thiophénealdéhydebenzène-sulphonyl-hydrazone, par titrage spectrophotométrique dans des mélanges éthanol-eau, à différentes températures (figure A.43) [137]. Par ailleurs et à une même température, les valeurs des pK_a établies se sont avérées augmenter avec la concentration d'éthanol dans le mélange utilisé. L'enthalpie ainsi que l'entropie du système ont enfin été calculées par utilisation des valeurs des différents pK_a préétablies.



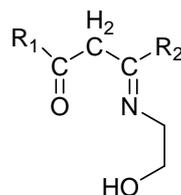
1. X = O 2. X = S

Figure A.43 : 2-furfuralbenzène-sulphonyl-hydrazone et 2-thiophénealdéhydebzène-sulphonyl-hydrazone étudiées par A. A. Fahmi et coll. [137]

E. S. Ibrahim et coll. ont mis au point en 1998 une autre série de bases de *Schiff*, par condensation de l'acétylacétone, la benzoylacétone, la dibenzoylméthane et la thienoyltrifluoroacétone sur l'éthanolamine et le 2-aminophénol (figure A.44) [138]. Leurs constantes de dissociation acides ont été évaluées en milieu nitrate, dans le mélange éthanol-eau, à différentes températures.



1. R₁ = R₂ = Ph
2. R₁ = Ph, R₂ = CH₃
3. R₁ = R₂ = CH₃
4. R₁ = thiophenyl, R₂ = CF₃



5. R₁ = R₂ = Ph
6. R₁ = Ph, R₂ = CH₃
7. R₁ = R₂ = CH₃

Figure A.44 : Bases de Schiff utilisées par E. S. Ibrahim et coll. [138]

M. A. Akay et coll. ont élaboré en 2001 une série de bases de *Schiff* issues de la condensation de l'aldéhyde salicylique sur l'aniline, dotées de différents substituants à effets donneurs et attracteurs (figure A.45) [139]. Le comportement acido-basique des ligands obtenus a été exploré en milieu perchlorate, dans le mélange éthanol-eau à 25°C. Les constantes de déprotonation ont ainsi été évaluées par titrage spectrophotométrique et par potentiométrie et les résultats établis ont été comparés. Bien que les valeurs des constantes d'acidité établies par les deux méthodes de titrage se soient avérées proches, l'utilisation de la méthode spectrophotométrique s'est avérée préférable, du fait de ses nombreux avantages sur le plan pratique (plus grande précision, utilisation de concentrations plus faibles,...).

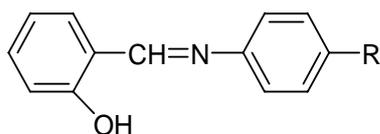


Figure A.45 : Bases de Schiff issues de l'aniline différemment substituée [139]

La même méthode de titrage potentiométrique a par ailleurs permis à *M. A. Kamyabi* et coll. d'établir les constantes d'acidité de la *N,N'*-bis(1'-hydroxy-2'-acétonaphtone)propylènediimine et la bis(1'-hydroxy-2'-acétonaphtone)-3,3'-diiminopropaneamine en milieu perchlorate, dans le mélange tétrahydrofurane-eau à 25°C (figure A.46) [140]. L'effet de la composition du mélange hétérogène sur les constantes d'acidité des deux bases de Schiff a été discuté et une élévation des pK_a a été constatée lors de l'élévation de la quantité de THF dans le mélange.

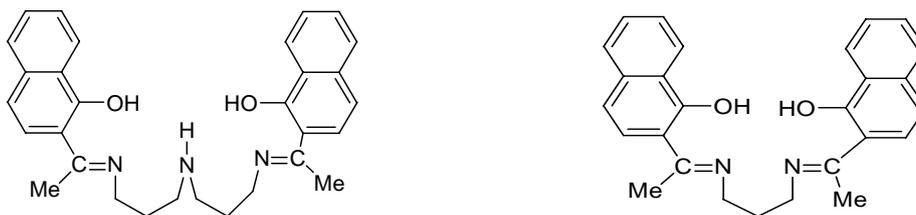
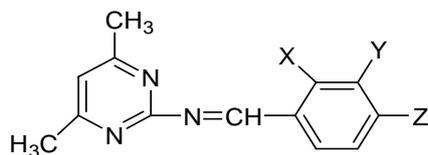


Figure A.46 : Bases de Schiff élaborées par *M. A. Kamyabi* et coll. [140]

Une série de bases de Schiff dérivées d'aminopyridines a par ailleurs été mise au point en 2012 par *H. I. Azize* et coll. et leurs constantes d'acidité déterminées en milieu chlorure, dans le mélange dioxane-eau (50-50), à différentes températures (figure A.47) [141].



- (A) X=H, Y=OCH₃, Z=OH (D) X=OH, Y=H, Z=H
 (B) X=OH, Y=H, Z=OH (E) X=H, Y=OH, Z=OH
 (C) X=H, Y=H, Z=OH (F) X=H, Y=OH, Z=H

Figure A.47 : Bases de Schiff dérivées d'aminopyridines [141]

Durant la même année, une série de mono-bases de *Schiff* différemment substituées a été élaborée par *S. Panigrahi* et coll. et les constantes de dissociation établies par dosage spectrophotométrique dans le mélange dioxane-eau (2-98), ainsi qu'en milieux micellaires ioniques et non ioniques à 27°C (figure A.48) [142]. Le pouvoir acide des différents ligands s'est enfin avéré être notablement influencé, à la fois par la nature des substituants et par celle du surfactant utilisé.

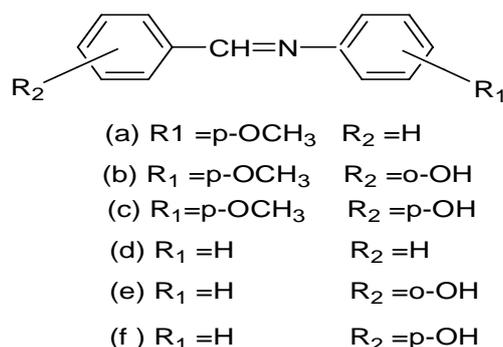


Figure A.48 : Bases de Schiff étudiées par S. Panigrahi et coll. [142]

N. Belhadj a enfin étudié au sein de notre laboratoire *LCECM*, une série de trois bases de *Schiff* bidentées, issues de la condensation du 2-hydroxynaphtaldéhyde sur l'aniline diversement substituée à savoir, la *N*-(2-hydroxy-1-naphtylidène)aniline, la *N*-(2-hydroxy-1-naphtylidène)nitroaniline et la *N*-(2-hydroxy-1-naphtylidène)éthoxyaniline.

Après la synthèse et l'élucidation structurale des différents ligands, leurs comportements en solution ont été explorés, seuls et en présence de *Triton X-100*. Leurs propriétés acido-basiques ont été étudiées par dosage *pH*-métrique et quantifiées dans différents milieux homogènes et hétérogènes, ce qui a permis l'établissement de leurs constantes d'acidité, de distribution, leurs grandeurs thermodynamiques (ΔH° , ΔS° et ΔG°) ainsi que les stœchiométries et les constantes de stabilité de leurs complexes de fer(III). Des paramètres d'extraction ont enfin été optimisés (T° , *pH*, force ionique, ...) et des séquences reflétant leurs modes de complexation et de distribution comparés en milieux hétérogènes ont été établies [143].

Une autre étude similaire a été réalisée au laboratoire *LCECM* par *F. Achache*, dans le cadre de son travail de magister, concernant l'élaboration de deux bases de *Schiff* polydentées, la 1,3-bis(salicylidéneamino)-2-propanol (*BS1*) et la 1,3-bis(2-hydroxynaphtylidéneamino)-2-propanol (*BS2*). Leurs propriétés acido-basiques ont ainsi été étudiées et leurs constantes d'acidité établies par dosage *pH*-métrique et par utilisation de la méthode de *Gran* et celle des

tangentes, selon le cas. L'étude a été réalisée dans différents milieux homogènes et hétérogènes (*DMSO*-eau, CH_3OH -eau, CHCl_3 -eau, ...).

Leur distribution a en outre été explorée dans le mélange chloroforme-eau et évaluée à travers l'établissement de leurs constantes K_d , $BS1$ étant doté d'un meilleur pouvoir de distribution que $BS2$. Leur mode de coordination vis-à-vis du nickel(II) et du fer(III) a enfin été étudié dans le méthanol et le *DMSO* et la stœchiométrie et les constantes de stabilité des complexes résultants évaluées [144].

Nous signalons enfin que les données bibliographiques concernant l'exploration des propriétés acido-basiques des bases de *Schiff* demeurent relativement rares, comparées à celles des autres familles de ligands. Nous avons évoqué ci-dessus, les résultats les plus importants, les plus récents et ceux qui se rapportent directement à notre travail.

A.I.3.2. Propriétés complexantes des bases de *Schiff* en solution

La méthode de *Benesi-Hildebrand* constitue un moyen analytique efficace, permettant d'étudier le comportement des complexes métalliques en solution [145].

Les seules études réalisées dans ce domaine et qui exploitent la méthode de *Benesi-Hildebrand* concernent, à notre connaissance, des complexes organo-organiques, obtenus par réaction de bases de *Schiff* monodentées simples, de type benzylidèneaniline avec des accepteurs tels l'iode, le chloranil (*CA*), la pentafluorobenzaldéhyde (*PFB*) et la 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (*DDQ*).

En effet, ces dernières entités, dotées d'un caractère électro-accepteur, sont connues pour former des complexes de transfert de charge avec une large gamme de composés organiques électro-donneurs.

Quelques références bibliographiques rapportent les résultats établis, lors de la complexation en solution de l'iode ou du chloranil avec des aminoacides [146-148], des purines et pyrimidines [149], des indoles [150], de la vitamine B_{12} [151], des stéroïdes [152-154], des phénothiazines et phénazines [155-157] ainsi que différentes amines et composés sulfurés [158-162].

Comparées à l'ensemble de ces entités, les bases de *Schiff* demeurent une classe de composés basiques, dont l'étude du mode de coordination en solution demeure peu explorée.

Quelques publications rapportent cependant l'étude du comportement dans le chloroforme notamment, de complexes de mono-bases de *Schiff*, issus de la benzylidèneaniline avec l'iode, le chloranil, le pentafluorobenzaldéhyde et la 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone [163-166].

L'ensemble des travaux évoqués a pour but, l'établissement par spectroscopie électronique des principales grandeurs physiques gouvernant la réaction de complexation en solution, dont les constantes K^{AD} , ε^{AD} , E , ΔG° , I^D ...

Encore une fois, les bases de *Schiff* comptent parmi les composés les moins exploités dans ce domaine, les seules imines ayant été utilisées restent des systèmes monodentés, relativement simples sur le plan structural. Aucune étude visant l'établissement des grandeurs physiques suscitées n'a été réalisée sur des complexes de bases de *Schiff* bi- ou polydentées avec les accepteurs organiques déjà cités et encore moins avec des acides minéraux tels les cations métalliques de transition.

Du fait de ces carences sur le plan bibliographique, nous nous sommes proposé en fin de la première partie de notre travail, d'explorer le mode de complexation de nos quatre bases de *Schiff* polydentées, vis-à-vis du cuivre(II) dans le méthanol, ce qui constitue une nouvelle approche en la matière.

Cette étude en solution vient compléter celle préalablement réalisée à l'état solide, ce qui nous permettra de mieux circonscrire le comportement de nos ligands et de les utiliser dans l'avenir, le plus efficacement dans différents domaines d'application.

L'ensemble des études que nous avons réalisées en solution constitue un apport original, ayant fait l'objet d'une publication internationale [167].

La constante d'équilibre (K^{AD}) ainsi que le coefficient d'extinction molaire (ε^{AD}) de chacun des quatre complexes de cuivre(II) ont été déterminés en remplaçant l'absorbance préalablement mesurée par sa valeur dans l'équation de *Benesi-Hildebrand* (1) [145].

$$\frac{[A_0]}{A} = \frac{1}{K^{AD} \varepsilon^{AD} [D_0]} + \frac{1}{\varepsilon^{AD}} \quad (1)$$

A : absorbance du complexe à l'équilibre au λ_{max}

$[A_0]$: concentration initiale de l'accepteur

$[D_0]$: concentration initiale du donneur

K^{AD} : constante d'équilibre de la réaction de complexation

ε^{AD} : coefficient d'extinction molaire du complexe

Le rapport de la concentration initiale de l'accepteur sur l'absorbance du complexe à l'équilibre ($[A_0]/A$) est alors tracé en fonction de l'inverse de la concentration initiale du donneur ($1/[D_0]$). La valeur de la pente de la droite obtenue ainsi que celle de l'ordonnée à

l'origine permettent de calculer pour chaque complexe les valeurs de la constante d'équilibre et celle du coefficient d'extinction molaire.

Signalons que l'expression de l'équation de *Benesi-Hildebrand* (1) est en fait une équation simplifiée, obtenue et utilisée spécifiquement dans le cas où le complexe constitue la seule entité absorbante à la longueur d'onde de travail (λ_{max}), les absorbances de l'accepteur et du donneur étant négligeables à cette même longueur d'onde, comme c'est le cas de nos quatre entités organométalliques. Dans ce cas, l'expression générale (a) se simplifie, pour conduire à l'expression (b) finale, utilisée lors de l'établissement de l'équation de *Benesi-Hildebrand* (1) :

$$A = \varepsilon^A [A] + \varepsilon^D [D] + \varepsilon^{AD} [AD] \quad (a)$$

$$A = \varepsilon^{AD} [AD] \quad (b)$$

A : absorbance du mélange à l'équilibre au λ_{max}

ε^{AD} : coefficient d'extinction molaire du complexe

ε^A : coefficient d'extinction molaire de l'accepteur au λ_{max}

ε^D : coefficient d'extinction molaire du donneur au λ_{max}

$[A]$: concentration de l'accepteur à l'équilibre

$[D]$: concentration du donneur à l'équilibre

$[AD]$: concentration du complexe à l'équilibre

Dans le cas où l'accepteur et le donneur absorbent de façon significative à la longueur d'onde λ_{max} du complexe considérée, ε^A et ε^D deviennent non négligeables et l'expression initiale (a) de l'absorbance est utilisée pour conduire, au lieu de l'équation de *Benesi-Hildebrand* (1), à l'équation générale (2) suivante [168] :

$$\frac{[A_0]}{A - A'} = \frac{1}{K^{AD} (\varepsilon^{AD} - \varepsilon^A - \varepsilon^D)} \cdot \frac{1}{[D_0]} + \frac{1}{\varepsilon^{AD} - \varepsilon^A - \varepsilon^D} \quad (2)$$

sachant que :

$$A' = \varepsilon^A [A_0] + \varepsilon^D [D_0]$$

* La variation de l'enthalpie libre de la réaction de complexation (ΔG°) est déterminée par utilisation de l'équation de *Gibbs* (3), où K^{AD} représente la constante d'équilibre préalablement établie.

$$\Delta G = -RT \ln K^{AD} \quad (3)$$

T : température de la réaction

R : constante des gaz parfaits

* L'énergie d'absorption (E) d'un complexe considéré est enfin calculée à sa longueur d'onde maximale, par utilisation de l'équation $E = h \cdot \nu_{max}$.

* Des études cinétiques ont été réalisées sur des mélanges équimolaires de bases de *Schiff* (électro-donneur) et de métal (électro-accepteur) par utilisation de l'équation (4).

$$\frac{x_e}{a^2 - x_e^2} \ln \frac{x_e(a^2 - xx_e)}{a^2(x_e - x)} = k_1 t = y \quad (4)$$

a : concentration de la bases de *Schiff* ou du cation métallique utilisé.

L'instant auquel le mélange équimolaire est réalisé est ici considéré comme étant le temps initial ($t = 0$), les mesures des absorbances étant ensuite effectuées à différents temps t , à la longueur d'onde maximale de chaque complexe étudié.

Les valeurs de ces absorbances permettent enfin de calculer les concentrations (x) du complexe formé aux temps t [169]. L'utilisation de ces concentrations et de celle du complexe formé à l'équilibre (x_e) (tirée de l'équation (5)) permettent enfin de tracer le graphe $y = f(t)$, à travers l'équation (4), caractéristique d'une cinétique d'ordre 2 [170]. La valeur de la pente de la droite obtenue renvoie à la constante de vitesse directe (k_1) de la réaction de formation du complexe.

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_e}{(a - x_e)^2} = K^{AD} \quad (5)$$

* Le potentiel d'ionisation (I^D) de chaque base de *Schiff* est par ailleurs obtenu par utilisation de la valeur de la longueur d'onde relative à la bande de transfert de charge, caractérisant le complexe d'iode correspondant, selon les équations (6) à (9) [171-174].

$$hv_{CT} = I^D - C_1 + \frac{C_2}{I^D - C_1} \quad (6)$$

$$hv_{CT} = aI^D + b \quad (7)$$

$$I^D = 4.39 + 0.857hv_{CT} \quad (8)$$

$$I^D = 5.1 + 0.7hv_{CT} \quad (9)$$

$h.v_{CT}$: énergie de la bande de transfert de charge du complexe

h : constante de *Planck*

v_{CT} : fréquence de la bande de transfert de charge du complexe d'iode

C_1, C_2, a et b , utilisés dans les équations (6) et (7) : constantes relatives aux complexes d'iode, ayant pour valeurs respectives : $C_1 = 5.2$ eV, $C_2 = 1.5$ eV², $a = 0.67$ et $b = -1.9$ ou $a = 0.87$ et $b = -3.6$

La valeur moyenne des potentiels I^D issus de chacune de ces équations permet d'établir le potentiel d'ionisation d'une base de *Schiff* considérée.

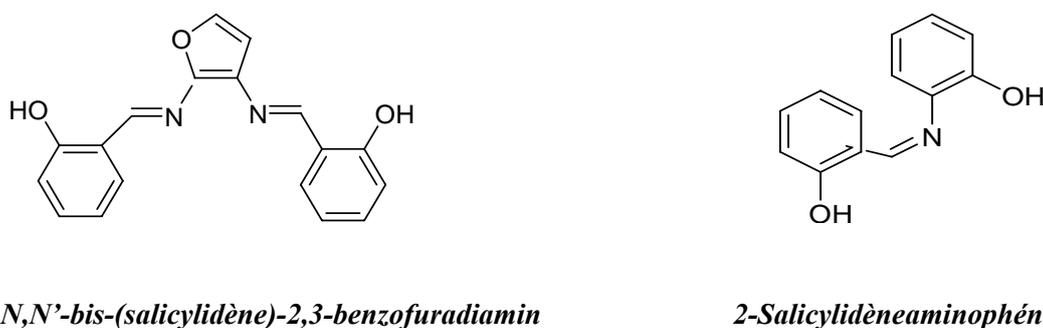
A.I.3.3. Propriétés extractantes des bases de *Schiff*

L'extraction liquide-liquide (dite extraction par solvant) constitue une des méthodes les plus utilisées pour la séparation et la concentration des métaux, à partir de solutions diluées. Compte tenu de son efficacité et de la facilité de sa mise en œuvre, l'extraction liquide-liquide s'utilise aujourd'hui dans des domaines aussi divers que la chimie analytique, l'industrie pharmaceutique ou les industries pétrolière et pétrochimique. Elle est également très employée en hydrométallurgie, pour la récupération d'éléments précieux ou toxiques dans les effluents, tels ceux des ateliers de traitement de surface.

Tout au long du développement de cette technique, différents types d'extractants organiques ont été utilisés [175-191]. Il s'agit généralement de composés organiques dotés d'un fort pouvoir de coordination vis-à-vis de cations métalliques divers. Parmi les nombreuses familles d'extractants organiques utilisés à cet effet, nous citerons les hydroxyoximes [177-185], les quinolinols [186-188], les β -dicétones [189-191], les acides carboxyliques [192-194] et plus récemment les bases de *Schiff*.

L'utilisation des bases de *Schiff* en extraction liquide-liquide, bien que peu développée par rapport aux autres familles d'extractants, a connu un essor grandissant durant les dernières décennies [195-218]. Nous évoquerons dans ce qui suit, les travaux les plus importants réalisés dans ce domaine et ceux ayant trait directement à nos travaux.

H. Ishii et coll. furent les premiers en 1969 à utiliser les vertus extractantes des bases de *Schiff* dans l'extraction liquide-liquide du cuivre(II). Deux bases de *Schiff* ont été utilisées à cet effet à savoir, la *N,N'*-bis(salicylidène)-2,3-benzofurandiamine et la 2-salicylidèneaminophénol (figure A.49) [195, 196]. L'extraction de Cu(II) a ainsi été réalisée dans du benzène et dans de la méthylisobutylcétone (*MIBK*) comme solvants.



N,N'-bis-(salicylidène)-2,3-benzofurandiamin

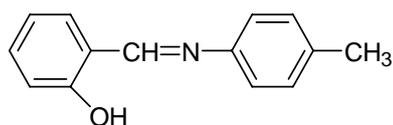
2-Salicylidèneaminophénol

Figure A.49 : Bases de Schiff extractantes utilisées par *H. Ishii* et coll. [195, 196]

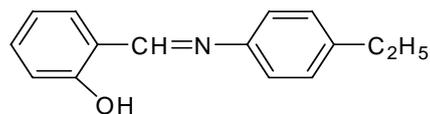
En 1970, *R. A. Richardson* et coll. ont par ailleurs extrait le cuivre(II) par utilisation d'une série de bases de *Schiff* tétradentées dont, la bis(acétylacétone)éthylènediimine (*Acac*)_{2en}, la bis(benzoylacétone)-propylènediimine (*Bzac*)_{2pn}, la bis(salicylaldéhyde)-éthylènediimine (*sal*)_{2en} et la bis(salicylaldéhyde)-*o*-phénylediimine (*sal*)_{2phen}. L'extraction a été réalisée dans le chloroforme, le toluène, le benzène et *MIBK*, ce qui leur a permis d'établir les *pH* de demi-extraction (*pH*_{1/2}) ainsi que les stœchiométries des espèces extractibles [197-200].

En dépit de nombreux essais infructueux concernant l'utilisation de bases de *Schiff* dans l'extraction des lanthanides, *M. Rekas* et coll. ont réussi l'extraction de Ln³⁺ à partir d'une solution alcaline dans le chloroforme, sous forme de Ln(OH)*salen* et Ln(OH)Me*Osalen*, par utilisation des *N,N'*-bis-(salicylidène)éthylènediamine (*H*₂*salen*) et *N,N'*-bis-(3-méthoxysalicylidène)éthylènediamine (*H*₂Me*Osalen*) respectivement [201-203].

C. R. Panda et coll. ont réalisé en 1985 l'extraction du thorium(IV) à l'aide de deux bases de *Schiff* bidentées (*HSB*), la *N*-salicylidène-*p*-toluidine et la *N*-salicylidène-*p*-phénétidine (figure A.50) [204]. Les valeurs des constantes d'extraction établies pour chacun des deux ligands ont révélé une excellente extraction de l'actinide étudié et la stœchiométrie des espèces extraites s'est avérée être de type Th(*SB*)Cl₃.



N-salicylidène-*p*-toluidine



N-salicylidène-*p*-phénétidine

Figure A.50 : Bases de Schiff utilisées dans l'extraction de Th(IV) [204]

En 1994, *T. Sone* et coll. ont préparé deux nouvelles bases de *Schiff* macrocycliques et acycliques contenant des groupements bis-phénol (figure A.51) [205].

Ces systèmes ont également été utilisés en tant qu'extractants vis-à-vis du manganèse(II), cuivre(II) et zinc(II). La présence des groupements phénoliques dans ces ligands a engendré une nette amélioration de l'efficacité de l'extraction des trois métaux.

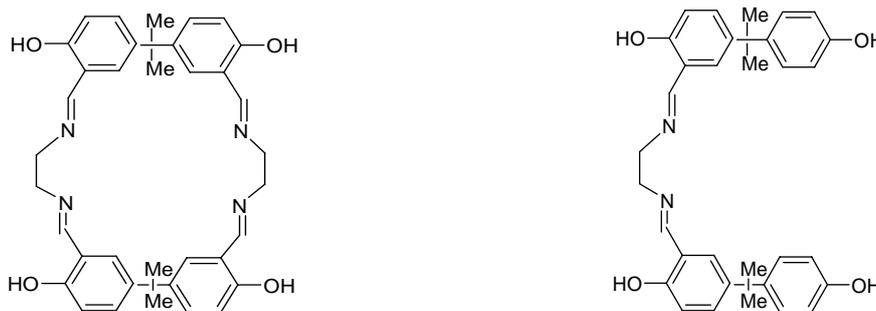


Figure A.51 : Bases de Schiff macrocycliques et acycliques utilisées par *T. Sone* et coll. [205]

D'autres ions trivalents ont fait l'objet d'études extractives par les mêmes ligands cycliques et acycliques et la présence des noyaux phénoliques dans ces systèmes s'est avérée exalter fortement leur extraction [206].

Les complexes du fer(III) et du gallium(III) des systèmes macrocycliques et acycliques ont enfin été quantitativement extraits dans le nitrobenzène, en absence de contre-ions. La stœchiométrie des espèces métalliques extraites a enfin été établie par la méthode des pentes, ce qui a révélé la coordination de Fe(III) et de Ga(III) par deux et trois ligands respectivement.

En 1997, *Z. Cimmerman* et coll. ont synthétisé une nouvelle série de bases de *Schiff* tri- et tétradentées dérivée du salicylaldéhyde et d'aminoalkylpyridines et les ont été utilisées dans l'extraction par solvant du cuivre(II) (figure A.52) [207]. Les résultats issus des différentes extractions ont indiqué que les *pH* de demi-extraction sont beaucoup plus

influencés par les constantes de protonation que par le nombre de sites de coordination des extractants. Les mêmes auteurs ont enfin évalué pour chaque base de *Schiff* utilisée, la concentration nécessaire dont dépendait l'extraction quantitative du cuivre(II). Ces auteurs ont enfin établi que pour une extraction quantitative, la concentration nécessaire en extractant dépendait de la structure de la base de *Schiff* utilisée.

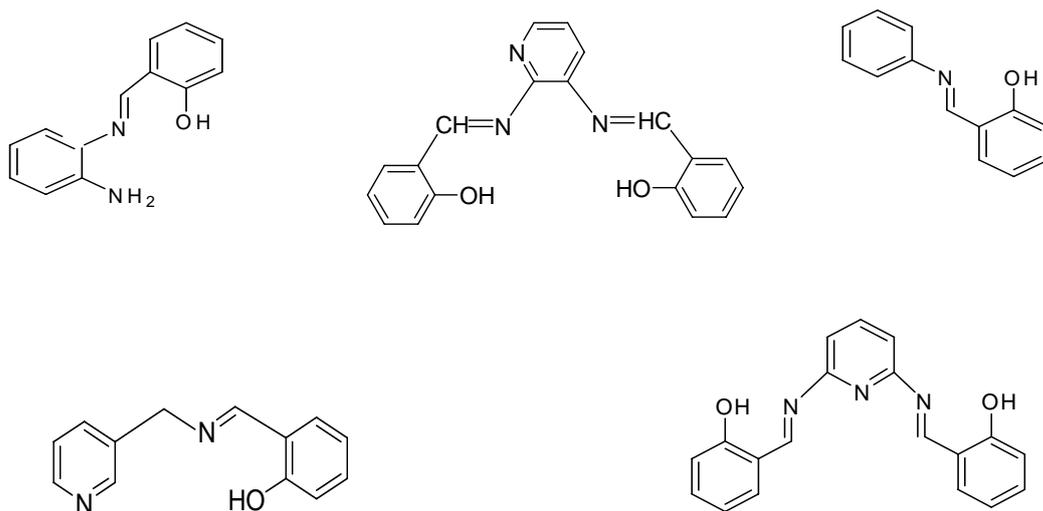


Figure A.52 : Bases de Schiff issues des aminopyridines [207]

En 2001, D. BARKAT a réussi dans notre laboratoire, l'extraction du cuivre(II), par utilisation d'une série de bases de *Schiff* de type anilinesalicylidènes substituées (Figure A.53) [208].

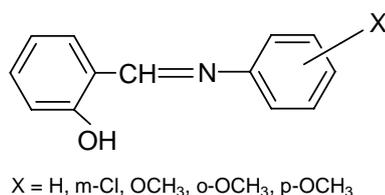


Figure A.53 : Anilinesalicylidènes substituées élaborées par D. BARKAT [208]

L'utilisation de la méthode dite des pentes a permis au même auteur de déterminer la stœchiométrie des espèces métalliques extraites, qui se sont avérées de type $CuL_2HL_{(org)}$.

La bis(3-dialkylaminométhylsalicylaldimine), dérivée du *Salen*, a par ailleurs été utilisée par S. G. Galibraith et coll. en 2002, lors de l'extraction simultanée de certains métaux de transition et de leurs anions sulfates associés. Cette étude a permis de mettre en

exergue les vertus d'un tel ligand, en tant qu'agent extractant vis-à-vis de métaux de base, à partir de solutions lixiviées des minerais d'ions sulfate [209]. Il a été enfin signalé que l'efficacité de ce genre d'extractants dépendait du *pH* et de l'effet template.

R. A. Coxall et coll. ont enfin procédé en 2003, à la synthèse d'un nouvel extractant ditopique, dérivé du *H₂salen*, de type salicylaldimine tétradentée, possédant des groupements amines tertiaires en guise de bras pendants. Ce ligand a été utilisé dans l'extraction liquide-liquide et le transport membranaire de sels métalliques de transition divers. Les expériences de transport d'ions métalliques ont révélé une bonne sélectivité de cet extractant vis-à-vis du cuivre(II), comparé aux autres métaux, y compris le nickel(II) et le zinc(II). Le domaine de *pH* d'extraction du cuivre(II) et de l'anion sulfate associé a en outre été déterminé dans le chloroforme [210].

Durant la même année, *N. Akkus* et coll. ont élaboré des extractants tri-salicylaldimine hexadentées, ayant des substituants *N*-dialkylaminométhyle en position *ortho*, et les ont utilisés comme extractants ditopiques vis-à-vis de NiSO₄ et de NiCl₂. L'extraction réalisée dans le kérosène a mis en exergue les vertus extractantes du tri-2,2',2''-{2-Hydroxy-3-(di-*n*-hexylaminométhyle)-5-nonylbenzaldiminométhyle}amine, vis-à-vis des sels de nickel et révélé sa sélectivité particulière pour NiSO₄ et NiCl₂ [211].

Une nouvelle base de *Schiff*, à savoir la *N,N'*-bis-(salicylaldéhyde)-1,4-bis-(*p*-aminophénoxy)butane, a par ailleurs été utilisée par *B. Ziyadanogullar* et coll. en 2007, dans l'extraction de cations Co(II), Ni(II) et Cu(II). L'extractibilité et la sélectivité d'extraction de ces cations ont été explorées, en étudiant leur distribution dans différents mélanges de solvants hétérogènes, en fonction du *pH* et de la concentration du ligand. Il a été établi une forte affinité extractive ainsi qu'une sélectivité particulière à l'égard du cuivre(II) notamment, à un *pH* égal à 7,8. Le nickel(II) et le cobalt(II) sont quant à eux extraits autour d'un *pH* égal à 9,2. L'ensemble des complexes extractibles se sont avérés être de stœchiométrie 1:1 [212].

L'extraction sélective de différents mélanges de cations métalliques (Cu²⁺/Co²⁺, Co²⁺/Ni²⁺, Co²⁺/Zn²⁺,...) dans divers milieux aqueux (nitrate, acétate, perchlorate et picrate) avec la *N,N'*-bis(2-pyridylméthylidène)-1,2-diaminoéthane et la *N,N'*-bis(2-pyridylméthylidène)-1,2-diaminopropane a été réalisée en 2010 et a mis en évidence une sélectivité marquée des deux ligands vis-à-vis du cuivre(II) et du cadmium(II). La sélectivité vis-à-vis du couple (Cu²⁺/Cd²⁺) s'est enfin avérée fortement influencée par la nature de l'anion associé [213].

W. Al Zoubi et coll. ont enfin procédé en 2012 à l'élaboration d'une nouvelle série de bases de *Schiff* macrocycliques à noyaux pyridiniques. L'effet du chloroforme et du dichlorométhane comme diluants a été mis en évidence lors des opérations d'extraction du cuivre(II) et du chrome(III) [214].

M. Hadj Youcef a enfin étudié au sein de notre laboratoire, les propriétés acido-basiques ainsi que le mode de distribution de quatre ligands bidentés de type *ortho*-hydroxy bases de *Schiff* en milieux homogène éthanol-eau et hétérogène chloroforme-eau. Le mode d'extraction des quatre ligands a ensuite été exploré vis-à-vis du cuivre(II) en milieu sulfate, en présence et en absence d'agents synergiques divers dont, le *Lutensol A7N* non-ionique, le *SDS* anionique et le *CTAB* cationique. Des paramètres régissant l'extraction ont été optimisés tels, le *pH*, la température, la concentration en extractant, effet du milieu, etc...

Les résultats obtenus ont révélé un effet notable de la nature du diluant sur l'efficacité d'extraction, se faisant dans la gamme de *pH* comprise entre 3,9 et 6,4. La stœchiométrie des espèces métalliques extraites s'est avérée être de type $ML_2(HL)_{org}H_2O$ ou $ML_{2org}(H_2O)_2$, selon la structure de l'extractant utilisé (figure A.54) [215-218].

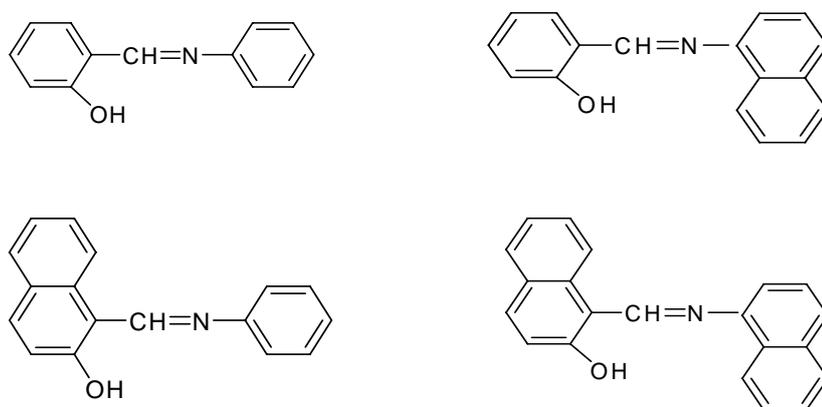


Figure A.54 : Bases de Schiff étudiées par M. Hadj Youcef [215-218]

Dans le même cadre et au sein du même laboratoire, *Y. Boukraa* a mis au point une série de bases de *Schiff* de type anilinesalicylidènes différemment substituées en partie aniline et a exploré leur pouvoir extractant vis-à-vis du cobalt(II), nickel(II) et cuivre(II), en optimisant certains paramètres régissant l'extraction tels, la température, le *pH*, la force ionique, la nature du diluant etc... La stœchiométrie de chacun des complexes élaborés a été établie par la méthode bi-logarithmique de pente et des grandeurs thermodynamiques (ΔH° , ΔS° et ΔG°) caractérisant les différents équilibres d'extraction ont été évalués [219-221].

Outre l'extraction par solvant préalablement évoquée, les bases de *Schiff* polydentées ont déjà fait leurs preuves dans d'autres domaines d'extraction des cations métalliques telles, l'extraction à deux phases aqueuses, dite extraction par coacervat ainsi que d'autres techniques apparentées (ultrafiltration, microémulsion,...). Une revue détaillée sur la technique d'extraction par coacervat (qui nous intéresse spécifiquement dans ce travail) sera présentée dans la deuxième partie de ce mémoire ainsi que ses principes et les différents paramètres qui la régissent.

Pour notre part, nous nous sommes assignés comme objectif, dans le cadre de la partie A de ce travail, la mise au point ainsi que la caractérisation d'une série de bases de *Schiff* polydentées de structures diverses. Il s'agit, en effet de deux ligands tétradentés, issus de la condensation de l'aldéhyde salicylique et de la 2-pyridinecarboxaldéhyde sur l'éthylènediamine et de deux autres systèmes pentadentés, dérivés de la condensation respective de l'aldéhyde salicylique et du 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde, sur la diéthylènetriamine.

Après élaboration, une étude du mode de coordination de ces quatre ligands organiques sera entreprise vis-à-vis des chlorures de nickel(II), cuivre(II) et fer(III). Les complexes seront isolés à l'état solide et leurs structures et leurs modes de coordination élucidés par différentes techniques d'analyse.

L'étude du mode de coordination des quatre ligands sera ensuite réalisée en solution vis-à-vis du cuivre(II), à travers la méthode spectroscopique dite de *Benesi-Hildebrand*. Cela permettra l'établissement de certains paramètres physiques régissant la coordination tels, la constante d'équilibre, le coefficient d'extinction molaire, l'énergie d'absorption...

Dans le même ordre d'idées, la cinétique de formation des complexes de cuivre(II) sera suivie par spectroscopie électronique, afin d'établir aux réactions de complexation, leurs constantes de vitesse ainsi que leurs ordres directes et inverses.

Nous signalons enfin que la synthèse du ligand L_4 , dérivé de la condensation du 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde sur la diéthylènetriamine ainsi que la quasi-totalité des études concernant le mode de coordination en solution et à l'état solide des quatre bases de *Schiff* demeurent à notre connaissance originales et n'ont jamais été évoquées dans la bibliographie.

CHAPITRE A.II

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le présent chapitre est réservé à la partie expérimentale relative à la première partie de notre travail. En effet, après les techniques et appareillages utilisés, nous décrirons les modes opératoires adoptés pour l'élaboration des quatre bases de *Schiff* polydentées ainsi que de leurs complexes de chlorure de nickel(II), cuivre(II) et fer(III), isolés à l'état solide et ceux des mêmes complexes de cuivre(II) en solution. Les études en solution ont été réalisées par spectroscopie électronique à 28°C et par utilisation de l'équation de *Benesi-Hildebrand*, ce qui a permis d'établir aux complexes de cuivre(II) différents paramètres régissant leurs modes de coordination tels, les constantes de complexation (K^{AD}), les coefficients d'extinction molaires (ε^{AD}),...

A.II.1. SOLVANTS ET REACTIFS UTILISÉS

- L'aldéhyde salicylique 99%, la 2-pyridinecarboxaldéhyde 99%, le 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde 99%, l'éthylènediamine 99% et la diéthylènetriamine 99% provenant de chez *Sigma Aldrich* sont utilisés dans leur état d'origine et sans purification ultérieure.
- Les sels métalliques ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ainsi que NaOH proviennent de chez *Alfa Aesar* ou *Fluka* et sont à leur tour utilisés sous leur forme commerciale.
- Les solvants utilisés (éthanol, méthanol, chloroforme, hexane, cyclohexane, DMF et DMSO) proviennent de chez *Prolabo* et sont utilisés sans purification ultérieure.

A.II.2. TECHNIQUES ET APPAREILLAGES UTILISÉS

- **Point de fusion** : Les points de fusion ont été déterminés sur un appareil à tubes capillaires de type *Buchi*.
- **Spectroscopie Infrarouge** : Les spectres infrarouge ont été enregistrés sous forme de pastilles de KBr, sur un spectrophotomètre *JASCO FT/ 430* entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} au laboratoire d'analyse de la sûreté de la wilaya d'Oran et au laboratoire de chimie des matériaux, Université de Montpellier, France.
- **Spectroscopie électronique** : Les spectres électroniques ont été enregistrés sur un spectrophotomètre *Perkin-Elmer Lambda 20*, en utilisant des cuves de quartz de 1 cm d'épaisseur, entre 1010 et 200 nm, sur des solutions de concentrations d'environ 10^{-4} M pour les ligands et les complexes. Les spectres électroniques à l'état solide ont été enregistrés sur un spectrophotomètre *Beckman-5240*, en utilisant une sphère de réflectance et en dispersant l'échantillon sur un support métallique noirci (Laboratoire de chimie des matériaux, Université de Montpellier, France).

- **Résonance Magnétique Nucléaire du proton** : Les spectres $RMN-^1H$ ont été enregistrés sur un spectromètre *Bruker 300 MHz*, au laboratoire de catalyse, institut de chimie, Université Autonoma, Madrid, Espagne. Les spectres ont été effectués sur des échantillons dissous dans du chloroforme deutérié, avec le tétraméthylsilane comme référence. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm.

- **Analyse Thermique Gravimétrique** : Les analyses thermiques ont été réalisées à l'université de Montpellier, à l'aide d'un appareil *Netzsch TG 209*. Des échantillons d'environ 5 à 10 mg de complexe sont placés dans des creusets en alumine, la vitesse de montée de la température étant fixée à 10°C/min.

- **Analyse élémentaire** : les microanalyses ont été effectuées sur un appareil *ThermoFinnigan Flash EA1112* (CNRS-Université *Henri Poincaré*-Nancy-France).

- **pH-métrie** : les variations du *pH* ont été suivies à l'aide d'un *pH*-mètre à électrode de verre combinée, de type *Schott Gerate CG 820*. Ces dernières sont mesurées à 0.02 unités près.

- **Conductivité molaire** : Les conductivités molaires de certains complexes métalliques ont été mesurées à l'aide d'un conductimètre *Meter Lab CDM 230*, à température ambiante (25°C) sur des solutions de concentrations égales à environ 10^{-4} M.

A.II.3. MODES OPERATOIRES

A.II.3.1. Synthèse des bases de *Schiff*

Les quatre bases de *Schiff* utilisées dans ce travail, à savoir la *N,N'*-bis(salicylidèneamino)éthane (L_1), la *N,N'*-bis(2-pyridylméthylidèneamino)éthane (L_2), la *N,N'*-bis(salicylidèneaminoéthyl)amine (L_3) et la *N,N'*-bis(2-hydroxy-1-naphthalidène aminoéthyl)amine (L_4) ont été synthétisées selon la méthode classique décrite dans la littérature (figure A.55, page 49) [222].

A 0.04 mole d'aldéhyde salicylique (de 2-pyridinecarboxaldéhyde ou de 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde, selon le cas) préalablement dissous dans le minimum d'éthanol absolu, sont additionnés 0.02 mole d'éthylènediamine (ou de diéthylènetriamine), elles-mêmes dans le minimum d'éthanol, dans un ballon tricol, muni d'un thermomètre gradué, d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique. Le mélange est maintenu à reflux et sous agitation pendant environ 03 heures.

Après refroidissement à température ambiante, le mélange est alors concentré par évaporation du solvant. La base de *Schiff* finale, isolée sous forme d'un produit solide ou

d'une huile visqueuse est enfin purifiée par recristallisation dans l'éthanol pour L_1 et L_4 , dans l'hexane pour L_2 et par flash chromatographie sur silice (gradient hexane-éthanol) pour L_3 .

L'ensemble des caractéristiques physico-chimiques des quatre ligands élaborés sont résumées dans le tableau A.1. Leurs structures ont été élucidées par différentes méthodes d'analyses dont, l'analyse élémentaire, les spectroscopies infrarouge et UV-visible et la RMN du proton.

Tableau A.1 : Caractéristiques physico-chimiques des quatre bases de Schiff élaborées

Base de Schiff	Rendement (%)	Aspect	T° de fusion (°C)	Mode de purification
L_1	98	Paillettes jaunes	120	Recristallisation dans l'éthanol
L_2	65	Effilés oranges	68	Recristallisation dans l'hexane
L_3	70	Huile jaunâtre	—	Flash chromato*
L_4	75	Poudre vert - marron	145	Recristallisation dans l'éthanol

* flash chromatographie réalisée sur silice (gradient hexane-éthanol)

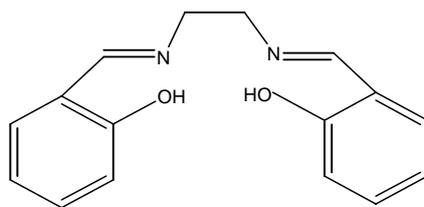
A.II.3.2. Synthèse des complexes métalliques à l'état solide

L'ensemble des complexes ont été synthétisés selon le mode opératoire général suivant [222] :

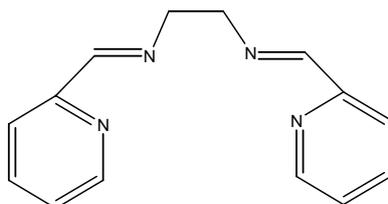
Dans un ballon tricol, muni d'un thermomètre gradué, d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, on place $4 \cdot 10^{-3}$ mole de bases de Schiff dissous dans le minimum d'éthanol absolu. Une quantité équimolaire de chlorure métallique, elle même préalablement dissoute dans l'éthanol est alors ajoutée au mélange sous agitation magnétique. De la soude pilée est ensuite additionnée par petites fractions, jusqu'à pH fortement basique ($pH \approx 12$).

L'addition de soude se fait uniquement dans le cas des complexes de ligands susceptibles d'être déprotonés, à savoir ceux dérivés de l'aldéhyde salicylique et du 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde.

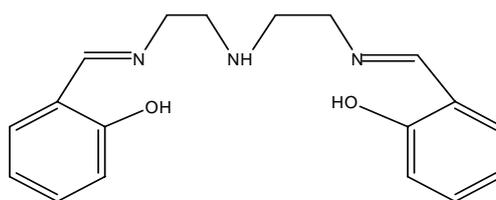
Le mélange final est maintenu à reflux et sous agitation magnétique pendant environ deux heures. Le contenu du ballon est alors refroidi, filtré et le complexe obtenu est purifié puis séché pendant plusieurs heures sous pression réduite. Les complexes obtenus avec des rendements variant entre 50 et 85% sont caractérisés par analyse centésimale, analyse thermique gravimétrique et par spectroscopies infrarouge et UV-visible.



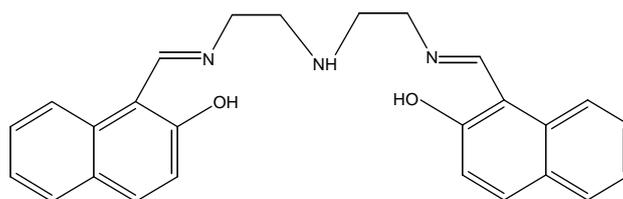
N,N'-bis(salicylidèneamino)éthane (L_1)



N,N'-bis(2-pyridylméthylidèneamino)éthane (L_2)



N,N'-bis(salicylidèneaminoéthyl)amine (L_3)



N,N'-bis(2-hydroxy-1-naphthalidèneaminoéthyl)amine (L_4)

Figure A.55 : Structures des quatre bases de Schiff élaborées

Les caractéristiques physiques des complexes isolés, de points de fusions supérieurs à 260°C, sont résumées dans le tableau A.2.

Tableau A.2 : Caractéristiques physiques et modes de purification des complexes élaborés

Complexe	Aspect et couleur	Mode de purification
$L_1-Ni(II)$	Poudre orange	Recristallisation dans l'éthanol
$L_2-Ni(II)$	Cristaux verts précipités dans l'éther à froid	Lavage dans le chloroforme à chaud
$L_3-Ni(II)$	Poudre jaune	Lavages successifs avec l'eau distillée et l'éthanol
$L_4-Ni(II)$	Poudre vert-marron	Lavages successifs avec l'eau distillée et l'éthanol à chaud
$L_1-Cu(II)$	Poudre verte	Lavages successifs avec l'eau distillée et l'éthanol
$L_2- Cu(II)$	Poudre bleue	Recristallisation dans l'éthanol
$L_3- Cu(II)$	Poudre verte	Lavages successifs avec l'eau distillée et l'éthanol
$L_4- Cu(II)$	Poudre verte	Lavages successifs avec l'eau distillée et l'éthanol
$L_1-Fe(III)$	Poudre rougeâtre	Lavages successifs avec l'eau distillée et l'éthanol
$L_2- Fe(III)$	Poudre verte	Lavages successifs avec l'eau distillée et l'éthanol
$L_3- Fe(III)$	Poudre violette	Lavages successifs avec l'eau distillée et l'éthanol
$L_4- Fe(III)$	Poudre violette	Lavages successifs avec l'eau distillée et l'éthanol

A.II.3.3. Synthèse et étude des complexes de cuivre(II) en solution

Les différents complexes de cuivre(II) sont préparés en mélangeant des concentrations variables de chaque base de *Schiff* (concentrations variant entre $0.5 \cdot 10^{-4}$ et $7 \cdot 10^{-4}$ mole.l⁻¹) à une concentration constante et égale à $3 \cdot 10^{-4}$ mole.l⁻¹ de cuivre(II), dans le méthanol à 28°C.

L'absorbance de chacun des complexes élaboré est alors mesurée à la longueur d'onde maximale qui le caractérise (λ_{max}).

CHAPITRE A.II: PARTIE EXPÉRIMENTALE

La constante d'équilibre, K^{AD} , ainsi que le coefficient d'extinction molaire, ε^{AD} , de chacun des quatre complexes de cuivre(II) sont alors déterminés en remplaçant l'absorbance préalablement mesurée par sa valeur dans l'équation de *Benesi-Hildebrand* (équation (1), page 35, chapitre A.I).

Les mesures cinétiques sont enfin réalisées par spectroscopie électronique dans le méthanol à 28°C, sur des mélanges équimolaires de bases de *Schiff* et de chlorure de cuivre(II), dont les concentrations varient entre $3 \cdot 10^{-4}$ et $5 \cdot 10^{-3}$ mole.l⁻¹.

CHAPITRE A.III

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Le présent chapitre concerne l'établissement des différents résultats obtenus dans le cadre de la partie A de notre travail et qui s'occupe de la synthèse, la caractérisation et l'étude du mode de coordination des quatre bases de *Schiff* polydentées, en solution et à l'état solide.

En effet, il s'agira dans un premier temps d'évoquer le mode d'obtention des quatre ligands et de discuter leurs structures, à la lumière des résultats analytiques obtenus. Les complexes de chlorure de fer(III), nickel(II) et cuivre(II) seront ensuite élaborés, isolés à l'état solide et leurs structures explorées à la lumière des résultats spectroscopiques établis. Le mode de coordination de chacun des quatre ligands sera enfin étudié en solution vis-à-vis du cuivre(II), à la lumière des données analytiques établies et par utilisation de la méthode spectroscopique dite de *Benesi-Hildebrand*.

A.III.1. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES BASES DE *SCHIFF*

Les quatre bases de *Schiff* ont été synthétisées selon la méthode classique décrite dans la littérature, par condensation directe des aldéhydes salicylique, naphtalique ou pyridinique sur l'éthylènediamine ou la diéthylènetriamine dans l'éthanol à reflux [222].

Outre le point de fusion, les structures des quatre bases de *Schiff* (L_1 , L_2 , L_3 et L_4) ont été élucidées par analyse élémentaire, $RMN-^1H$ ainsi que par spectroscopies infrarouge et électronique. Les résultats analytiques obtenus sont résumés dans les tableaux A.3 et A.4.

A.III.1.1. Analyse élémentaire

Les résultats obtenus lors de la caractérisation par analyse élémentaire sont résumés dans le tableau A.3. Les valeurs expérimentales obtenues pour les atomes de carbone, d'hydrogène et d'azote s'avèrent en parfait accord avec les valeurs établies théoriquement.

A.III.1.2. Résonance magnétique nucléaire du proton

Les spectres $RMN-^1H$ des quatre bases de *Schiff* ont été enregistrés dans le chloroforme deutéré, par utilisation du tétraméthylsilane comme référence interne. Les déplacements chimiques en *ppm* ainsi que les intégrations des différents protons sont représentés dans le tableau A.4.

Les lettres *s*, *t* et *m* signifient respectivement les figures de couplage singulet, triplet et multiplet. Les spectres RMN correspondant sont représentés dans les figures A.1 à A.4 de la partie annexes A (pages 98-101).

CHAPITRE A.III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les spectres obtenus présentent des signaux relatifs à trois types de protons :

- Un singulet situé entre 8.20 et 8.80 ppm, correspondant aux protons du groupement azométhine (CH=N). D'autres singulets apparaissant à 4.10 et 4.05 ppm et qui correspondent aux protons des groupements N-(CH₂)₂- aliphatiques dans les ligands tétradentés *L*₁ et *L*₂.
- Des triplets entre 2.90 et 4.10 ppm, correspondant aux protons des groupements méthylène aliphatiques dans *L*₃ et *L*₄ pentadentés.
- Des massifs complexes dans la région 6.60 et 8.70 ppm, correspondant aux protons des noyaux aromatiques.

Les signaux correspondants aux protons des groupements hydroxyle phénoliques n'étant pas apparus sur ces mêmes spectres, d'autres analyses ont été réalisées sur un second appareil de type *Bruker Avance DSX* à 400 MHz (Université de Liverpool, Angleterre) et qui ont révélé des déplacements à 13.21 et 13.30 ppm dans les ligands *L*₁ et *L*₃ respectivement (figures A.1b et A.3b, pages 98 et 100, partie annexes A).

Il est enfin à signaler que l'ensemble des déplacements chimiques obtenus ainsi que des intégrations correspondantes confirment la structure des quatre ligands élaborés et s'avèrent en parfait accord avec ceux décrits dans la littérature à propos de composés analogues.

Tableau A.3 : Analyse élémentaire des quatre bases de Schiff élaborées

<i>Base de Schiff</i>	<i>Elément</i>	<i>% expérimental</i>	<i>% théorique</i>
<i>L</i> ₁ <i>C</i> ₁₆ <i>H</i> ₁₆ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₂ <i>268 g/mol</i>	C	71.52	71.64
	H	6.03	5.97
	N	10.37	10.44
<i>L</i> ₂ <i>C</i> ₁₄ <i>H</i> ₁₄ <i>N</i> ₄ <i>238 g/mol</i>	C	70.46	70.58
	H	5.90	5.88
	N	23.33	23.53
<i>L</i> ₃ <i>C</i> ₁₈ <i>H</i> ₂₁ <i>N</i> ₃ <i>O</i> ₂ <i>311 g/mol</i>	C	69.05	69.45
	H	6.81	6.75
	N	13.35	13.5
<i>L</i> ₄ <i>C</i> ₂₆ <i>H</i> ₂₅ <i>N</i> ₃ <i>O</i> ₂ <i>411 g/mol</i>	C	75.11	75.91
	H	6.03	6.08
	N	10.01	10.21

Tableau A.4 : Analyses spectroscopiques des quatre bases de Schiff élaborées

Ligand	UV-Visible λ (nm)				IR ν (cm^{-1})		RMN- ¹ H δ (ppm)
	C ₂ H ₅ OH	DMSO	CHCl ₃	C ₆ H ₁₂	$\nu_{\text{(C=N)}}$	$\nu_{\text{(OH)}}$	
<i>L</i> ₁	270 320 405	272 320 410	272 320 405 ^a	272 320	1634	3450	8.20 (s, 2H, CH=N) 4.10 (s, 4H, N-(CH ₂) ₂ -) 6.6-7.4 (m, 8H, H _{arom.}) 13.21 (s, 2H, OH)
<i>L</i> ₂	292	294	300	insol.	1641		8.40 (s, 2H, CH=N) 4.05 (s, 4H, N-(CH ₂) ₂ -) 7.30 (m, 2H, py) 7.71 (m, 2H, py) 7.95 (m, 2H, py) 8.62 (m, 2H, py)
<i>L</i> ₃	272 316 405	274 317 405	260 320 405 ^a	260 320	1631	3460	8.35 (s, 2H, CH=N) 2.99 (t, 4H, =N-C-CH ₂ -) 3.71 (t, 4H, =N-CH ₂ -C-) 6.81-7.32 (m, 8H, H _{arom.}) 13.30 (s, 2H, OH)
<i>L</i> ₄	306 330 ^e 400 420	308 402 422	310 330 ^e 403 422	310 355 403 420	1629	3416	8.78 (s, 2H, CH=N) 3.03 (t, 4H, =N-C-CH ₂ -) 3.70 (t, 4H, =N-CH ₂ -C-) 6.88-7.86 (m, 12H, H _{arom.})

a : bande faiblement intense

arom : aromatique.

py : groupement pyridinique

e: épaulement

insol.: ligand insoluble

A.III.1.3. Spectroscopie infrarouge

Parmi les bandes les plus dignes d'être relevées et qui caractérisent les différentes bases de Schiff, celles correspondant aux groupements hydroxyle phénoliques (quand ils existent) et azométhine (figures A.5 à A.8, partie annexes A, pages 103 et 104).

En effet, les spectres *IR* obtenus présentent des bandes larges centrées à 3450, 3460 et 3416 cm^{-1} pour les ligands L_1 , L_3 et L_4 respectivement et qui correspondent aux groupements hydroxyle phénolique et amine secondaire (quand il existe) (tableau A.4).

Les vibrations de valence des fonctions imines sont caractérisées par des bandes aiguës et intenses, situées entre 1629 et 1641 cm^{-1} pour les ligands L_1 à L_4 .

Outre ces deux absorptions, les vibrations dans le plan, correspondant aux groupements $C=C$ aromatiques, sont caractérisées par des bandes relativement intenses et aiguës entre 1440 et 1580 cm^{-1} .

On observe par ailleurs la présence d'une bande d'élongation moyenne dans le ligand L_2 , située à 1468 cm^{-1} et qui correspond à l'amine aromatique. Les vibrations des groupements $C-H$ dans les noyaux aromatiques quant à elles, sont reflétées par des bandes moyennes situées entre 740 et 840 cm^{-1} . Les liaisons $C-O$ sont enfin caractérisées par des absorptions dans la région 1200-1265 cm^{-1} .

L'absence de bandes correspondant aux fonctions aldéhyde, devant apparaître à environ 1720 cm^{-1} , indique la condensation totale entre les réactifs de départ et confirme par la même la formation des bases de *Schiff* finales [39, 80].

A.III.1.4. Spectroscopie électronique et équilibre céto-énolique dans les bases de *Schiff*

Les spectres électroniques de nos quatre bases de *Schiff* ont été enregistrés entre 220 et 500 nm, dans quatre solvants de polarités différentes, à savoir le cyclohexane, le chloroforme, l'éthanol et le diméthylsulfoxyde. Le but d'une telle opération consiste à étudier l'influence du solvant (protique, aprotique, polaire, apolaire, ...) sur la structure de nos ligands, à travers l'équilibre céto-énolique susceptible de les caractériser.

En effet, il a été établi dans la littérature que les mono-bases de *Schiff* de type anilinesalicylidène sont susceptibles d'exister, dans les solvants polaires protiques, sous forme sous deux formes tautomères en équilibre, une forme énolique prépondérante et une autre cétonique, en plus faible quantité (figure A.56).

Il a été en outre observé empiriquement que la structure énolique se reflète par des absorptions en deçà de 400 nm et la forme cétonique absorbe au delà de cette fréquence [5].

En plus de l'effet de solvant déjà cité, le sens d'un tel équilibre s'avère dépendre d'autres facteurs importants tels, l'effet électronique des substituants, l'encombrement stérique etc...

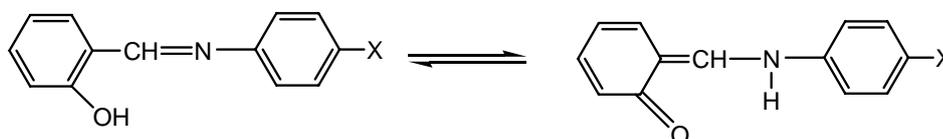


Figure A.56 : Equilibre céto-énolique dans les anilinesalicylidènes [5]

Les données bibliographiques concernant l'étude d'un tel équilibre dans les monobases de *Schiff* issues de la condensation de l'aniline différemment substituée sur le 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde (les seules à avoir été étudiées) indiquent la présence dans l'équilibre, d'une structure cétonique dont le pourcentage dépend de la nature du milieu et celle des substituants (figure A.57) [223]. La structure cétonique est d'autant plus importante que :

- le solvant est polaire.
- le solvant est protique.
- le substituant est à effet électronique donneur.

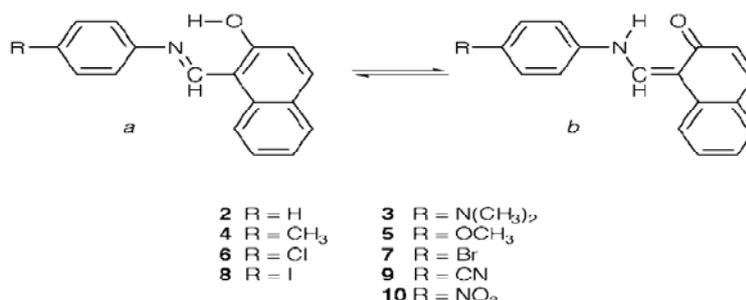


Figure A.57 : Equilibre tautomère dans les bases de *Schiff* dérivées du 2-hydroxynaphthaldéhyde [223]

La stabilisation de la forme cétonique, notamment dans les solvants polaires et à caractère protique tel l'éthanol, serait due à des interactions *soluté-solvant*, de type liaisons hydrogène intermoléculaires $R-O-H \cdots O=C$.

L'établissement de ces associations stabilisant la structure cétonique a été confirmé par la diminution de l'intensité de la bande la reflétant (voire son absence totale dans les bases de *Schiff* dérivées de l'aldéhyde salicylique), dans les solvants apolaires et aprotiques tel le cyclohexane, ainsi que lors de la transformation de l'éthanol en son sel, par addition de sodium métallique par exemple [224].

Il est enfin à signaler qu'aucune étude de ce type n'a été réalisée sur les bases de *Schiff* polydentées de type di-imines. L'ensemble des résultats publiés concerne les mono-bases de *Schiff* bidentées dérivées de l'aldéhyde salicylique ou du 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde et de l'aniline (ou l'aniline substituée) [5, 223-226].

Forts de l'ensemble de ces résultats bibliographiques, nous avons entrepris des études analogues sur nos di-bases de *Schiff* tétra- et pentadentées, dérivées des mêmes aldéhydes salicylique et naphthalique et de l'éthylènediamine ou la diéthylènetriamine.

Les modes d'absorption de nos ligands dans les quatre solvants de polarité différentes sont résumés dans le tableau A.4 (figures A.58 à A.60).

Les deux substrats dérivés de l'aldéhyde salicylique présentent, dans l'ensemble des solvants, des modes d'absorption similaires en deçà de 400 nm. Il s'agit en l'occurrence, de deux bandes reflétant les transitions π - π^* des noyaux aromatiques dans les régions 260 et 320 nm et caractérisant la structure énolique dans chacune des deux bases de *Schiff*.

Outre ces transitions, une bande large d'intensité variable selon le substrat et le solvant est observée au delà de 400 nm.

En effet, en dépit de la différence de leurs parties amines, les deux ligands présentent un mode d'absorption analogue reflété par une bande large, s'intensifiant légèrement en passant du chloroforme, au diméthylsulfoxyde, à l'éthanol et qui est totalement absente dans le cyclohexane.

Par analogie avec les résultats bibliographiques et outre les absorptions en deçà de 400 nm, une telle bande caractérisant la structure cétonique indiquerait pour ces deux bases de *Schiff* la coexistence, dans les solvants polaires et (ou) protiques, des deux structures tautomères en équilibre.

Les rapports des intensités des bandes correspondant à chacune de ces deux structures indiquent par ailleurs une prédominance marquée de la structure énolique dans les deux ligands dérivés de l'aldéhyde salicylique (tableau A.5).

La structure énolique dans le ligand L_4 , dérivé du 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde serait quant à elle reflétée par un ensemble d'absorptions observées en deçà de 400 nm.

CHAPITRE A.III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

La forme cétonique dans ce même ligand est caractérisée par deux bandes intenses dans la région 400-422 nm, dans tous les solvants, y compris le cyclohexane (où la bande est faiblement intense), par opposition aux deux ligands dérivés de l'aldéhyde salicylique. Ceci indique la capacité du groupement naphthol à préserver et à stabiliser l'équilibre céto-énolique dans tous les solvants, quelque soit leurs polarité et leurs caractère protique, à l'instar de ce qui est publié à propos des mono-bases de *Schiff* dérivées du même aldéhyde [223].

Tableau A.5 : Quantités relatives des deux formes tautomères, dans différents solvants (I_c/I_e)

Ligand	C ₂ H ₅ OH	DMSO	CHCl ₃	C ₆ H ₁₂
L ₁	0.170	0.090	0.058	0
L ₃	0.255	0.130	0.041	0
L ₄	1.160	0.977	0.726	0.438

I_c : intensité de la bande dans la forme cétonique
 I_e : intensité de la bande dans la forme énolique

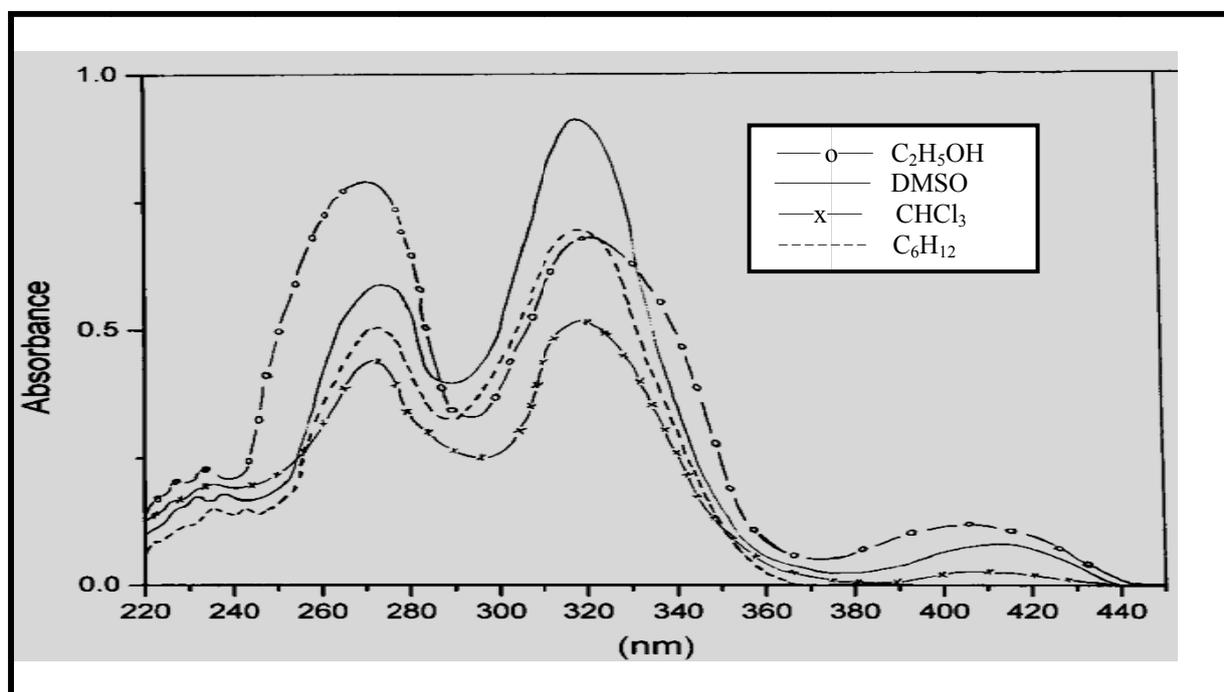


Figure A.58 : Spectres électroniques de la *N,N'*-bis(salicylidèneamino)éthane dans différents solvants

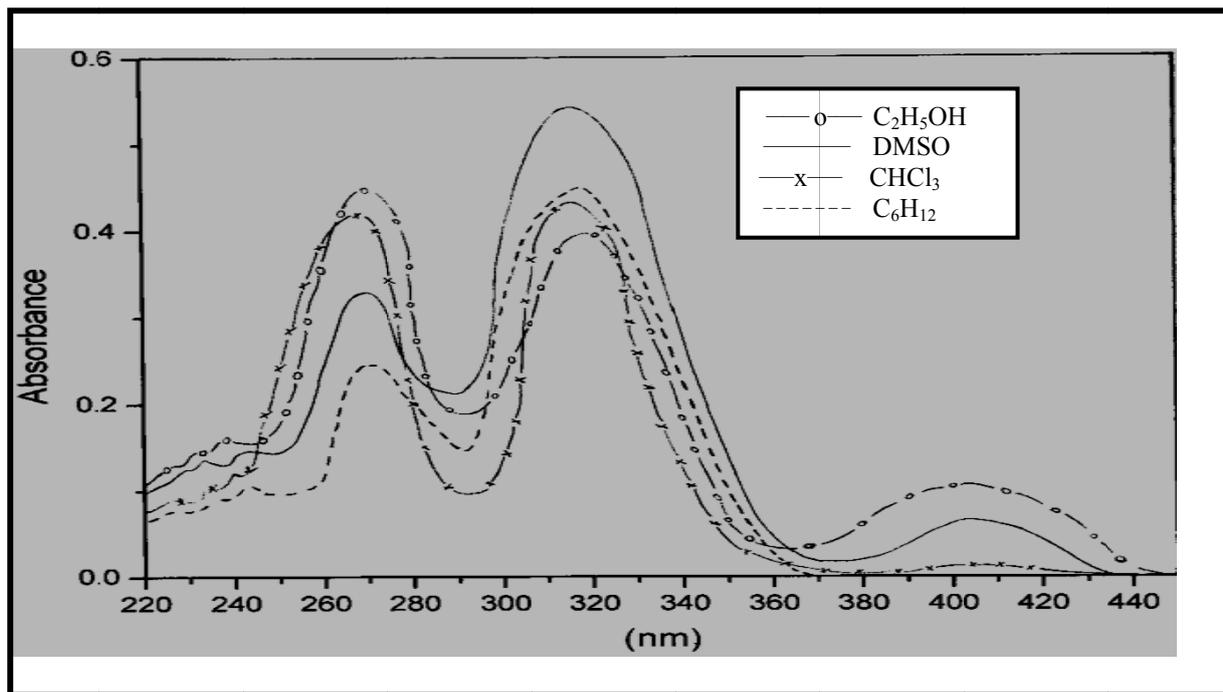


Figure A.59 : Spectres électroniques de la *N,N'*-bis(salicylidèneaminoéthyl)amine dans différents solvants

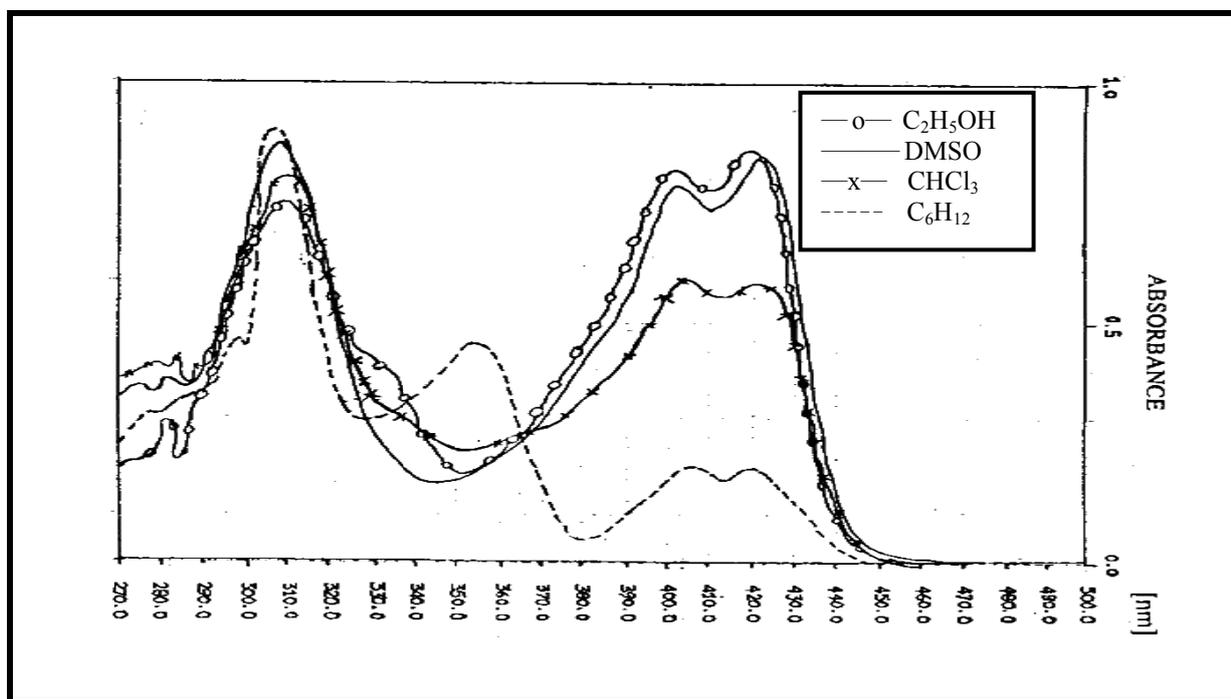


Figure A.60 : Spectres électroniques de la *N,N'*-bis(2-hydroxy-1-naphthalidèneaminoéthyl)amine dans différents solvants

CHAPITRE A.III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Afin de confirmer l'existence de l'équilibre céto-énolique dans les trois bases de *Schiff* hydroxylées, nous avons, outre l'effet du solvant, enregistré leurs modes d'absorptions en modifiant le *pH* du milieu (figures A.61 à A.63).

Les spectres électroniques des substrats L_1 , L_3 et L_4 ont en effet été réalisés dans l'éthanol, en présence de soude, à des *pH* variant de 8 à 12.

Une diminution de l'intensité des bandes inhérentes à la structure cétonique dans les trois ligands a été observée lors de l'élévation du *pH*, jusqu'à extinction totale à *pH* = 12.

Ce résultat devient compréhensible, si on considère la déprotonation progressive des bases de *Schiff* avec l'augmentation du *pH*. Cette déprotonation, conduisant aux sels correspondants à l'aldéhyde, provoque la disparition progressive de la structure énolique et oriente l'équilibre vers celle-ci, réduisant ainsi la forme cétonique jusqu'à extinction.

Les bandes apparaissant à 400 nm ou au delà, dans chacun des trois ligands dérivés de l'aldéhyde salicylique et du 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde correspondraient donc bien à la forme cétonique.

La déprotonation totale des bases de *Schiff* doit par ailleurs se réaliser après saturation du milieu en soude, ce qui correspond à un *pH* d'environ 12. Un tel résultat est fort important, en ce sens qu'il nous permet de préparer les conditions optimales requises pour la complexation ultérieure de ces mêmes bases de *Schiff*, laquelle complexation est réalisée après déprotonation de ces dernières.

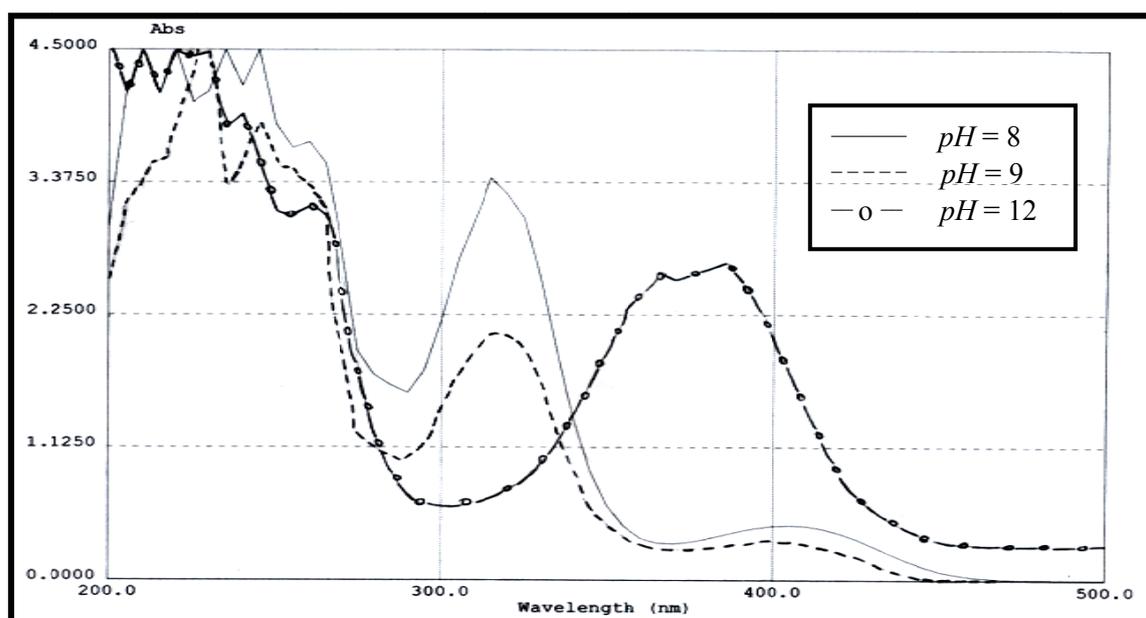


Figure A.61 : Effet du *pH* sur l'équilibre céto-énolique de la *N,N'*-bis(salicylidène)-aminoéthane dans l'éthanol

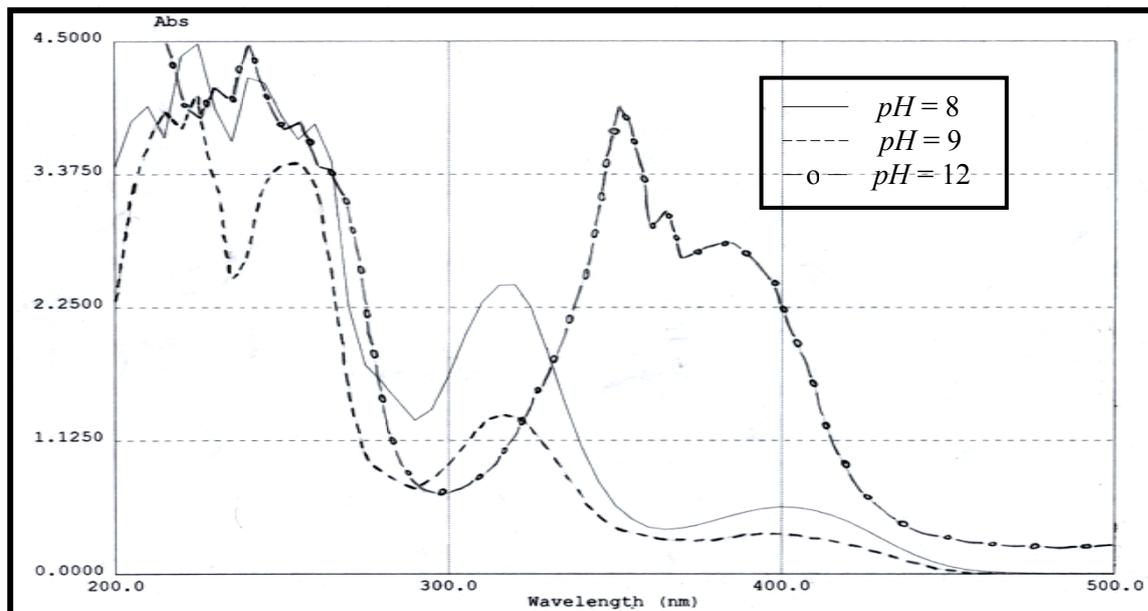


Figure A.62 : Effet du pH sur l'équilibre céto-énolique de la *N,N'*-bis(salicylidène)-aminoéthylamine dans l'éthanol

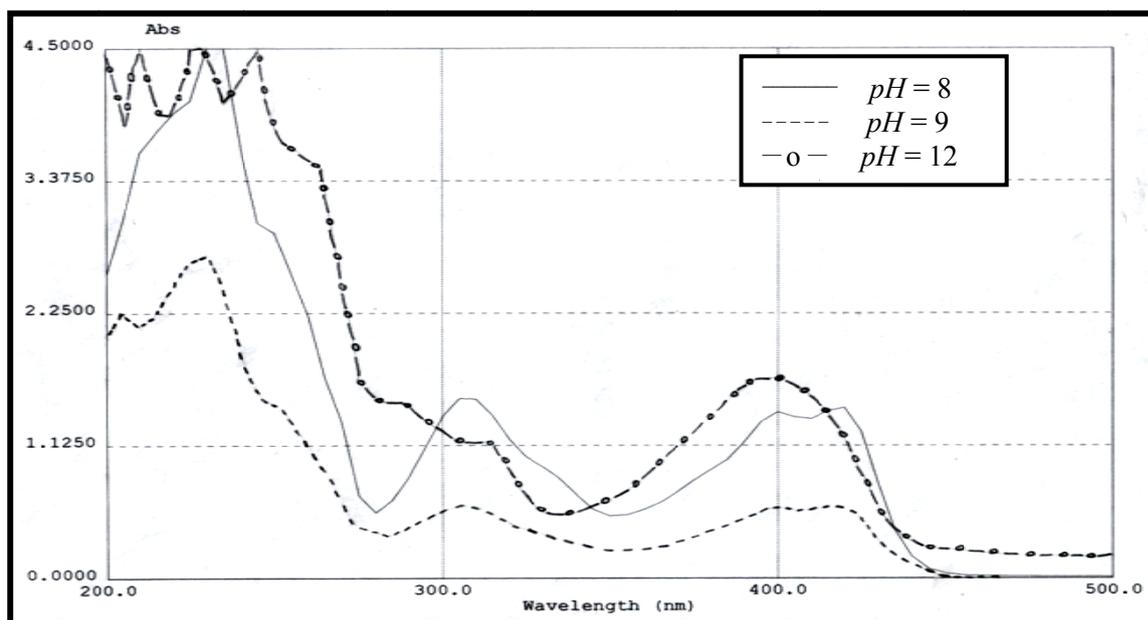


Figure A.63 : Effet du pH sur l'équilibre céto-énolique de la *N,N'*-bis(2-hydroxy-1-naphthalidène)aminoéthylamine dans l'éthanol

A.III.2. CARACTÉRISATION ET ÉTUDE STRUCTURALE DES

COMPLEXES DE Ni(II), Cu(II) et Fe(III) ISOLÉS A L'ÉTAT SOLIDE

Forts de l'ensemble des résultats acquis lors de l'étude structurale des quatre bases de *Schiff*, nous entamons dans ce qui suit, l'exploration du mode de coordination de ces mêmes ligands, vis-à-vis des chlorures de nickel(II), de cuivre(II) et du fer(III), à travers l'étude spectroscopique de leurs complexes isolés à l'état solide.

Après synthèse et purification des complexes de nickel(II), cuivre(II) et de fer(III), nous avons entrepris l'élucidation de leurs structures et leurs modes de coordination, par le biais des spectroscopies *IR* et *UV-visible* ainsi que par analyse élémentaire et analyse thermique gravimétrique.

A.III.2.1. Analyse élémentaire

Les structures des différents complexes élaborés ont d'abord été élucidées par analyse centésimale, ce qui a conduit à des résultats expérimentaux en parfait accord avec les valeurs établies théoriquement (tableaux A.6, A.7 et A.8).

L'ensemble des complexes de fer(III), nickel(II) et cuivre(II) s'avèrent mononucléaires et de type *ML*.

A l'exception de *L₁-Ni(II)*, les complexes restants sont tous hygroscopiques et conduisent à des structures expérimentales associées à une, deux ou trois molécules d'eau de coordination ou de cristallisation. Les positions effectives de ces dernières seront établies à la lumière des analyses thermogravimétriques (*ATG*), discutées ultérieurement.

Tableau A.6 : Analyse élémentaire des complexes de nickel(II)

<i>Complexe</i>	<i>Élément</i>	<i>% expérimental</i>	<i>% théorique</i>
<i>L₁-Ni(II)</i> $C_{16}H_{14}N_2O_2Ni$ 325 g/mol	C	58.60	59.07
	H	4.33	4.31
	N	8.53	8.61
<i>L₂-Ni(II)</i> $C_{14}H_{14}N_4NiCl_2 \cdot 3H_2O$ 422 g/mol	C	39.20	39.81
	H	4.36	4.74
	N	13.02	13.27
<i>L₃-Ni(II)</i> $C_{18}H_{19}N_3O_2Ni \cdot 2H_2O$ 404 g/mol	C	52.93	53.46
	H	5.20	5.70
	N	9.96	10.39
<i>L₄-Ni(II)</i> $C_{26}H_{23}N_3O_2Ni \cdot 2H_2O$ 504 g/mol	C	61.03	61.90
	H	4.95	5.35
	N	8.26	8.33

Tableau A.7 : Analyse élémentaire des complexes de cuivre(II)

Complexe	Elément	% <i>expérimental</i>	% <i>théorique</i>
<i>L</i> ₁ -Cu(II) C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ Cu. 2H ₂ O 365.4 g/mol	C	53.02	52.54
	H	4.72	04.90
	N	7.69	07.66
<i>L</i> ₂ -Cu(II) C ₁₄ H ₁₄ N ₄ CuCl ₂ . H ₂ O 390.4 g/mol	C	42.63	43.03
	H	4.06	4.09
	N	14.13	14,34
<i>L</i> ₃ -Cu(II) C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O ₂ Cu. 2H ₂ O 408.4 g/mol	C	53.08	52.88
	H	5.97	5.63
	N	9.82	10.28
<i>L</i> ₄ -Cu(II) C ₂₆ H ₂₃ N ₃ O ₂ Cu. H ₂ O 490.4 g/mol	C	63.10	63.62
	H	4.73	5.09
	N	8.52	8.56

Tableau A.8 : Analyse élémentaire des complexes de fer(III)

Complexe	Elément	% <i>expérimental</i>	% <i>théorique</i>
<i>L</i> ₁ -Fe(III) C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ FeCl. 2H ₂ O 393,5 g /mol	C	48.56	48.80
	H	4.24	4.57
	N	6.94	7.11
<i>L</i> ₂ -Fe(III) C ₁₄ H ₁₄ N ₄ FeCl ₃ . 2H ₂ O 436,5 g /mol	C	38.73	38.48
	H	4.60	4.12
	N	12.49	12.83
<i>L</i> ₃ -Fe(III) C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O ₂ FeCl.4H ₂ O 472,5 g /mol	C	45.45	45.71
	H	5.53	5.71
	N	7.98	8.88
<i>L</i> ₄ -Fe(III) C ₂₆ H ₂₃ N ₃ O ₂ FeCl.H ₂ O 518,5 g /mol	C	61.28	60.17
	H	5.52	4.82
	N	7.90	8.10

A.III.2.2. Spectroscopie infrarouge

L'ensemble des spectres infrarouge, réalisés sous forme de pastilles de KBr entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹, sont représentés dans les figures A.9 à A.20 (partie annexes A, pages 106 à 111). Les fréquences des bandes imine dans l'ensemble des complexes sont résumées dans les tableaux A.9, A.10 et A.11. Les translations des différentes fréquences par rapport à celles des bases de *Schiff* correspondantes constituent une preuve en faveur de la coordination de ces imine et de la formation des complexes métalliques [42-44, 222].

Par ailleurs, la bande faiblement intense observée à 1468 cm^{-1} et qui caractérise le noyau pyridinique dans le ligand L_2 , est translatée d'environ 18 à 38 cm^{-1} dans les complexes de ce même ligand, confirmant la coordination de l'imine pyridinique au métal central [227].

Le caractère hygroscopique des différents complexes et donc leur association a une ou plusieurs molécules d'eau de coordination ou de cristallisation (malgré les séchages longs et répétés) occulte la région $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ dans les spectres et rend difficile, voire impossible, l'attribution de bandes relatives aux amines secondaires.

A.III.2.3. Spectroscopie électronique en solution et à l'état solide

Les spectres électroniques des différents complexes de chlorure de nickel(II), cuivre(II) et fer(III) ont été réalisés entre 1010 et 400 nm , sur des solutions de concentrations 10^{-4}M et dans une série de solvants de polarités différentes, afin d'établir leur influence sur la sphère de coordination du métal et donc sur sa configuration spatiale (figures A.21 à A.32, partie annexes A, pages 113 à 118). Les spectres électroniques à l'état solide, présentés dans les figures A.35 à A.44 (partie annexes A, pages 122 à 126) sont réalisés en utilisant une sphère de réflectance et en dispersant l'échantillon sur un support métallique noirci. Les longueurs d'onde des différentes bandes et épaulements obtenus sont résumés dans les tableaux A.9, A.10 et A.11.

- **Complexes de nickel (II) :**

L'ensemble des complexes de nickel(II) dans les différents solvants sont caractérisés, dans la région du visible, par des absorptions et des coefficients d'extinction molaires reflétant une géométrie octaédrique ou pseudo-octaédrique autour du nickel(II) et compatibles avec le diagramme de *Tanabe-Tsugano* relatif à un ion d^8 (figure 33, partie annexes A, page 120) [228- 230].

Les spectres des différents complexes de nickel(II) élaborés sont représentés dans les figures A.21 à A.24 de la partie annexes A (pages 113 et 114) et les valeurs des longueurs d'onde résumées dans le tableau A.9.

En effet, les absorptions obtenues dans la région $975\text{-}870\text{ nm}$ dans les complexes des ligands tétradentés L_1 et L_2 renvoient à la transition ν_1 de l'état fondamental $^3A_{2g}$ vers le premier état excité $^3T_{2g}$. Le dédoublement, dans la région $1050\text{-}900\text{ nm}$, de cette même bande dans les complexes des ligands pentadentés L_3 et L_4 réalisés dans le chloroforme et l'éthanol, serait dû à une baisse de symétrie $O_h \rightarrow D_{4h}$, caractérisant des complexes pseudo-octaédriques spécifiques à ces solvants [231, 232].

La bande observée dans la région 820-700 nm serait due quant à elle à la transition ν_2 (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$) dans l'ensemble des complexes octaédriques de nickel(II). La bande de fréquence ν_3 correspondant à la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ dans un tel entourage, serait reflétée par une absorption située dans la région 560-510 nm.

Les épaulements observés dans certains complexes, dans la région 700-670 nm seraient attribuables à la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ interdite de spin et de parité [233].

Par ailleurs, les translations d'environ 100 nm observées pour la fréquence ν_1 dans le complexe tétradenté $L_1-Ni(II)$, en passant du chloroforme faiblement polaire à l'éthanol ou au *DMSO* de pouvoirs de coordination plus élevé, pourraient indiquer la présence de ces derniers en positions apicales de la sphère de coordination du nickel(II). Ces mêmes positions seraient occupées par des molécules d'eau dans le chloroforme faiblement nucléophile.

Un mode de coordination quasi-analogue caractérise le complexe $L_2-Ni(II)$, dérivé du ligand pyridinique L_2 , dans le cyclohexane, l'éthanol et le *DMSO* et qui renvoie à la même symétrie octaédrique. L'absence de translations notables dans les valeurs des différentes fréquences en passant du cyclohexane au *DMSO* indiquerait la présence d'une même entité coordonnant le métal en positions apicales.

Par ailleurs, l'analyse conductimétrique, à 25°C, de solutions $10^{-4}M$ de ce même complexe dans le cyclohexane, l'éthanol et le *DMSO* conduit à de faibles valeurs de la conductivité molaire (10.35, 32.78 et 6.75 $\Omega^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ respectivement), indiquant leur nature non électrolytique [230]. L'anion chlorure associé se trouverait donc dans la sphère de coordination du métal central, évinçant la présence de toute molécule de solvant quel qu'il soit.

Notons enfin que les deux complexes $L_3-Ni(II)$ et $L_4-Ni(II)$, dérivés des ligands pentadentés L_3 et L_4 , sont caractérisés par des modes d'absorption analogues dans les trois solvants utilisés et qui renvoient à la même hexacoordination entourant le métal.

Le complexe $L_3-Ni(II)$ présente par ailleurs une nette translation d'environ 100 nm de la bande ν_1 dans le chloroforme, par rapport au complexe $L_1-Ni(II)$ dérivé du ligand tétradenté analogue L_1 , dans le même solvant. Cette translation notable pourrait être due à la participation de l'amine secondaire du ligand pentadenté L_3 dans la sphère de coordination du nickel(II). Il est à souligner que les données bibliographiques se rapportant à des complexes de vanadium(IV) élaborés avec des ligands analogues dérivés de triamines indiquent la participation d'une telle amine secondaire dans la coordination du métal central [234].

Tableau A.9 : Caractéristiques spectroscopiques des complexes de nickel(II)

<i>Complexe de Ni(II)</i>	<i>Spectroscopie électronique λ nm (solvant)</i>	<i>UV-visible (solide) λ nm</i>	<i>IR $\nu_{C=N}$ (cm^{-1})</i>
<i>L₁-Ni(II)</i>	870; 750; 670e (CHCl ₃) 975; 750; 530e (C ₂ H ₅ OH) 975; 800; 520e (DMSO)	530e	1622
<i>L₂-Ni(II)</i>	950; 700e; 560 (C ₆ H ₁₂) 950; 560e (C ₂ H ₅ OH) 970; 560e (DMSO)	582 892	1638
<i>L₃-Ni(II)</i>	970; 920; 800; 700e (CHCl ₃) 1020; 900e; 820; 670 (C ₂ H ₅ OH) 1000; 900, 510e (DMSO)	<i>Spectre solide mal résolu</i>	1628
<i>L₄-Ni(II)</i>	920; 805; 665 (C ₆ H ₁₂) 1050; 970; 810; 680e (C ₂ H ₅ OH) 980; 750e; 680e (DMSO)	516e 742e	1618

e : épaulement

La même géométrie octaédrique fortement distordue, voire plan carrée (symétrie D_{4h}), caractérisant les différents complexes en solution, est par ailleurs établie à l'état solide, à travers les transitions ν_3 et ν_1 , observée respectivement à 516-582 et 742-892 nm.

• **Complexes de cuivre(II) :**

A l'instar du nickel(II), les spectres visible de chacun des quatre complexes de cuivre(II) ont été réalisés dans trois solvants de polarités différentes à savoir, le chloroforme (ou le cyclohexane), l'éthanol et le diméthylsulfoxyde (figures A.25 à A.28, partie annexes A, pages 115 et 116).

Les spectres réalisés dans ces différents solvants présentent chacun, une à trois bandes d'absorption, dont les fréquences et les intensités reflètent une géométrie pseudo-octaédrique, voire plan carrée, autour du cuivre(II) (tableau A.10) [235-240].

En effet, les absorptions observées dans les régions 570-580 nm, 660-700 nm et 800-900 nm renvoient respectivement aux fréquences ν_3 , ν_2 et ν_1 d'un complexe de cuivre(II), doté d'une géométrie octaédrique, voire plan carré (symétrie D_{4h}) (figure A.64).

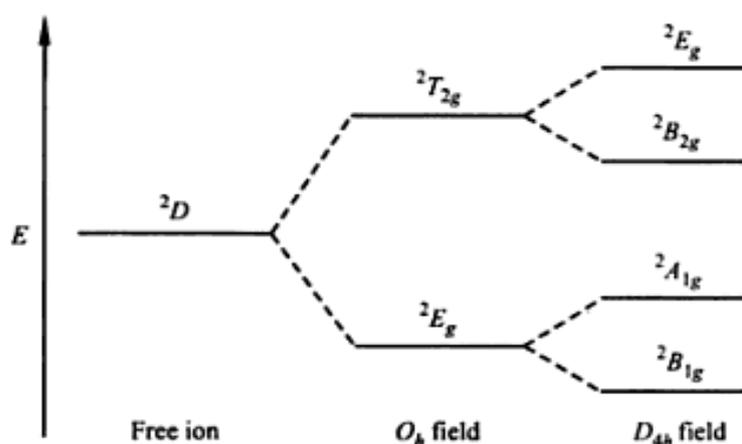


Figure A.64 : Digramme d'énergie du cuivre(II) dans un champ octaédrique fortement distordu (élongation)

Nous remarquons en effet pour le complexe du ligand L_1 , l'apparition d'une bande unique à 570-580 nm, quelque soit la polarité du solvant de dilution. Une telle bande correspondrait à la transition $\nu_3 : {}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g (d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xz}; d_{yz})$ dans un complexe tétragonal de cuivre(II) fortement distordu. Une telle géométrie est en effet confirmée par l'absorption large et unique, observée dans le spectre réalisé à l'état solide et qui renvoie à la même bande ν_3 .

Par ailleurs, les fréquences quasi-identiques des différentes bandes observées aussi bien en solution qu'à l'état solide, excluent toute intervention du solvant, quelque soit sa polarité, dans la sphère de coordination du métal central.

Une à trois bandes d'absorption est par contre observée dans le cas du complexe tétragonal $L_2-Cu(II)$, aussi bien en solution qu'à l'état solide. Il s'agit en effet des bandes $\nu_3 : {}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g (d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xz}; d_{yz})$, $\nu_2 : {}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g} (d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy})$ et $\nu_1 : {}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g} (d_{x^2-y^2} \rightarrow d_z^2)$, apparaissant dans les régions 570, 665-694 et 720-860 nm respectivement.

Les fréquences quasi-identiques des bandes obtenues dans le cyclohexane et l'éthanol laissent suggérer l'absence de molécules de solvant dans la sphère de coordination du cuivre(II).

Les faibles conductivités observées dans le cas de solutions $10^{-4}M$ du complexe pyridinique $L_2-Cu(II)$ à $25^\circ C$ dans le cyclohexane et l'éthanol (2.17 et $35.08 \Omega^{-1}.mole^{-1}.cm^2$ respectivement) renvoient à un complexe de caractère non électrolytique [230]. Ceci renforce notre hypothèse quant à l'absence de toute molécule de solvant autour du cuivre(II)

hexacoordiné, dont les positions axiales seraient occupées par des ions chlorures, nettement plus éloignés par rapport au métal central que ne le seraient les quatre sites de coordination équatoriaux de la base de *Schiff*.

Contrairement au cyclohexane et à l'éthanol, le *DMSO* nettement plus polaire semble induire une translation notable des bandes ν_1 et ν_2 vers les fortes longueurs d'onde, indiquant sa coordination probable au cuivre(II) central. Un tel résultat est confirmé par la valeur conductimétrique réalisée dans les mêmes conditions ($141.34 \Omega^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} \text{cm}^2$) et qui renvoie à un électrolyte de type 2:1, suggérant la coordination du *DMSO* [230, 237, 238].

L'analogie des valeurs de ν_2 et ν_3 dans les complexes tétragonaux $L_3\text{-Cu(II)}$ et $L_4\text{-Cu(II)}$ des ligands pentadentés dérivés de la triamine dans les trois solvants suggère enfin la présence de la même entité en position axiale du cation métallique. Ceci devient compréhensible si on considère la structure pentadentée des ligands L_3 et L_4 , permettant l'intervention d'une molécule de solvant supplémentaire, coordinant le métal en position axiale.

La géométrie pseudo-octaédrique des complexes $L_3\text{-Cu(II)}$ et $L_4\text{-Cu(II)}$ est enfin justifiée à travers les fréquences des différentes bandes observées en solution et à l'état solide et dont les transitions ν_3 (570-580 nm), ν_2 (625-665 nm) et ν_1 (774 nm) correspondent à une symétrie D_{4h} .

En outre, la participation de l'amine secondaire dans la coordination du cuivre(II) central, aux cotés des quatre groupements intra-ligands (imines et alcoolates aromatiques), demeure en accord avec certaines données de la littérature concernant des complexes de cuivre(II) à base de ligands aminés analogues [239].

Tableau A.10 : Caractéristiques spectroscopiques des complexes de cuivre(II)

Complexe de Cu(II)	Spectroscopie électronique λ nm (solvant)	UV-visible (solide) λ nm	IR $\nu_{C=N}$ (cm^{-1})
L_1 -Cu(II)	570 (CHCl ₃) 570 (C ₂ H ₅ OH) 580 (DMSO)	590	1630
L_2 -Cu(II)	570; 665; 720 (C ₆ H ₁₂) 670 (C ₂ H ₅ OH) 694; 860e (DMSO)	688	1622
L_3 -Cu(II)	580e (CHCl ₃) 580 (C ₂ H ₅ OH) 580 (DMSO)	Spectre solide mal résolu	1625
L_4 -Cu(II)	570; 665 (C ₆ H ₁₂) 570; 665 (C ₂ H ₅ OH) 570; 665 (DMSO)	625e 774	1621

e : épaulement

• **Complexe de fer(III) :**

Les spectres électroniques des complexes de chlorure de fer(III) issus des quatre bases de *Schiff* ont été réalisés dans trois solvants de polarités différentes à savoir, le diméthylsulfoxyde, l'éthanol et le chloroforme (figure A.29 à A.32, partie annexe A, pages 117 et 118).

L'ensemble des spectres réalisés en solution et à l'état solide présentent une à deux bandes dans la région du visible, caractéristiques d'un ion Fe(III) (système d^5 à haut spin), dans un entourage octaédrique (tableau A.11) [240-247].

En effet, les absorptions observées à 426-550 nm et à 586-612 nm renvoient aux transitions de l'état fondamental ${}^6A_{1g}$ vers les états excités ${}^4T_{2g}(G)$ et ${}^4T_{1g}(G)$ respectivement, dans une telle géométrie et qui sont en accord avec le diagramme de *Tanabe-Sugano* d'un ion d^5 (figure A.34, annexes A, page 120).

Les fréquences des absorptions observées pour chaque complexe dans les différents solvants étant proches, la polarité de ces derniers ne semble guère influencer le mode de coordination des quatre ligands.

Tableau A.11 : Caractéristiques spectroscopiques des complexes de fer(III)

<i>Complexe de Fe(III)</i>	<i>Spectroscopie électronique λ nm (solvant)</i>	<i>UV-visible (solide) λ nm</i>	<i>IR ν_{C=N} (cm⁻¹)</i>
<i>L₁-Fe(III)</i>	477 (CHCl ₃) 506 (C ₂ H ₅ OH) 485 (DMSO)	426e 545	1629
<i>L₂-Fe(III)*</i>	586 (C ₂ H ₅ OH) 612, 503(DMSO)	514e 587	1598
<i>L₃-Fe(III)</i>	496 (CHCl ₃) 514 (C ₂ H ₅ OH) 508 (DMSO)	530	1623
<i>L₄-Fe(III)</i>	543(CHCl ₃) 545(C ₂ H ₅ OH) 525(DMSO)	550	1610

* complexe insoluble dans le chloroforme et le cyclohexane

A.III.2.4. Analyse Thermique gravimétrique

L'étude du comportement thermique des complexes de nickel(II) et de cuivre(II) dérivés des quatre ligands élaborés a été réalisée par *ATG*, entre 20 et 1000°C, avec une vitesse de 10°C/min, sous atmosphère inerte. Les résultats d'une telle analyse auront pour conséquence de compléter ceux établis par analyse élémentaire et par spectroscopies *IR* et *UV-visible*, afin de confirmer les structures proposées aux différents complexes. Les thermogrammes obtenus sont représentés dans les figures A.45 à A.52, pages 128 à 131 de la partie annexes A.

Les pertes de poids correspondant aux différents paliers, reflétant la décomposition de nos complexes, ainsi que les gammes de températures correspondantes sont en outre résumées dans les tableaux A.12 et A.13.

- **Complexes de nickel(II) :**

Les thermogrammes reflétant le comportement thermique des différents complexes de nickel(II) sont représentés dans les figures A.45 à A.48 de la partie annexes A (pages 128 et 129).

Il est à signaler que seul le complexe $L_1-Ni(II)$ présente un palier horizontal entre 20 et 323°C. Ceci laisse supposer l'absence de toutes molécules d'eau (d'hydratation ou de coordination) ou d'ion chlorure dans la structure de ce complexe. Un tel résultat a déjà été établi par analyse élémentaire de ce même complexe, excluant la présence de toute entité autre que l'ion métallique ou le ligand lui-même dans le complexe (tableau A.6, page 61).

Ce même complexe $L_1-Ni(II)$ présente par ailleurs deux paliers situés entre 323 et 966°C, correspondants au départ d'une seule molécule de ligand, avec une perte de poids de 81.80%, en accord parfait avec la valeur théorique calculée.

La courbe *ATG* du complexe $L_2-Ni(II)$ montre en revanche une perte de masse correspondant au départ de trois molécules d'eau d'hydratation entre 43 et 120°C [130, 241-243]. Un second palier est observé entre 120 et 400°C et qui refléterait la disparition de deux molécules d'acide chlorhydrique. La même courbe reflète un troisième palier entre 400°C et 760°C, indiquant probablement le départ d'une seule molécule de ligand L_2 . Les pertes en masses théoriques sont là aussi en accord avec celles trouvées expérimentalement. L'ensemble des résultats exclut la participation de toute molécule d'eau dans la sphère de coordination du nickel(II) central.

Contrairement aux deux complexes précédents, le thermogramme du complexe $L_3-Ni(II)$ montre la disparition de deux molécules d'eau, dont une de coordination. En effet, la courbe reflète un palier dans la région 40-190°C et trois autres entre 190 et 892°C, correspondant probablement au départ de molécules d'eau d'hydratation, de coordination et d'une molécule de ligand L_3 respectivement. Les valeurs de perte de masses théoriques corroborent encore une fois les valeurs trouvées expérimentalement.

La courbe *ATG* du complexe $L_4-Ni(II)$, reflète enfin la disparition d'une seule molécule d'eau d'hydratation entre 70 et 180°C, avec une faible perte en poids d'environ 4%.

La dégradation de l'entité organique L_4 ainsi que d'une seconde molécule d'eau coordonnant le métal se poursuit jusqu'à environ 900°C [241-243].

Il est enfin à signaler que la dégradation de l'ensemble des quatre complexes de nickel(II) analysés se poursuit graduellement au delà de 900°C, où un palier quasi-horizontal s'étend jusqu'à la fin du traitement thermique, correspondant à la dégradation de l'oxyde métallique final.

L'ensemble des résultats thermogravimétriques obtenus pour les quatre complexes de nickel(II) demeurent enfin totalement conformes aux données issues de l'analyse élémentaire et donc aux structures proposées pour les différents complexes.

Tableau A.12 : Analyse thermogravimétriques des complexes du nickel(II)

Complexe	Gamme de température (°C)	Nombre d'étape	Perte en masse (%)		Espèce décomposée
			exp.*	théo.**	
<i>L</i> ₁ -Ni(II) C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ Ni 325 g/mol	323-966	2	81.80	81.84	perte de ligand
<i>L</i> ₂ -Ni(II) C ₁₄ H ₁₄ N ₄ NiCl ₂ .3H ₂ O 422 g/mol	43-120	1	12.85	12.80	perte de 3H ₂ O d'hydratation
	120-400	1	17.14	17.30	perte de 2HCl
	400-760	1	57.14	56.4	perte de ligand
<i>L</i> ₃ -Ni(II) C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O ₂ Ni.2H ₂ O 404 g/mol	40-190	1	7.15	08.50	perte de 2H ₂ O (d'hydratation et de coordination)
	190-892	3	76	76.48	perte de ligand
<i>L</i> ₄ -Ni(II) C ₂₆ H ₂₃ N ₃ O ₂ Ni.2H ₂ O 504 g/mol	70-180	1	4.16	3.57	perte de H ₂ O d'hydratation
	180-900	3	83.33	84.47	perte de ligand + H ₂ O de coordination

*exp. : valeurs expérimentales

**théo. : valeurs théoriques

- **Complexes de cuivre(II) :**

Les thermogrammes reflétant le comportement thermique de nos différents complexes de cuivre(II) sont représentés dans les figures A.49 à A.52 de la partie annexes A (pages 130 et 131).

La courbe *ATG* du complexe *L*₁-Cu(II) présente un palier dans la région 110-260°C, correspondant à la perte d'une molécule d'eau de coordination. La dégradation du complexe se poursuit jusqu'à environ 934°C, avec une perte en masse de 76.80%, indiquant probablement le départ du ligand organique et d'une deuxième molécule d'eau coordonnée.

Le thermogramme du complexe *L*₂-Cu(II) reflète quant à lui, le départ d'une molécule d'eau de coordination entre 138 et 210°C et de deux molécules HCl entre 210 et 380°C. L'entité organique se dégraderait enfin au delà de 400°C [130].

Contrairement aux trois autres complexes de cuivre(II), le système *L*₃-Cu(II) reflète une perte de masse (à partir de 20°C) correspondant au départ d'une molécule d'eau d'hydratation et cela, dès le début du traitement thermique. La dégradation de l'entité organique ainsi que d'une molécule d'eau de coordination débiterait quant à elle, à partir de 160°C et se poursuivrait graduellement jusqu'à 900°C.

Il est enfin à signaler que, contrairement aux paliers quasi-horizontaux obtenus dans tous les spectres *ATG* des complexes de cuivre(II) et qui correspondent au résidu minéral CuO, celui du complexe *L*₃-Cu(II) s'avère incomplet. Un traitement thermique supplémentaire

CHAPITRE A.III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

pouvant aller au delà de 900°C permettrait de visualiser le palier horizontal correspondant au résidu minéral en fin du traitement thermique [130-133].

La courbe *ATG* du complexe $L_4\text{-Cu(II)}$ est enfin caractérisée par deux paliers correspondant au départ de l'entité organique avec d'une seule molécule d'eau de coordination, entre 230 et 620°C, avec une perte en masse d'environ 86%.

Les pertes de poids expérimentales s'avèrent encore une fois tout à fait conformes à celles établies théoriquement, confirmant ainsi les structures préalablement suggérées aux différents complexes.

Tableau A.13 : Analyse thermogravimétriques des complexes du cuivre(II)

Complexe	Gamme de température (°C)	Nombre d'étape	Perte en masse (%)		Espèce décomposée
			exp.*	théo.**	
$L_1\text{-Cu(II)}$ $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cu}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 365.4 g/mol	110-260	1	4.28	4.92	perte de H ₂ O de coordination
	260-934	2	76.80	77.30	perte de ligand + H ₂ O de coordination
$L_2\text{-Cu(II)}$ $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{CuCl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ 390.4 g/mol	138-210	1	5	4.6	perte de H ₂ O de coordination
	210-380	2	18.33	18.70	perte de 2HCl
	380-767	1	58.33	61	perte de ligand
$L_3\text{-Cu(II)}$ $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cu}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 408.4 g/mol	20-150	1	3.2	4.4	perte de H ₂ O d'hydratation
	150-900	3	***	80	perte de ligand + H ₂ O de coordination
$L_4\text{-Cu(II)}$ $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cu}\cdot \text{H}_2\text{O}$ 490.4 g/mol	230-620	2	86	87.07	perte de ligand + H ₂ O de coordination

*exp. : valeurs expérimentales

**théo. : valeurs théoriques

*** La courbe *ATG* de ce complexe n'a pas été achevée, d'où l'impossibilité de calculer la perte en masse

A la lumière de l'ensemble des résultats analytiques obtenus à travers les différentes techniques d'analyse utilisées (analyse élémentaire, infrarouge, spectroscopie électronique, et analyse thermique gravimétrique), nous pouvons suggérer aux différents complexes de nickel(II) et de cuivre(II) à l'état solide (les seuls à avoir été explorés par *ATG*), les structures représentées dans la figure A.65.

Les études thermogravimétriques concernant les complexes de fer(III) ont été réalisées tardivement, les résultats obtenus feront l'objet d'une publication à venir.

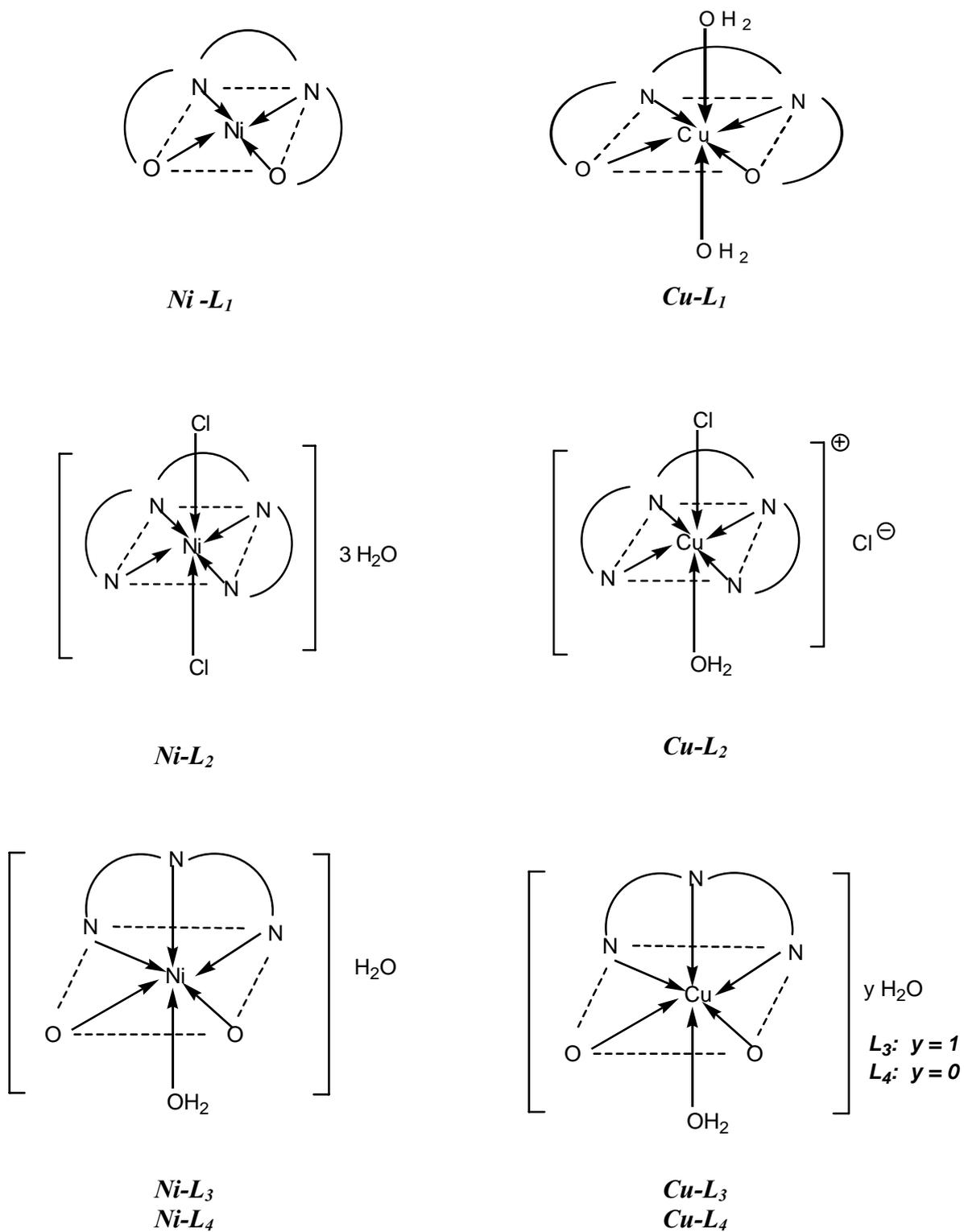


Figure A.65 : Structures proposées aux différents complexes solides de nickel(II) et cuivre(II)

Bien que fort probables, car fondés sur des résultats analytiques importants (analyse élémentaire, spectroscopiques *IR* et *UV-visible*, *ATG*) et ceux de la littérature qui s'y rapportent, les structures proposées aux différents complexes devront être confirmées à l'aide d'autres techniques d'analyse nous faisant défaut telles, la diffraction *X*, la susceptibilité magnétique, la *RPE* etc...

A.III.3. ETUDE DU COMPORTEMENT EN SOLUTION DES QUATRE LIGANDS POLYDENTÉES VIS-A-VIS DU CUIVRE(II)

Le comportement des quatre bases de *Schiff* polydentées a été exploré par spectroscopie électronique, à 28°C, en solution dans le méthanol, vis-à-vis du chlorure de cuivre(II).

Les études réalisées en solution auront pour effet de compléter celles préalablement établies à l'état solide, quant à l'élucidation du mode de coordination des quatre bases de *Schiff* vis-à-vis du cuivre(II). Le mode de coordination en solution sera ensuite quantifié par l'établissement de certains paramètres régissant la complexation dont notamment, la constante d'équilibre (K^{AD}) et le coefficient d'extinction molaire (ε^{AD}), évaluées par utilisation de l'équation dite de *Benesi-Hildebrand* (Chapitre A.I, page 35, équation (1)).

D'autres paramètres ont en outre été établis, tels que l'énergie d'absorption (E), la variation d'enthalpie libre (ΔG°) ainsi que les potentiels d'ionisation des différents ligands (I^D). L'établissement des paramètres cinétiques, tels l'ordre des réactions de la complexation et les constantes de vitesse directes et inverses (k_I et k_{-I}) permettra enfin de circonscrire de façon plus exhaustive le comportement des différents complexes élaborés.

L'ensemble des études réalisées en solution constitue à notre connaissance un apport original jamais entrepris auparavant, aussi bien sur nos propres bases de *Schiff* que sur d'autres ligands mono- ou polydentés analogues, vis-à-vis des cations métalliques de transition.

A.III.3.1. Synthèse et étude des complexes de Cu(II) en solution

La spectroscopie électronique a préalablement permis d'établir à nos différents complexes de cuivre(II) les longueurs d'onde de leurs maximums d'absorptions dans le domaine du visible et qui seront utilisés dans le cadre de l'équation dite de *Benesi-Hildebrand*. Il s'agit en l'occurrence de 574, 703, 579 et 562 nm pour les complexes issus de la *N,N'*-bis(salicylidèneamino)éthane (L_I), la *N,N'*-bis(2-pyridylméthylidèneamino)éthane

(L_2), la N,N' -bis(salicylidène aminoéthyl)amine (L_3) et la N,N' -bis(2-hydroxy-1-naphthalidèneaminoéthyl)amine (L_4) respectivement.

Les valeurs des constantes d'équilibre, celles des coefficients d'extinction molaire, établies à travers les graphes ($[A_0]/A$) = $f(1/[D_0])$ (figure A.66), ainsi que les valeurs des énergies d'absorption et des variations d'enthalpie libre de *Gibbs* relatives à chacun de nos quatre complexes sont reportées dans le tableau A.14.

Tableau A.14 : Longueurs d'onde, constantes d'équilibre, coefficients d'extinction molaire, énergies d'absorption et variations des enthalpies libres de complexation des quatre bases de Schiff avec Cu(II), dans le méthanol, à $28 \pm 2^\circ\text{C}$

	$L_1\text{-Cu(II)}$	$L_2\text{-Cu(II)}$	$L_3\text{-Cu(II)}$	$L_4\text{-Cu(II)}$
λ_{max} (nm)	574	703	579	562
K^{AD} (l.mole ⁻¹)	1677	1218	761	785
ε^{AD} (l.cm ⁻¹ .mole ⁻¹)	598	471	402	937
E (e.V)	2.16	1.76	2.14	2.21
$-\Delta G$ (Kj.mole ⁻¹)	18.60	17.80	16.60	16.70

Quelques commentaires concernant les valeurs des différents paramètres établis :

- **Constante de stabilité, K^{AD} :**
 - Les valeurs des constantes (K^{AD}) pour les complexes des ligands L_1 à L_4 sont respectivement de 1677, 1218, 761 et 785 l.mole⁻¹. L'examen de ces valeurs indique que les complexes dérivés des ligands pentadentés L_3 et L_4 sont nettement moins stables que ceux de leurs analogues tétradentés L_1 et L_2 . La participation de l'amine secondaire des ligands pentadentés dans la coordination du métal imposerait au complexe une configuration octaédrique fortement distordue donc de plus forte énergie et de stabilité moindre. Il est à signaler que la géométrie tétragonale préalablement citée a déjà été établie par spectroscopie électronique, confirmant ainsi les valeurs relatives de K^{AD} .
 - Par ailleurs, le complexe dérivé du ligand tétradenté L_1 , issu de l'aldéhyde salicylique, s'avère plus stable par rapport à son analogue L_2 dérivé de la pyridine-carboxaldéhyde. Les groupements phénates semblent coordiner plus fortement le métal central, comparés aux azotes pyridiniques.

- La stabilité quasi-analogue des complexes dérivés des ligands pentadentés L_3 et L_4 indique enfin que la substitution du groupement aldéhyde salicylique par son analogue naphtholique affecte peu la sphère de coordination du métal central.
- **Coefficients d'extinction molaire, ε^{AD} :**
 - Les coefficients d'extinction molaire, ε^{AD} , dans les complexes des ligands L_1 à L_4 ont pour valeurs respectives 598, 471, 402 et 937 l.mole⁻¹.cm⁻¹ (tableau A.14). La plus grande sensibilité à la lumière du visible du ligand pentadenté L_4 pourrait être due à la présence dans ce dernier, du groupement naphtholate, fortement dense en électrons.
- **Variations d'enthalpie libre, ΔG° :**
 - Les variations des enthalpies libres de formation, ΔG° , des quatre complexes, calculées à partir des valeurs des constantes K^{AD} préalables, par utilisation de l'équation de *Gibbs*, ont pour valeurs absolues 18.6, 17.8, 16.6 et 16.7 KJ.mole⁻¹, pour les complexes issus de L_1 à L_4 respectivement. Les valeurs négatives de ΔG° renvoient à des réactions spontanées conduisant à la formation des complexes.

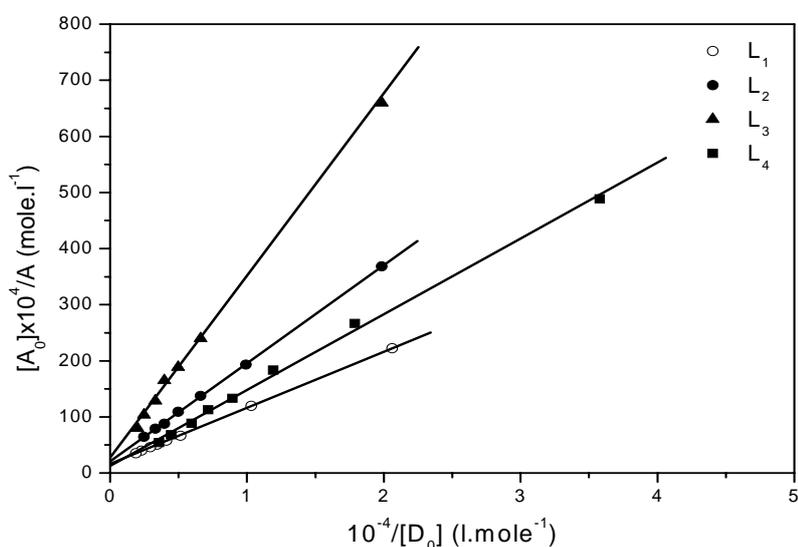


Figure A.66 : Variation de $([A_0]/A)$ en fonction de $(1/[D_0])$, lors des réactions de complexation des quatre bases de Schiff avec Cu(II), dans le méthanol à $28 \pm 2^\circ\text{C}$. Equation de Benesi-Hildebrand

A.III.3.2. Etude cinétique de la formation des complexes de cuivre(II) par spectroscopie électronique

Les études cinétiques des réactions de complexation des ligands L_2 , L_3 et L_4 , réalisées à 28°C dans le méthanol, par utilisation des équations (4) et (5) conduisent, pour chacun des trois complexes, à une variation linéaire de la quantité y en fonction du temps (figure A.67).

$$\frac{x_e}{a^2 - x_e^2} \ln \frac{x_e(a^2 - xx_e)}{a^2(x_e - x)} = k_1 t = y \quad (4)$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_e}{(a - x_e)^2} = K^{AD} \quad (5)$$

Les droites de type $y = A.t$ obtenues confirment la loi cinétique présumée et donc l'ordre 2 pour le sens direct de la réaction de complexation des trois ligands et l'ordre 1 pour le sens inverse.

Il est enfin à signaler que le caractère instantané de la réaction de complexation de L_1 rend difficile toute étude cinétique de la formation du complexe correspondant.

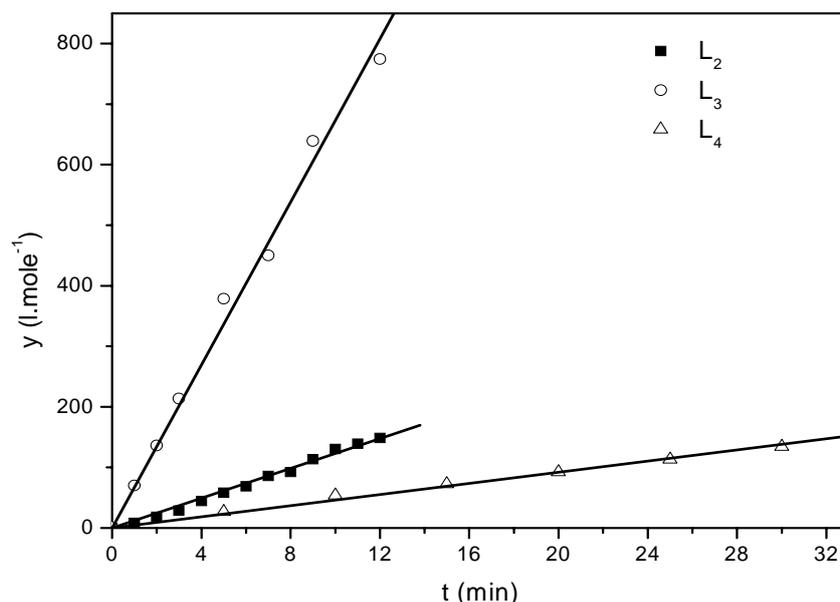


Figure A.67 : Variation de la quantité y en fonction du temps, dans les réactions de complexation de L_2 , L_3 et L_4 avec Cu(II) , dans le méthanol, à $28 \pm 2^\circ\text{C}$

Les valeurs des constantes de vitesse des réactions de complexation directes, k_1 et inverses, k_{-1} des trois ligands sont regroupées dans le tableau A.15.

Les différences notables constatées entre les valeurs de k_1 et k_{-1} pour chaque entité organométallique formée, indiquent une forte orientation de l'équilibre dans le sens de la

CHAPITRE A.III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

formation du complexe et confirment par la même, le caractère spontané préalablement évoqué pour la complexation.

La comparaison des valeurs de k_1 permet d'établir pour les vitesses de formation des quatre complexes, l'ordre décroissant suivant :

$$L_1\text{-Cu(II)} > L_3\text{-Cu(II)} > L_2\text{-Cu(II)} > L_4\text{-Cu(II)}$$

Tableau A.15 : Constantes de vitesse des réactions de complexation directes et inverses de L_2 , L_3 et L_4 avec Cu(II) , à $28 \pm 2^\circ\text{C}$ dans le méthanol

complexe	k_1 ($\text{l.mole}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	$k_{-1}.10^2$ (min^{-1})
$L_2\text{-Cu(II)}$	12.30	1.01
$L_3\text{-Cu(II)}$	67.35	8.85
$L_4\text{-Cu(II)}$	4.60	0.58

Le caractère aléatoire des différentes valeurs des constantes de vitesse établies ne permet guère de les corrélérer à la structure des ligands de base.

A.III.3.3. Détermination des potentiels d'ionisation des ligands organiques :

Comme cela a été évoqué dans le chapitre A.I (page 38), les potentiels d'ionisation (I^D) des quatre bases de Schiff organiques sont obtenus par utilisation de la valeur de la longueur d'onde relative à la bande de transfert de charge de chaque complexe base de Schiff-iode.

Les longueurs d'onde des bandes d'absorption UV-visible des quatre bases de Schiff (électro-donneurs), de l'iode (électro-accepteur) et de leurs complexes dans le méthanol sont représentées dans le tableau A.16.

La comparaison des différentes longueurs d'onde relatives aux quatre ligands organiques, à l'iode et aux complexes correspondants indique l'apparition pour ces derniers d'absorptions nouvelles à 424, 386, 421 et 466 nm. L'utilisation de ces longueurs d'onde dans les équations (6) à (9) (chapitre A.I, page 38) nous permet d'évaluer les potentiels d'ionisation I^D (tableau A.17).

Tableau A.16 : Longueurs d'onde (nm) des différentes bases de Schiff, de l'iode et de leurs complexes dans le méthanol

Donneur				Accepteur	Complexe			
L_1	L_2	L_3	L_4	I_2	L_1-I_2	L_2-I_2	L_3-I_2	L_4-I_2
255	292	275	270	225	250	254	295	290
315		316	310	288	290	300	317	355
405		402	400	360	355	386	355	466
			420	445	424		421	

Tableau A.17 : Potentiels d'ionisation des différentes bases de Schiff

Equation	I^p (e.V.)			
	L_1	L_2	L_3	L_4
(6)	7.46	7.85	7.50	7.05
(7)	7.20	7.63	7.23	6.81
	7.50	7.83	7.52	7.20
(8)	6.90	7.14	6.91	6.67
(9)	7.15	7.35	7.16	6.96
Valeur moyenne	7.24	7.56	7.26	6.94

Nous signalons enfin que l'ensemble des résultats établis dans le cadre de ces études en solution, visant à explorer le mode de coordination de nos quatre bases de Schiff vis-à-vis du cuivre(II), a fait l'objet d'une publication internationale au *South African Journal of Chemistry*, (2004) [167].

CONCLUSION

Le travail réalisé dans le cadre de cette partie A a eu pour objectif, outre la synthèse et la caractérisation structurale des quatre bases de *Schiff* multidentées, l'étude de leurs modes de coordination en solution et à l'état solide, vis-à-vis des chlorures de nickel(II), cuivre(II) et fer(III).

En effet, après la synthèse et la caractérisation de nos quatre ligands, leurs complexes métalliques ont été élaborés et leurs structures élucidées par utilisation de différentes méthodes d'analyse thermiques et spectroscopiques (analyse centésimale, *ATG*, spectroscopies *IR* et *UV-visible*). L'ensemble des complexes s'avèrent être mononucléaires, de type *ML*.

L'ensemble des complexes reflète dans le visible, à l'état solide et en solution, des absorptions et des coefficients d'extinction molaires correspondant à un entourage pseudo-octaédrique, de symétrie D_{4h} autour du métal central, quelque soit le solvant de dilution utilisé.

Les résultats thermogravimétriques obtenus semblent enfin corroborer ceux de l'analyse centésimale quant aux structures des différents complexes obtenus.

L'utilisation de la méthode de *Benesi-Hildebrand* et de la spectroscopie électronique a permis par ailleurs de circonscrire le comportement de chacun des quatre ligands polydentés, vis-à-vis du cuivre(II) dans le méthanol, ce qui a conduit à l'établissement des constantes K^{AD} , ε^{AD} , E , ΔG° et I^D .

Les études cinétiques réalisées sur des mélanges équimolaires de bases de *Schiff* et de cuivre(II) dans le méthanol ont enfin permis d'établir les ordres directs et inverses des réactions de complexation. Les constantes de vitesse ont été en outre évaluées et un ordre cinétique comparant la formation des différents complexes établi.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES (A)

- [1] H.SCHIFF, *Ann.Chem.*, **131**, 118 (1864).
- [2] A. MESLI, *Bull. Soc. Chem.*, 21 (1974).
- [3] A. MESLI, *Bull. Soc. Chem.*, 45 (1975).
- [4] M. A. EL-BAYOUMI, M. EL-ASSER et F. ABDEL-HALIM,
a) *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 586 (1971).
b) *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 590 (1971).
- [5] S. R. SELMAN, S. H. SHAWKAT et G. M. EL.OBEIDI, *Spectrosc. Lett.*, **22**(10), 1265 (1989).
- [6] O. GERNGROSS et A. OLCAY, *Chem. Ber.*, **96**, 2550 (1963).
- [8] C. P. HORWITZ, R. E. CREAGER et R.W.MURRAY, *Inorg. Chem.*, **29**, 1006 (1990)
- [9] D. E. METZLER, *Biochemistry. The chemical reactions of livings cells*, Academic Press, **43**, 567 (1977).
- [10] V. P. PFEIFFER, E. BUCHHOLZ et O. BAUER, *J. Prakt. Chem.*, **129**, 163 (1931).
- [11] C. EITTLING, *Ann. Chem.*, **35**, 241 (1840).
- [12] R. H. HOLM et K. SWAMINATHAN, *Inorg. Chem.*, **1**, 599 (1962).
- [13] L. SACCONI et M. CIAMPOLINI, *J. Amer. Soc.*, 85, 1750 (1963).
- [14] E. A. LALANCETTE, D. R. EATON, R. E. BENSON et W. D. PHILLIPS, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3968 (1962).
- [15] N. SHORI, Y.DUTT et R. P. SINGH, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**,2007 (1972).
- [16] A. SYAML et M. MAURYA, *Transition Met.*, **11**, 172 (1986).
- [17] V. P. PFEIFFER B. LUBBE et T. TSUMAKI. *Ann. chim.*, **503**, 85 (1933).
- [18] V.P. PFEIFFER, T. HESSE, H. PFITZER, W. SCHOL et H.THIELERT, *J. Prakt. Chem.*, **149**, 217 (1937).
- [19] V. P. PFEIFFER, W. CHRISTILEIT, T. HESSE, H. PFITZER, et H. THIELERT, *J. Prakt. Chem.*, **150**, 261 (1938).
- [20] T. TSUMAKI, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **13**, 252 (1938).
- [21] M. GULLOTTI, A. PASINI, P. FANTUCCI, R. UGO et R. D. GILLARD, *Gazz. Chim. Ital.*, **102**, 855 (1972).
- [22] A. E. MARTELL, R. L. BELFORT et M. CALVIN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 170 (1958).
- [23] M. GULLOTTI, L. CASELLA, A. PASINI et R. UGO, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 339 (1977).
- [24] R. H. BAILES et M. CALVIN, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1886 (1947).
- [25] B. BOSNISH, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 627 (1968).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES (A)

- [26] R. S. DOWNING et F. L. URBACH., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5861 (1970).
- [27] K. SMURRAY, A. M. VAN DERBERGEN et B. O. WEST, *Aust. J. Chem.*, **31**, 203 (1978).
- [28] F. CALDERAZZO, C. FLORIANI, R. HENZI et F. L'EPLATTENIER, *J. Chem. Soc. A*, 1378 (1969).
- [29] M. M. TAQUI KHAN, N. H. KHAN, N. I. KURESHY, A. B. BOURICHA et Z. A. SHAIKH, *Inorg. Chim. Acta.*, **170**, 213 (1990).
- [30] J. LEWIS, F. E. MABBS et H. J. WEIGOLD, *J. Chem. Soc. A*, 1699 (1968).
- [31] K. DEY, *J. Indian. Chem. Soc.*, **48**, 641 (1971).
- [32] S. L. KESSEL, R. M. EMERSON, P. G. DEBRUNNER et D. M. HENDERICKSON, *Inorg. chem.*, **19**, 1170 (1980).
- [33] W. M. COLEMAN, R. K. BOGGESS, J. W. HUGHES ET L. T. TAYLOR, *Inorg. Chem*, **20**, 700 (1981).
- [34] G. LIU, X. YANG, Z. CHEN, G. SHEN et R. YU, *Anal. Sci.*, **16**, 1255 (2000).
- [35] R. YUAN, Y. CHAI, D. LIU, D. GAO, J. LI, et R. YU, *Anal. Chem.*, **65**, 2572 (1993).
- [36] X. TAI, X. YIN, Q. CHEN et M. TAN, *Molecules.*, **8**, 439 (2003).
- [37] R. RAMESH et P. K. NATARAJAN, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **26**, 47 (1996).
- [38] Y. OHASHI, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 1319 (1997).
- [39] M. M. ABD-EL ZAHER, *J. Chin. Chem. Soc.*, **48**, 153 (2001).
- [40] J. F. SHEU et H. H. WEI, *J. Chin. Chem. Soc.*, **36**(6), 539 (1989).
- [41] A. YACOUTA-NOUR, *Thèse de Doctorat en Sciences physiques*, Université Abou-Bakr Belkaid, Tlemcen, (2001).
- [42] T. ITO, M. SUGIMOTO, H. ITO, K. TORIUMI, H. NAKAYAMA, W. MORI et M. SEKIZAKI, *M. Chem. Letters.*, 121 (1983).
- [43] N. MATSUMOTO, S. OHTA, C. YUSHIMURA, A. OHYOSHI, S. KOHATA, H. OKAWA et Y. MAYDA, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2475 (1985).
- [44] S. OHTA, C. YUSHIMURA, N. MATSUMOTO, H. OKAWA et A. OHYSHI, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 155 (1986).
- [45] W. MATZUREK, K. J. BERRY, K. S. MURRAY, M. J. O'CONNOR, M. R. SNOW, A. G. WEDD, *Inorg. Chem.*, **21**, 3071 (1982).
- [46] R. J. BUTCHER, G. DIVEN, G. ERICKSON, J. JASINSKI, G. M. MOCKLER, R. Y. POZDNIAKOV et E. SINN, *Inorg. Chim. Acta*, **239**, 107 (1995).
- [47] R. ROBSON, *Aust. J. Chem.*, **23**, 2217 (1970).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES (A)

- [48] R. ROBSON, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **6**, 125 (1970).
- [49] B. F. HOSKINS, R. ROBSON et H.SCHAAP, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **8**, 21 (1972).
- [50] W. D. MC FAYDEN, R.ROBSON et H.SCHAAP, *Inorg. Chem.*, **11**, 1777 (1972).
- [51] I.E.DICKSON et R.ROBSON, *Inorg. Chem.*, **13**, 1301 (1974).
- [52] H.OKAWA et S. KIDA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 3019 (1970).
- [53] H.OKAWA et S. KIDA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1172 (1971).
- [54] H.OKAWA, S. KIDA, Y.MUTO et T.TOKU, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 2480 (1972).
- [55] H.OKAWA, T.TOKU, Y. NONAKA, YMUTO et S. KIDA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 1462 (1973).
- [56] U. CASELLATO, P. A.VIGATO, M. VIDALI, *Coord. Chem. Rev.*, **23**, 31 (1977)
- [57] J. M.BROWN, L. POWERS, B. KINCAID, J. A. LARRABEE et T. G. SPIRO, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4210 (1980).
- [58] T. B. FREEDMAN, J. S. LOEHR et T. M. LOEHR, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2809 (1976).
- [59] R.S. HIMMELWRIGHT, N.C.EICKMAN et E.I. SOLOMON, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1576 (1979).
- [60] R.S. HIMMELWRIGHT, N. C. EICKMAN C. D. LUBIEN et E. I. SOLOMON, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5378 (1980).
- [61] M. MIKURIA, T. SASAKI, A. ANJIKI, S. IKENOUE et T.TOKII, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65** (2), 334 (1992).
- [62] J. A. BERTRAND et P.G. ELLER, *Prog. Inorg. Chem.*, **21**, 29 (1976).
- [63] M. MELNIK, *Coord. Chem.Rev.*, **42**, 259 (1982).
- [64] K. NIEMINEM, *Ann. Acad. Sci. Fenn., Ser. A2.*, **197**, 1 (1983).
- [65] Y. NISHID et S.KIDA, *J.Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 2633 (1986).
- [66] Y. NISHIDA et S.KIDA, *Inorg. Chem.*, **27**, 447 (1988).
- [67] I. MURASE, S. UENO et S. KIDA, *Inorg. Chim. Acta*, **87**, 155 (1984).
- [68] E. KAVLAKOGLU, A. ELMALI, Y.ELERMLAN et H.FUESS, *Z. Naturforsch 55b*, 561 (2000).
- [69] E. KAVLAKOGLU, A. ELMALI et Y.ELERMLAN, *Z. Naturforsch 57b*, 323 (2002).
- [70] E. KAVLAKOGLU, A. ELMALI et Y.ELERMLAN, *Z. Naturforsch 57a*, 209 (2002).
- [71] M. MIKURIA, K. MINOVA et R. NUKADA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 2595(2002).
- [72] B. CHIARI, O. PIOVESANA, T. TARANTELLI et P.F ZANAZZI, *Inorg. Chem.*, **21**, 3444 (1982).
- [73] B. CHIARI, O. PIOVESANA, T. TARANTELLI et P.F. ZANAZZI, *Inorg. Chem.*, **22**, 2781 (1983).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES (A)

- [74] W. H. ARMESTRONG et S. J. LIPPARD, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4632 (1984).
- [75] R. E. NORMAN, R. C. HOLZ, S. MENAGE, C. J. O’CANNOR, J. H. ZHANG et L. QUE, *Inorg. Chem.*, **29**, 4629 (1990).
- [76] S. SANDI-URENA et E. J. PARSONS, *Inorg. Chem.*, **33**, 302 (1994).
- [77] H. ANNETA, K. L’ ANNEERSELVAM, T-F. LIAO, T-H. LU et C-S. CHUN, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 2689 (1999).
- [78] A. A. EMARA, B. A. EL-SAYED et E. A. E.AHMED, *Spectrochimica Acta Part A*, **69**, 757 (2008).
- [79] QI-L. ZHANG, BI-X. ZHU, L. F. LINDOY et G. WIE, *Inorg. Chem. Comm.*, **11**, 678 (2008).
- [80] Z. KHOUBA, *Thèse de doctorat*, Laboratoire de Chimie et d’Electrochimie des Complexes Métalliques, Département de Chimie, Université Mohamed Boudiaf, Oran, (2012).
- [81] M. LAYEK, M. GHOSH, S. SAIN, M. FLECK, P. T. MUTHIAH, S. J. JENNIEFER, J. RIBAS et D. BANDYOPADHYAY, *Journal of Molecular Structure*, **1036**, 422 (2013).
- [82] K. C. EMREGUL et O. ATAKOL, *Mater. Chem. Phys.*, **82**, 188 (2003).
- [83] S. BILGIC et N. KALISKAN, *Appl. Surf. Sci.*, **152**, 107 (1999).
- [84] H. SHOKRY, M. YUASA, I. SEKINE et R. M. ISSA, *Corros. Sci.*, **40**, 2173 (1998).
- [85] M. G. HUSSEINI, S. F. L. MERTENS, M. GORBANI et M. R. ARSHADI, *Mater. Chem. Phys.*, **78**, 800 (2003).
- [86] S. LI, S. CHEN et S. LEI, *Corros. Sci.*, **41**, 1273 (1999).
- [87] G. K. GOMMA et M. N. WAHAN, *Mater. Chem. Phys.*, **39**, 209 (1995).
- [88] A. BANSIWAL, P. ANTHONY, S. P. MATHUR, *Br. Corros. J.*, **35**, 301 (2000).
- [89] Y. K. AGRAWAL, J. D. TALATI, M. D. SHAH, M. N. DESAI et N. K. SHAH, *Corros. Sci.*, **46**, 633 (2004).
- [90] H. ASHASSI-SORKHABI, B. SHASSBANI et D. SEIFZADEH, *Electrochimica Acta.*, **50**, 3446 (2005).
- [91] S. CHITRA, K. PARAMESWARI, C. SIVAKAMI, A. SELVARAJ, *Chem. Eng. Res. Bull.*, **14**, 1 (2010)
- [92] A. K. SINGH et M. A. QURAIISHI, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**, 3222 (2012).
- [93] P. F. SANAULLA, H. B. LOKESH., H. C ANANDA MURTHY et V. BHEEMA RAJU, *J. Appl. Chem.*, **2** (5), 37 (2012).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES (A)

- [94] A. DADGARNEZHAD, I. SHEIKHOAIEAND et F. BAGHAEI, *Anti -Corros. Method M.*, **51**, N°4, 266 (2004).
- [95] S. L. LI, H. Y. MA, S. B. LEI, R. YU, S.H. CHEN et D.X. LIU, *Corrosion*, **54**, 12, (1998).
- [96] T. LANGGER et G. HULMCHEM, *Tetrahedron Lett.* **37**,1381 (1996).
- [97] H. BRUNNER, M. SCHONHERR, M. ZABEL, *Tetrahedron Asym.* **14**, 1115 (2003).
- [98] S. MANJU, *Thèse de doctorat en chimie*, Département de Chimie Appliquée, Faculté des Sciences, Université des Sciences et de la Technologie, Cochin (2010).
- [99] M. M. T. KHAN, S. A. MIZRA, Z. A. SHAIKH, C. SREELATHA, P. PAUL, R. S SHUKLA, D. SRINIVAS, A. P. RAO et S. H. R. ABDI; *Polyhedron*. **11** (14), 1821 (1992).
- [100] M. R. MAURYA, S. J. J. TITINSHI et S. CHAND; *Applied Catalysis A: General*, **228** issue 1-2, 177 (2002).
- [101] M. R. MAURYA, M. KUMAR, J. J. T. SALAM, S. H. ABBO, S. CHAND ; *Catalysis Letters*, **86** issue 1-3, 97 (2003).
- [102] M. R. MAURYA, S. J. J. TITINCHI et S. CHAND ; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **193** issue 1-2, 165 (2003).
- [103] H. H. MONFARED, S. ALAVI et M. SICZEK; *Chinese Journal of Catalysis* **34**, 1456 (2013).
- [104] S. ALAVI, H. H.MONFARED et M. SICZEK; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **377**, 16 (2013).
- [105] T. ALSALIM, J. HADI, O. ALI, H. ABBO et S. TITINCHI., *Chemistry Central Journal* **7**, 3 (2013).
- [106] F. PAUL, *Coord. Chem. Rev.* **203** 269 (2000).
- [107] E. N. JACOBSEN, F. KAKIUCHI, R.G. KONNSLER, J.F. LARROW, et M. TOKUNAGA, *Tetrahedron Lett.* **38**, 773 (1997).
- [108] M. H. WU, E. N. JACOBSEN, *Tetrahedron Lett.* **38**, 693 (1997).
- [109] X. ZHOU, X.Q. YU, J.S. HUANG et C.M. CHE, *Chem. Commun.*, 2377 (1999).
- [110] C. GONZALEZ-ARELLANO, A. CORMA, M. IGLESIAS, F. SANCHEZ, *Adv. Synth. Cat.* **346**, 1758 (2004).
- [111] S. IYER, G. M. KULKARNI et C. RAMESH, *Tetrahedron*, **60**, 2163 (2004).
- [112] R. SOUANE, F. ISEL, F. PERUCH, P.J. LUTZ, C.R. CHIMI, *Comp. Rend. Chim.* **5**, 43 (2002).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES (A)

- [113] T. YAMADA, T. IKENO, Y. OHTSUKA, S. KEZUKA, M. SATO et I. IWAKURA, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **7**, 184 (2006)
- [114] P. RATHELOT, P. VANELLE, M.GASQUET, F.DELMAS, M.P.CROZET et P.TIMON DAVID. *Eur. J. Med .Chem*; **30**(6), 503 (1995).
- [115] M. J. HEARN et M.H.CYNAMON, *J. Antimicro. Chemother*; **53**(2), 185 (2004).
- [116] W. REHMAN, M. K. BALOCH, B. MUHAMMAD, A. BADSHAH et K. M.KHAN. *Chin. Sci. Bull.*, **49**, (2), 119 (2004).
- [117] P. PANNEERSELVAM, R. P. NAIR, G.VIJAYALAKSHMI, E. H. SUBRAMANIAN, S.K.SRID-HAR. *Eur J. Med Chem* ; **40**(2), 225 (2005).
- [118] P. PANNEERSELVAM, R. P. NAIR, G.VIJAYALAKSHMI, E. H. SUBRAMANIAN, S. K. SRID-HAR. *Eur. J. Med Chem*; **40**(2), 225 (2005).
- [119] A. O.DE SOUZA, F. C. S. GALETTI, C. L. SILVA, B. BICALHO, M. M. PARMA et S. F. FONSECA, *Quim Nova*; **30** (7), 1563 (2007).
- [120] L.SHI, H. M. GE, S. H. TAN, H. Q. LI, Y. C. SONG, H. L. ZHU et R. X. TAN, *Eur. J. Med. Chem*, **42**, 558 (2007).
- [121] T. N. OMAR, *Iraqi J. Pharm. Sci.*,**16** (2), 1, (2007).
- [122] M. JESMIN et M. M. A. THAI, *J. Pharm. Sci*, **34**, 20, (2010).
- [123] A. S. MATAR, H.W. TALIB, S.M. MUSTAFA, S.M. MUBARAK, A.M. DAMEN, *Arab J. Chem.* **1**, (2013).
- [124] S. BAHADUR, *J. Ind. Chem. Soc.*, **590** (1976).
- [125] M. M. ROTMISTOV, G. V. VACKLICK, T. V. GORBONOS et A. N. BREDIKINA, *Chem. Abstr.*,**74**, 61926 f (1989).
- [126] M. H. KLINGELE et S. BROOKER, *Coord. Chem. Rev.*, **241**, 119 (2003).
- [127] K. DREBENT, A.BIALOSKA et Z. CIUNIK, *Inorg. Chem. Commun.*, **7**, 224 (2004).
- [128] H. C. ZAHID, M. ASIFA, T. C. SUPURAN, *Met. Based Drugs.*, **8**, 3 (2001).
- [129] M. S. ISLAM, M. A. FAROOQUE, M. A. K. BODRUDDOZA, M.A.MOSADDIK et S. ALAM, *J. Bio. Sci.*, **2**(12), 797 (2002).
- [130] G. G. MOHAMAD, M. M.OMAR et A. M.HINDY, *Turk. J. Chem.*, **30**, 361 (2006).
- [131] P. G. AVAJI, P.S.BADAMI et S.A.PATIL, *J. Saudi. Chem. Soc.*, **10** (2), 319 (2006).
- [132] C. M. SHARABY, *Spectrochim. Acta.*, **66** (A), 1271 (2007).
- [133] H. KHANMOHAMMADI, M. SALHIFARD et M. H ABNOSI, *J. Iran. Chem. Soc.*, **6** (2), 300 (2009).
- [134] M. S. ABDALLAH, M. A. ZAYED et G. G. MOHAMED, *Arab. J. Chem.*, **3**, 103 (2010).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES (A)

- [135] M. A. ASHRAF et K. MAHMOOD, *Inter Confer. Chem. and Chemic. Process*, **10**, Singapore (2011).
- [136] F. KOSEOGLU, E. KILI et D. UYSAL, *Talanta*, **42**, 1875 (1995).
- [137] A. A. FAHMI ET G. R. SAAD, *JKAU : Sci*, **7**, 39 (1995).
- [138] E. S. IBRAHIM, S. A. SALLAM, A. S. ORABI, B. A. EI-SHETARY et A. LENTZ, *Monatshefte fur chemie*, **129**, 159 (1998).
- [139] M. A. AKAY, E. CANEL, E. KILIC et F. KOSEOGLU, *Turk. J. Chem.*, **26**, 37 (2002).
- [140] M. A. KAMYABI, *Journal of Analytical Chemistry*, **64** (11), 1131 (2009).
- [141] H. I. AZIZE, *J. For Pure & Appl. Sci*, **22** (3) (2009).
- [142] S. PANIGRAHI, P. SUNA et P. K. MISRA, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **415**, 349 (2012).
- [143] N. BELHADJ, *Mémoire de Magister*, Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie des Complexes Métalliques, Département de Chimie, Université Mohamed Boudiaf, Oran (2014).
- [144] F. ACHACHE, *Mémoire de Magister*, Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie des Complexes Métalliques, Faculté de Chimie, Université Mohamed Boudiaf, Oran (2014).
- [145] H. BENESI et J. H. HILDEBRAND, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2703 (1949).
- [146] H. WEIL-MALHEIRBE, *J. Biochem*, **40**, 363 (1946).
- [147] M. A. SLIFKIN, *Nature*, **198**, 1301 (1963).
- [148] R. S. MULLIKEN, *Rec. Trav. Chim*, **75**, 485 (1956).
- [149] R. FOSTER et P. HANSON, *Tetrahedron*, **21**, 255 (1965).
- [150] J. G. HEATHCOTE et M. A. SLIFKIN, *Biochem. Biophys. Acta.*, **158**, 167 (1968).
- [151] D. WOBSCHELL et D. A. NORTON, *Archs. Biochem. Biophys.*, **122**, 85 (1967).
- [152] R. BERSOHN et I. ISENBERG, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1640 (1961).
- [153] J. B. JONES, M. BERSOHN et G. C. NEICE, *Nature*, **211**, 309 (1969).
- [154] Y. MATSUNAGA, *Helv. Phys. Acta.*, **36**, 800 (1963).
- [155] F. GUTTMANN et H. KEYZER, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1969 (1967).
- [156] T. UCHIDA, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **40**, 2244 (1967).
- [157] S. KOBINATA et S. NAGAKURA, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3905 (1966).
- [158] R. F. LAKE et H. W. THOMPSON, *Proc.R. Soc.*, A **297**, 440 (1967).
- [159] H. TSUBOMURA, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 40 (1960).
- [160] C. ROMMING, *Acta. Chem. Scand.*, **14**, 2145 (1960).
- [161] O. HASSEL, *Proc. Chem. Soc.*, 250 (1959).
- [162] A. A. H. SAEED et B. H. Y. AL-BANA, *Iraqi. J. chem.*, **17**, 184 (1992).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES (A)

- [163] A. A. H. SAEED, *Iraqi. J. chem.*, **16**, 93 (1991).
- [164] A. A. H. SAEED et A. R. J. AL-AZZAWY, *Spectrosc. Letters*, **25**, 777 (1992).
- [165] A. A. H. SAEED, *Iraqi. J. chem.*, **13**, 173 (1988).
- [166] A. A. H. SAEED, K. A. A. AL-RAZAQ et B. H. KUNNDA, *Iraqi. J. chem.*, **18**, 1(1993).
- [167] T. BENABDALLAH, A. H. AL-TIAR et H. REFFAS, *S. Afr. J. Chem.*, **57**, 28 (2004).
- [168] M. S. SUBHANI , N.K.BHATTI, M.MOHAMMAD et A.Y.KHAN, *Turk. J. Chem.*, **24**, 223 (2000).
- [169] P. MORLAES et G. C. MORLAES, *Cinétique Chimique*, Vuibert (1981).
- [170] K. J. LAIDLER, *Chemical Kinetics*, 2nd edn., McGraw-Hill, London, 19 (1965).
- [171] S. H. HASTINGS, J.L. FRANKLIN, C. SCHILLER et F. A. MATSEN, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2900 (1953).
- [172] H. M. MCCONNELL, J. S. HAM et J. R. PLATT, *J. Chem. Phys.*, **21**, 66 (1953).
- [173] F. A. MATSEN, *J. Chem. Phys.*, **24**, 602 (1956).
- [174] H. KURODA, *Nature*, **201**, 1214 (1964).
- [175] T. SATO, K. SATO et M. ITO, *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, **1**, 66 (1996).
- [176] M. B. BOGACKI et J. SZYMANOWSKI, *J. Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 215 (1990).
- [177] S. GOSZCZYNSKI, J. SZYMANOWSKI et A. BOROWIAK-RESTERNA, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **31**, 333 (1981).
- [178] M. YAMADA, J. M.PERERA, F. GRIESER et G. W. STEVENS, *Anal. Sci.*, **14**, 225 (1998).
- [179] Y. MIYAKE, Y. TAKENOSHITA et M. TERAMOTO, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **16** (3), 203 (1983).
- [180] A. OCIO et M. P. ELIZALDE, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **24**, 861 (2006).
- [181] I. KOMASAWA, T. OTAKE et A. YAMADA, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **13**(2), 130 (1980).
- [182] A. I. ALI, J. A. DAOUD et H. F. ALY, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **67**, 137 (1996).
- [183] F. J. ALGUACIL, A. COBO et M. ALONSO, *Chem. Eng. J.*, **85**, 259 (2002).
- [184] T. SATO, K. SATO et M. ITO, *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, **1**, p. 665-670, 1996.
- [185] M. B. BOGACKI and J. SZYMANOWSKI, *J. Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 215, 1990.
- [186] K. OHASHI, S. NAKATA, M. KAESUME, K. NAKAMURA et K. YAMAMOTO, *Anal. Sci.*, **1**, 16 (1985).
- [187] H. IMURA, H. IKEDA, K. NAKAYAMA et K. OHASHI, *Anal. Sci.*, **9**, 355 (1993).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES (A)

- [188] A. ALMELA, M. HUEBRA, M. P. ELIZALDE and B. MENOYO, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **79**, 299 (2004).
- [189] M. Y. MIRZA, *Talanta*, **25**, 685 (1978).
- [190] A. JYOTHI, G. N. RAO, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 4497 (1988).
- [191] T. SEKINE, K. INABA et T. MORIMOTO, *Anal. Sci.*, **2**, 535 (1986).
- [192] R. M. DIAZ, A. M. FERNANDEZ et J. XIBERTA, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **36**, 273 (1986).
- [193] Y. BABA and K. INOUE, *Hydrometallurgy*, **21**, 203 (1988).
- [194] H. YAMADA, T. NAITO, K. MIWA, H. WADA, *Anal. Sci.*, **15**, 773 (1999).
- [195] H. ISHI et H. EINAGA, *Bunseki Kagaku*, **18**, 230 (1969).
- [196] H. ISHI et H. EINAGA, *Analyst.*, **94**, 1038 (1969).
- [197] J. AGGET et R.A. RICHARDSON, *Anal. Chim. Acta*, **50**, 269 (1970).
- [198] J. AGGET et R.A. RICHARDSON, *Anal. Chim. Acta*, **51**, 528 (1970).
- [199] J. AGGET et R.A. RICHARDSON, *Analyst*, **105**, 1118 (1980).
- [200] J. AGGET, A.W. KHOO et R.A. RICHARDSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1867 (1981).
- [201] I. STRONSKY et M. REKAS, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **14**, 29 (1973).
- [202] C. R. PANDA, V. CHAKRAVORTTY et C.K. DASH, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **108**, 65 (1987).
- [203] M. REKAS, I. STRONSKY et A. ZIELINSKI, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **249**, 145 (1972).
- [204] C. R. PANDA, V. CHAKRAVORTTY et K. C. DASH, *Indian J. Chem. Sect. A*, **24** (9), 80 (1985).
- [205] S. ABE, K. FUJI et T. SONE, *Anal. Chim. Acta*, **293**, 325 (1994).
- [206] S. ABE, J. MOCHIZUKI et T. SONE, *Anal. Chim. Acta*, **319**, 387 (1996).
- [207] Z. CIMMERMAN, N. GALIC et B. BOSNER, *Anal. Chim. Acta*, **343**, 145 (1997).
- [208] D. BARKAT, *Thèse de Doctorat d'état*, Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie des Complexes Métalliques, Département de Chimie, Université Mohamed Boudiaf, Oran, (2001).
- [209] S. G. GALIBRAITH, P. G. PLIEGER et P. A. TASKER, *Chem. Commun.*, **22**, 2662 (2002).
- [210] R. A. COXALL, L. F. LINDOY, H. A. MILLER, A. PARKIN, S. PARSONS, P. A. TASKER et D. J. WHITE, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1**, 55 (2003).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES (A)

- [211] N. AKKUS, J. C. CAMPBELL, J. DAVIDSON, D. K. HENDERSON, H. A. MILLER, A. PARKIN, S. PARSONS, P. G. PLIEGER, R. M. SWART, P. A. TASKER et L. C. West, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **10**, 1932 (2003).
- [212] B. ZIYADANOGULLARI, D. CEVIZICI, H. TEMEL et R. ZIYADANOGULLARI, *J. Hazard. Mater.*, **150**, 285 (2007).
- [213] Z. SHIRI-YEKTA et M. R. YAFTIAN, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **29**, 11 (2010).
- [214] W. AL ZOUBI, F. KANDIL et M. K. CHEBANI, *Organic Chem. Current Res.*, **1**, 1 (2012).
- [215] M. HADJ YUCEF, *Thèse de Doctorat en Sciences*, Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie des Complexes Métalliques, faculté de Chimie, Université Mohamed Boudiaf, Oran, (2014).
- [216] M. HADJ YUCEF, D. BARKAT et T. BENABDALLAH, *J. Saudi Chem. Soc.*, **10**, 15 (2006).
- [217] M. HADJ YUCEF, T. BENABDALLAH, H. ILIKTI, H. REFFAS, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **26**, 534 (2008).
- [218] M. HADJ YUCEF, T. BENABDALLAH, H. REFFAS, *Tenside Surf.Det.*, **51**, 166 (2014).
- [219] Y. BOUKRAA, D.BARKAT, T. BENABDALLAH, A. TAYEB et M.KAMECHE, *Phys. Chem.Liq.*, **44**, 673 (2006).
- [220] Y. BOUKRAA, A. TAYEB, T. BENABDALLAH et M. KAMECHE, *Phys. Chem. Liq.*, **47**, 133 (2009).
- [221] Y. BOUKRAA et T. BENABDALLAH, *J. Coord. Chem.*, **64**, 832 (2011).
- [222] K. H. CHJO, B. G. JEONG, J. H. KIM, S. JEON, C. P. RYM et Y. K. CHOI, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **18** (8), 850 (1997).
- [223] L.W.M.F.FABIAN, L.ANTONOV, D.NEDELTCHEVA ET F.S.KAMMOUNAH, *J.Chem.Soc., Perkin Trans.*, **2**, 1173 (2000).
- [224] A. A. H. SAEED, A. A. K. MAHMOUD et H. A. SAED, *Can. J. Spectrosc.*, **33**, 89 (1988).
- [225] R. S. SELMAN, A. PETRO, H. SWEATMEN et J. LINDON, *Spectrosc.*, **39**, 1 (1994).
- [226] F. S. KAMMOUNAH ET R.S.SELMAN, *Spectrosc.Lett.*, **29**, 659 (1996).
- [227] F. KARIPCIN et E. KABALCILAR, *Acta Chim. Solv.* **54**, 242 (2007)
- [228] A. Z. EL-SONBATI ET A.A.EL-BINDARY, *Polish. J. Chem.*, **74**, 621 (2000).
- [229] N. RAMAN, Y.PITCHAIKANIRAJA et A.KULANDAISAMY, *Porc. Indian. Acad. Sci. (Chem.Sci)*, **113**, 183 (2001).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES (A)

- [230] T. BENABDALLAH, *Thèse de doctorat en sciences*, Université d'Aix Marseille (II) France (1987).
- [231] B. MACIAS, M. V. VILLA, I. RUBIO, A. CASTINEIRAS et J. BORRAS, *J. Inorganic Biochem.*, **84**,163 (2001).
- [232] S. CHANDRA, S. RAIZADA et S. AGARWAL, *Inter. J. Chem. Pharm. Sci.*, 4 (3), (2013).
- [233] V. K. SHARMA et S. SRIVASTAVA, *Turk. J. Chem.*, 30, 755 (2006).
- [234] R. ANDO, S. MORI, M. HAYASHI, T. YAGYU et M. MAEDA, *Inorg. Chim. Acta.*, **357**, 1177 (2004).
- [235] M. T. RAISANEN, M. KLINGA, M. LESKELA, M. NIEGER et T. REPO, *J. Coord Chem.* **63**(24), 4280 (2010).
- [236] W. J. GEARY, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).
- [237] K. M. LONG et D.H.BUSCH, *J. Coord. Chem.*, **4**, 113 (1974).
- [238] W. MAZUREK, K. J. BERRY, K. SMURRAY, M. J. O'CONNOR, M. R. SNOW et A. G. WEDD, *Inorg. Chem.*, **21**, 3071 (1982).
- [239] R. FERREIRA, M. SILVA, C. FREIRE, B. DE CASTRO et J. L. FIGUEIREDO, *Microp. Mesop. Mater.* **38**, 391 (2000).
- [240] H. F. ABDELHALIM, M. M. OMAR, G. G. MOHAMED et M. A. SAYED, *Europ. J. Chem.*, **2**(2), 178 (2011).
- [241] L. A. SAGHATFOROUSH, A. AMINKHANI et F. CHALABIAN, *Trans. Met Chem.*, **34**, 899 (2009).
- [242] S. M.ABDALLAH, M. A. ZAYED et G. G. MOHAMED, *Arab. J. Chem.*, **3**, 103 (2010).
- [243] S. A. SALLAM, *Trans. Met. Chem.* **31**, 46 (2006).
- [244] K. C. RAJU et P. K. RADHAKRISHNAN, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33**(1), 23 (2003).
- [245] N. T. MADHU et P. K. RADHAKRISHNAN, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31**(9), 1663 (2001).
- [246] RAJ K. DUBEY, UMA K. DUBEY et SHARAD K. MISHRA, *J. Coord Chem.* **64** (13), 2292 (2011).
- [247] P. K. DHARA , S. PRAMANIK , T. H. LU et P. CHATTOPADHYAY, *J. Coord Chem.* **58** (11), 2292 (2011).

TABLE DES ILLUSTRATIONS

TABLE DES ILLUSTRATIONS

LISTE DES FIGURES

Figure A.1 : Synthèse des bases de <i>Schiff</i>	5
Figure A.2 : Quelques exemples de bases de <i>Schiff</i> évoquées dans la littérature.....	6
Figure A.3 : Synthèse des premiers complexes dérivés de base de <i>Schiff</i> du type <i>Salen</i>	7
Figure A.4 : Premières bases de <i>Schiff</i> tétradentées évoquées dans la littérature	8
Figure A.5 : Autres exemples de bases de <i>Schiff</i> tétradentées évoquées dans la littérature.....	8
Figure A.6 : Exemples de complexes issus de bases de <i>Schiff</i> polyaminées.....	9
Figure A.7 : Bases de <i>Schiff</i> pentadentées conduisant à des complexes à pont μ -alkoxo	10
Figure A.8 : Complexes binucléaires dérivés de bases de <i>Schiff</i> pentadentées à pont μ -phénoxo	10
Figure A.9 : Complexes binucléaires de cuivre(II) à pont interne μ -alkoxo et externe halo et hydroxo	11
Figure A.10 : Complexes binucléaires de cuivre(II) et de nickel(II) renfermant des ponts pyrazole et acétate externes.....	12
Figure A.11 : Structure de la <i>N, N'</i> - (2-hydroxypropane-1,3-diyl)bis(acétylacétonimine)	13
Figure A.12 : Bases de <i>Schiff</i> polydentées étudiées par <i>Z. Khouba</i>	13
Figure A.13 : Bases de <i>Schiff</i> dérivées de l'aldéhyde benzoïque, inhibitrices de corrosion de l'acier doux.....	14
Figure A.14 : Bases de <i>Schiff</i> anticorrosives, dérivées de l'acide sulfanilique.....	15
Figure A.15 : Bases de <i>Schiff</i> dérivées de l'isatine inhibitrices de corrosion des aciers mous.....	16
Figure A.16 : Bases de <i>Schiff</i> tétradentées de type <i>H₂Salen</i> inhibitrices de corrosion de l'alliage d'aluminium <i>AA6063</i>	16
Figure A.17 : Base de <i>Schiff</i> dérivée du 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde inhibitrice de corrosion de l'acier carboné.....	16
Figure A.18 : Base de <i>Schiff</i> tétradentée inhibitrice de corrosion du cuivre en milieu acide.....	17
Figure A.19 : Structure et activité catalytique du catalyseur de <i>Jacobsen</i> (a) structure du catalyseur de <i>Jacobsen</i> ; (b) réaction d'époxidation des <i>cis</i> -oléfines.....	17
Figure A.20 : Bases de <i>Schiff</i> asymétriques utilisées dans la préparation des complexes d'oxovanadium(IV) catalyseurs des réactions d'oxydation de la benzoïne.....	19

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure A.21 : Bases de <i>Schiff</i> binaphthyles utilisées dans la réaction d'addition de <i>Michael</i>	20
Figure A.22 : Complexes de fer(III) et de cobalt(II) issues de bases de <i>Schiff</i> à noyau pyridinique	21
Figure A.23 : Catalyseurs de type 3-oxobutylidénaminato cobalt(II) utilisés par <i>T. Yamada</i>	21
Figure A.24 : Base de <i>Schiff</i> à effet antimalarial.....	22
Figure A.25 : Base de <i>Schiff</i> à vertu antituberculeuse dérivée de l'isoniazide.....	22
Figure A.26 : Base de <i>Schiff</i> de type N-(salicylidène)-2-hydroxyaniline à effet inhibiteur sur les champignons phytopathogènes.....	23
Figure A.27 : Bases de <i>Schiff</i> issues de l'aldéhyde salicylique et de ses dérivés, explorées par Panneerselvam et coll.	23
Figure A.28 : Bases de <i>Schiff</i> testées vis-à-vis de <i>Candida albicans</i> et <i>Aspergillus Niger</i>	23
Figure A.29 : N-salicylidène-2-hydroxyaniline explorée par <i>Souza</i> et coll.....	24
Figure A.30 : Base de <i>Schiff</i> dotée de propriétés antituberculeuses.....	24
Figure A.31 : Bases de <i>Schiff</i> à effet anti-inflammatoire explorées par <i>T. Omar</i> et coll..	24
Figure A.32 : Bases de <i>Schiff</i> dotées de propriétés anti-cancéreuses.....	25
Figure A.33 : Bases de <i>Schiff</i> dérivées de la 3,3'-diamino-dipropylamine explorées par <i>A. S. Matar</i>	25
Figure A.34 : Bases de <i>Schiff</i> incorporant un hydroxyle phénolique, dotées de vertus antimicrobiennes	26
Figure A.35 : Bases de <i>Schiff</i> dérivées de la pyridine substituée à effet antimicrobien...	26
Figure A.36 : Bases de <i>Schiff</i> à vertu antimicrobienne et antitumorale, élaborées par <i>G. G. Mohamed</i> et coll.	27
Figure A.37 : Ligands à la base des complexes de nickel(II) à effet antimicrobien.....	27
Figure A.38 : Base de <i>Schiff</i> et complexes élaborés par <i>C. M. Sharaby</i>	28
Figure A.39 : Bases de <i>Schiff</i> étudiées par <i>H. K. Mohammadi</i>	28
Figure A.40 : Base de <i>Schiff</i> étudiée par <i>M. S. Abdallah</i> et coll et ayant conduit à une série de complexes bioactifs.....	29
Figure A.41 : Bases de <i>Schiff</i> élaborées par <i>M. A. Ashraf</i> et coll., ayant révélé ainsi que leurs complexes métalliques, une activité antimicrobienne importante.....	29
Figure A.42 : Bases de <i>Schiff</i> étudiées par <i>F. Koseglu</i> et coll.....	30

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure A.43 : 2-furfuralbenzène-sulphonyl-hydrazone et 2-thiophénealdéhydebzène-sulphonyl-hydrazone étudiées par <i>A. A. Fahmi</i> et coll.....	31
Figure A.44 : Bases de <i>Schiff</i> utilisées par <i>E. S. Ibrahim</i> et coll.....	31
Figure A.45 : Bases de <i>Schiff</i> issues de l'aniline différemment substituée	32
Figure A.46 : Bases de <i>Schiff</i> élaborées par <i>M. A. Kamyabi</i> et coll.....	32
Figure A.47 : Bases de <i>Schiff</i> dérivées d'aminopyridines.....	32
Figure A.48 : Bases de <i>Schiff</i> étudiées par <i>S. Panigrahi</i> et coll.....	33
Figure A.49 : Bases de <i>Schiff</i> extractantes utilisées par <i>H. Ishii</i> et coll.....	39
Figure A.50 : Bases de <i>Schiff</i> utilisées dans l'extraction de Th(IV).....	40
Figure A.51 : Bases de <i>Schiff</i> macrocycliques et acycliques utilisées par <i>T. Sone</i>	40
Figure A.52 : Bases de <i>Schiff</i> issues des aminopyridines.....	41
Figure A.53 : Anilinesalicylidènes substituées élaborées dans notre laboratoire.....	41
Figure A.54 : Bases de <i>Schiff</i> étudiées par <i>M. Hadj Youcef</i>	43
Figure A.55 : Structures des quatre bases de <i>Schiff</i> élaborées.....	48
Figure A.56 : Equilibre céto-énolique dans les anilinesalicylidènes.....	55
Figure A.57 : Equilibre tautomère dans les bases de <i>Schiff</i> dérivées du 2-hydroxy-naphthalaldéhyde.....	55
Figure A.58 : Spectres électroniques de la <i>N,N'</i> -bis(salicylidèneamino)éthane dans différents solvants	57
Figure A.59 : Spectres électroniques de la <i>N,N'</i> -bis(salicylidèneaminoéthyl)amine dans différents solvants.....	58
Figure A.60 : Spectres électroniques de la <i>N,N'</i> -bis(2-hydroxy-1-naphthalidèneamino-éthyl)amine dans différents solvants	58
Figure A.61 : Effet du <i>pH</i> sur l'équilibre céto-énolique de la <i>N,N'</i> -bis(salicylidène-amino)éthane dans l'éthanol.....	59
Figure A.62 : Effet du <i>pH</i> sur l'équilibre céto-énolique de la <i>N,N'</i> -bis(salicylidène-aminoéthyl)amine dans l'éthanol.....	60
Figure A.63 : Effet du <i>pH</i> sur l'équilibre céto-énolique de la <i>N,N'</i> -bis (2-hydroxy-1-naphthalidèneaminoéthyl)amine dans l'éthanol.....	60
Figure A.64 : Digramme d'énergie du cuivre(II) dans un champ octaédrique fortement distordu (élongation).....	66
Figure A.65 : Structures proposées aux différents complexes solides de nickel(II) et cuivre(II).....	73

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure A.66 : Variation de $([A_0]/A)$ en fonction de $(1/[D_0])$, lors des réactions de complexation des quatre bases de <i>Schiff</i> avec Cu(II), dans le méthanol à $28 \pm 2^\circ\text{C}$. Equation de <i>Benesi-Hildebrand</i>	76
Figure A.67 : Variation de la quantité y en fonction du temps, dans les réactions de complexation de L_2 , L_3 et L_4 avec Cu(II), dans le méthanol à 28°C	77

LISTE DES TABLEAUX

Tableau A.1 : Caractéristiques physico-chimiques des quatre bases de <i>Schiff</i> élaborées	47
Tableau A.2 : Caractéristiques physiques et modes de purification des complexes élaborés.....	49
Tableau A.3 : Analyse élémentaire des quatre bases de <i>Schiff</i> élaborées.....	52
Tableau A.4 : Analyses spectroscopiques des quatre bases de <i>Schiff</i> élaborées.....	53
Tableau A.5 : Quantités relatives des deux formes tautomères, dans différents solvants (I_c/I_e).....	57
Tableau A.6 : Analyse élémentaire des complexes de nickel(II).....	61
Tableau A.7 : Analyse élémentaire des complexes de cuivre(II).....	62
Tableau A.8 : Analyse élémentaire des complexes de fer(III).....	62
Tableau A.9 : Caractéristiques spectroscopiques des complexes de nickel(II).....	65
Tableau A.10 : Caractéristiques spectroscopiques des complexes de cuivre(II).....	68
Tableau A.11 : Caractéristiques spectroscopiques des complexes de fer(III).....	69
Tableau A.12 : Analyse thermogravimétriques des différents complexes du nickel(II)..	71
Tableau A.13 : Analyse thermogravimétriques des différents complexes du cuivre(II)..	72
Tableau A.14 : Longueurs d'onde, constantes d'équilibre, coefficients d'extinction molaire, énergies d'absorption et variations des enthalpies libres des réactions de complexation des quatre bases de <i>Schiff</i> avec Cu(II), dans le méthanol à $28 \pm 2^\circ\text{C}$	75
Tableau A.15 : Constantes de vitesse des réactions de complexation directes et inverses de L_2 , L_3 et L_4 avec Cu(II), à $28 \pm 2^\circ\text{C}$ dans le méthanol.....	78
Tableau A.16 : Longueurs d'onde (nm) des différentes bases de <i>Schiff</i> , de l'iode et de leurs complexes dans le méthanol.....	79
Tableau A.17 : Potentiels d'ionisation des différentes bases de <i>Schiff</i>	79

ANNEXES A

ANNEXES A.1
RMN-¹H DES QUATRE
BASES DE SCHIFF ELABORÉES

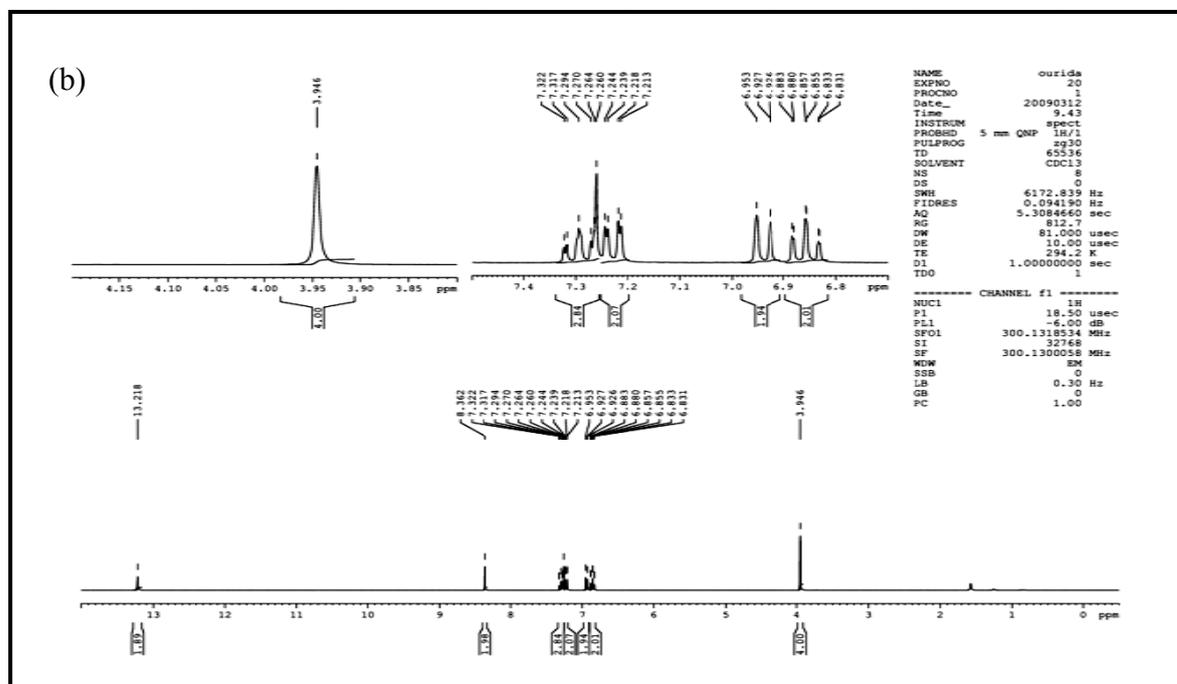
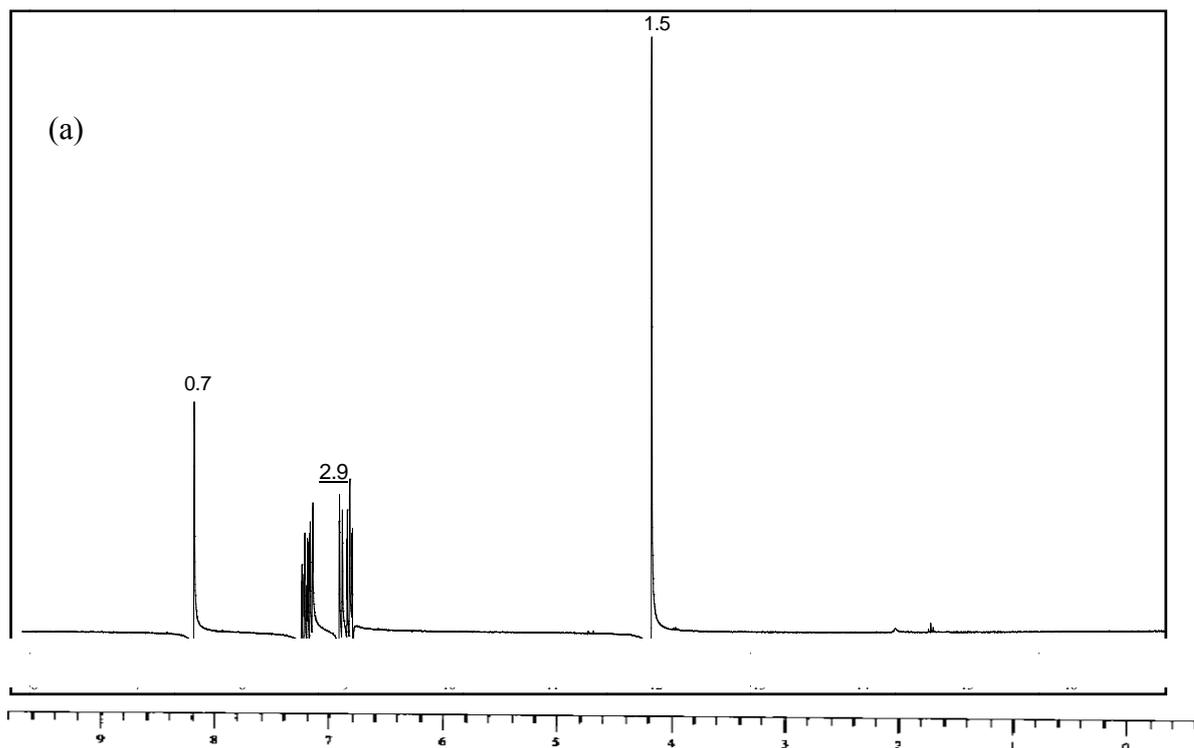


Figure A.1 : RMN-¹H de la N,N'-bis(salicylidèneamino)éthane (L₁)

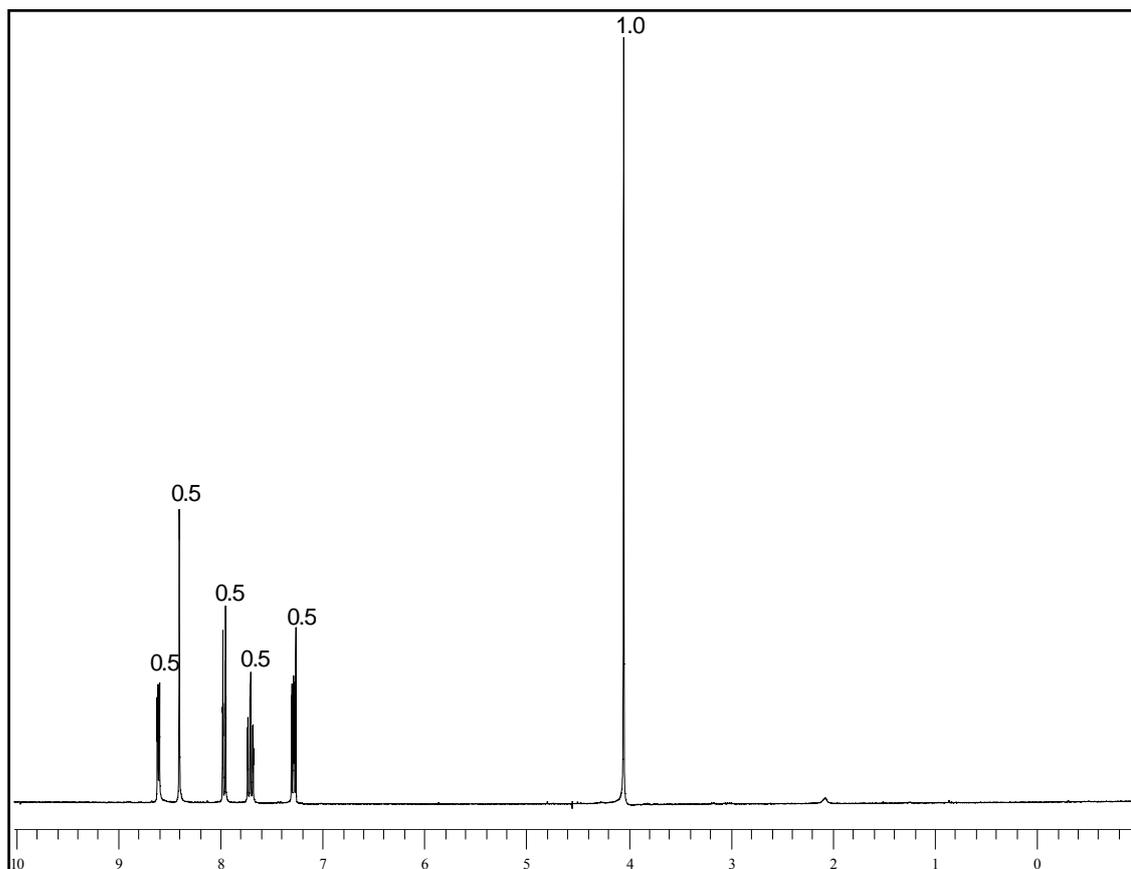


Figure A.2 : RMN- ^1H de la N,N' -bis(2-pyridylmethylideneamino)éthane (L_2)

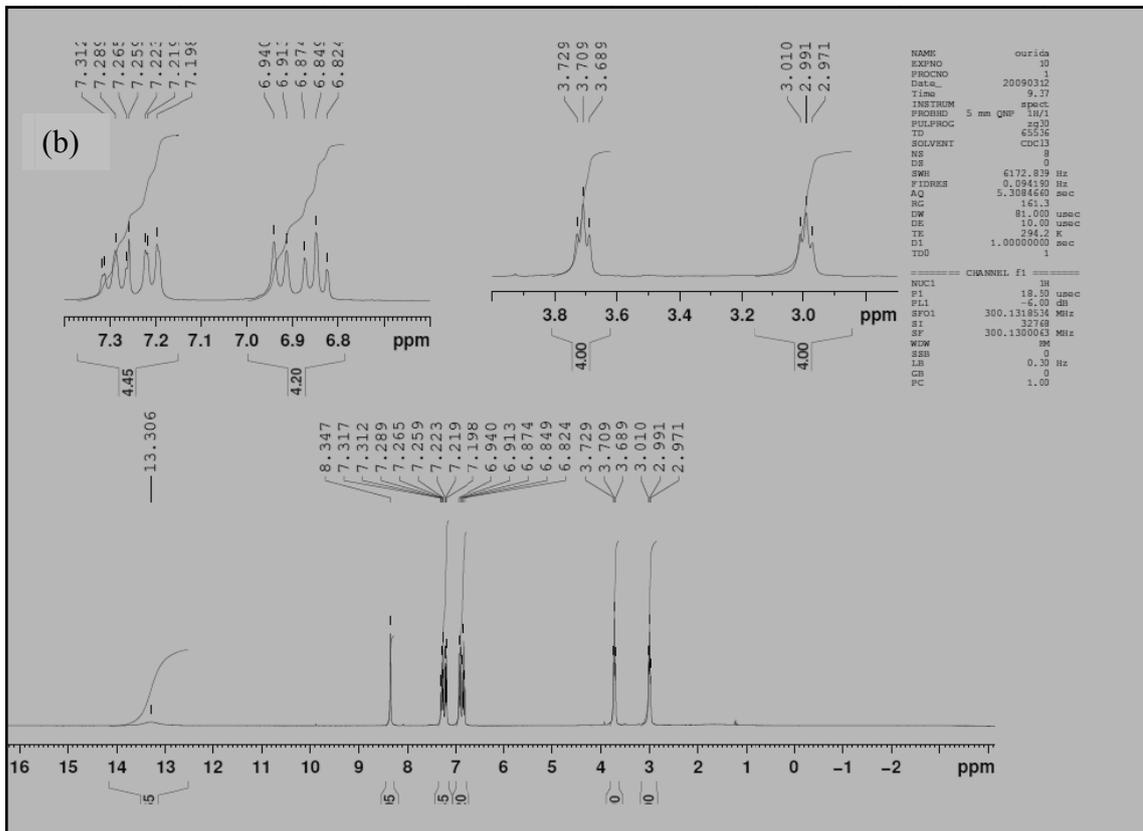
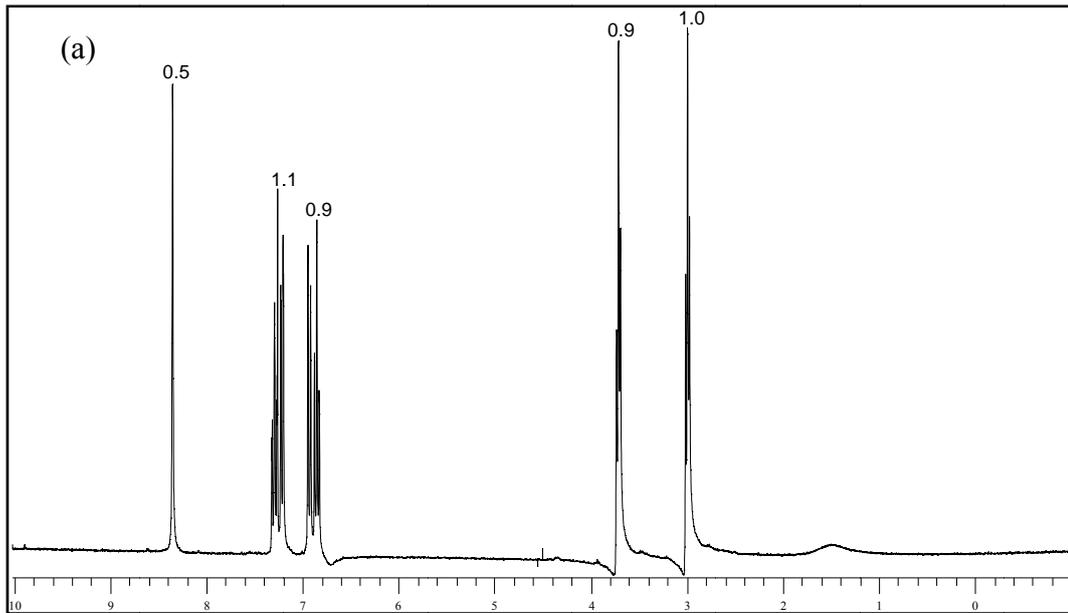


Figure A.3 : RMN-¹H de la N,N'-bis(salicylidèneaminoéthyl)amine (L₃)

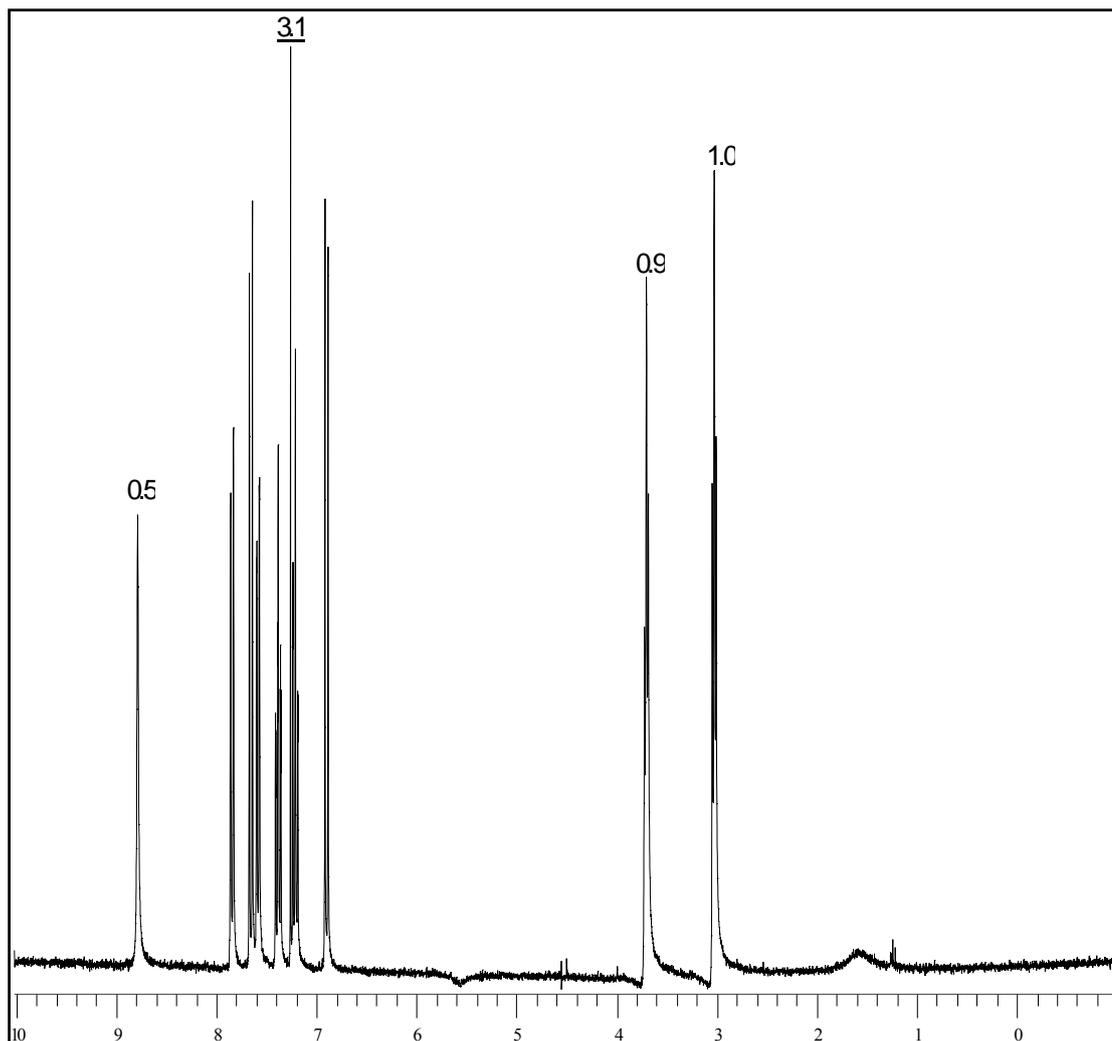


Figure A.4 : RMN- ^1H de la N,N' -bis(2-hydroxy-1-naphthalidèneaminoéthyl)amine (L_4)

ANNEXES A.2
SPECTRES IR DES QUATRE
BASES DE SCHIFF ÉLABORÉES

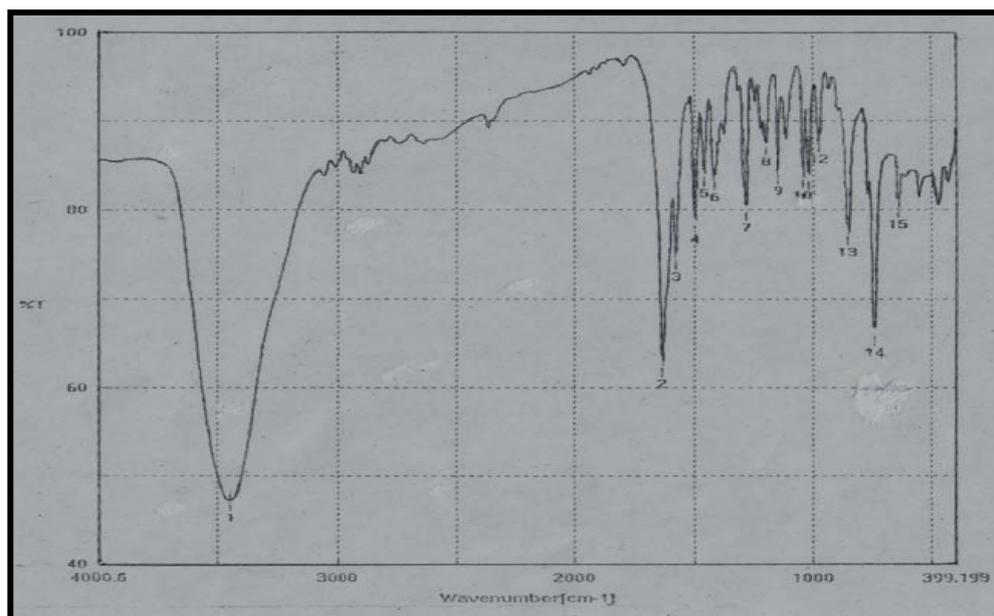


Figure A.5 : IR de la *N,N'*-bis(salicylidèneamino)éthane (L_1)

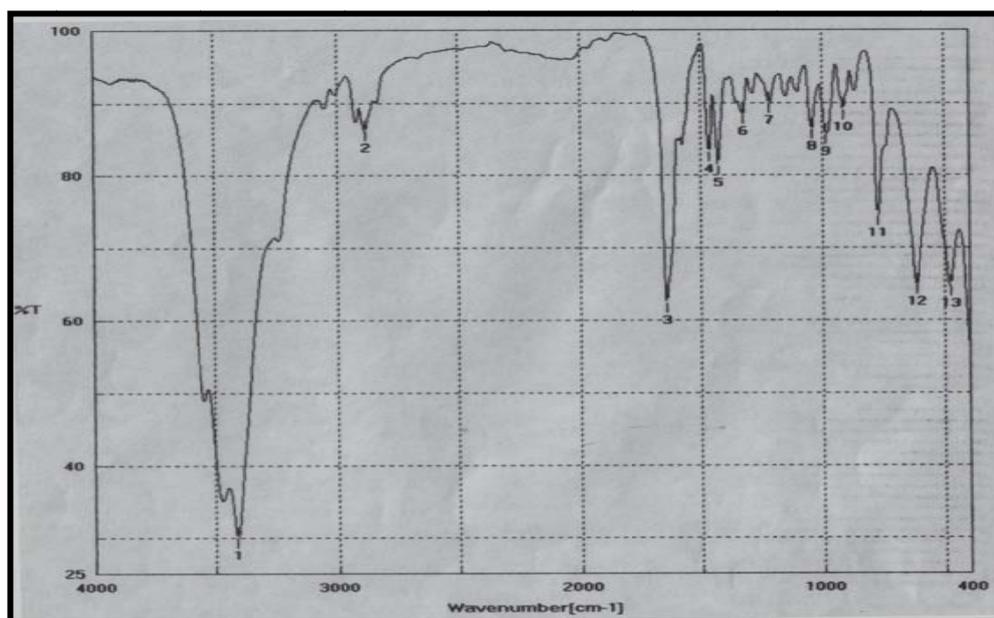


Figure A.6 : IR de la *N,N'*-bis(2-pyridylméthylidèneamino)éthane (L_2)

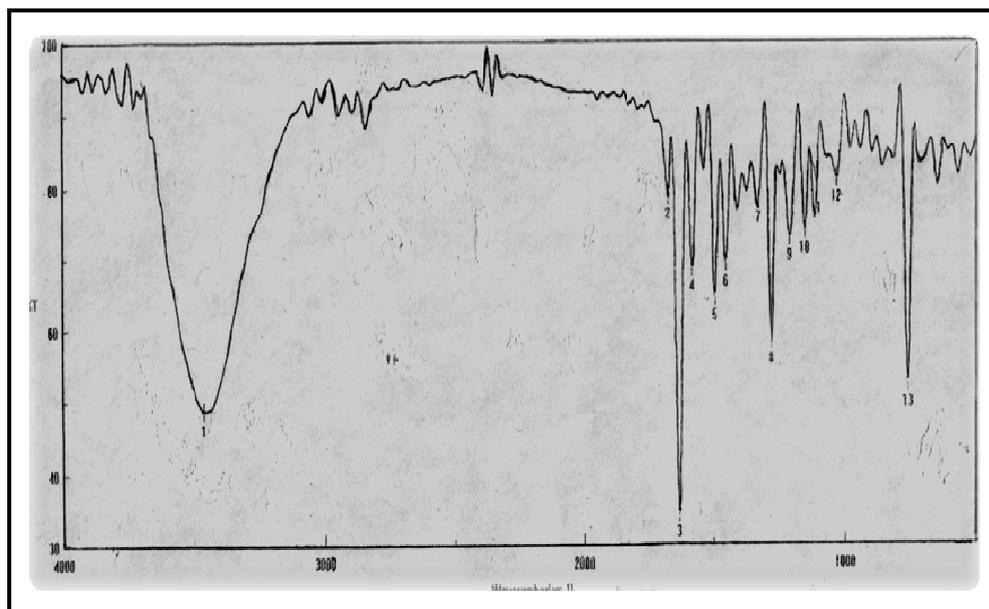


Figure A.7 : IR de la *N,N'*-bis(salicylidèneaminoéthyl)amine (*L*₃)

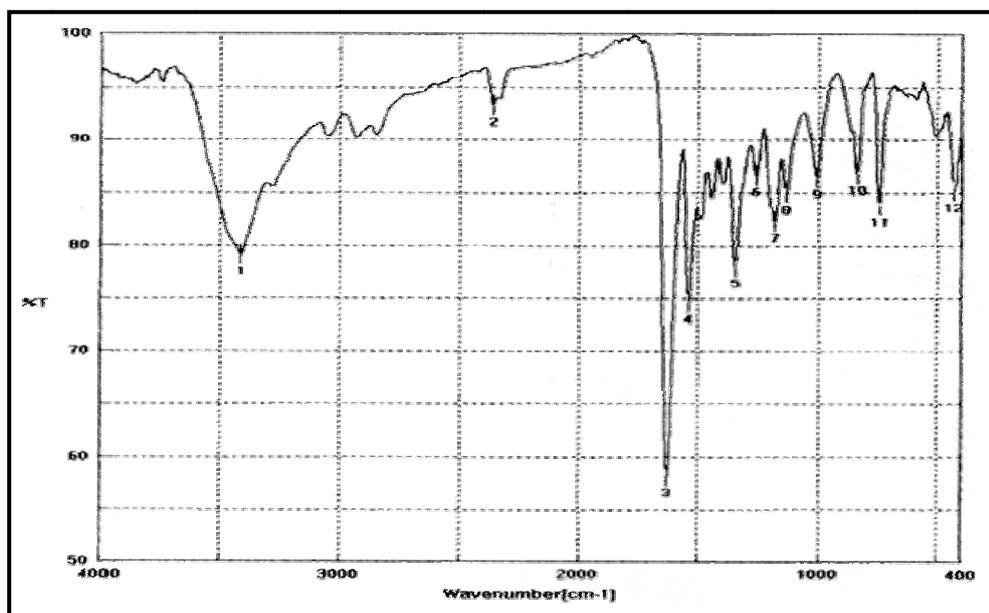


Figure A.8 : IR de la *N,N'*-bis(2-hydroxy-1-naphthalidèneaminoéthyl)amine (*L*₄)

ANNEXES A.3

***SPECTRES IR DES DIFFÉRENTS COMPLEXES DE
NICKEL(II) CUIVRE(II) ET FER(III) ISOLÉS A
L'ÉTAT SOLIDE***

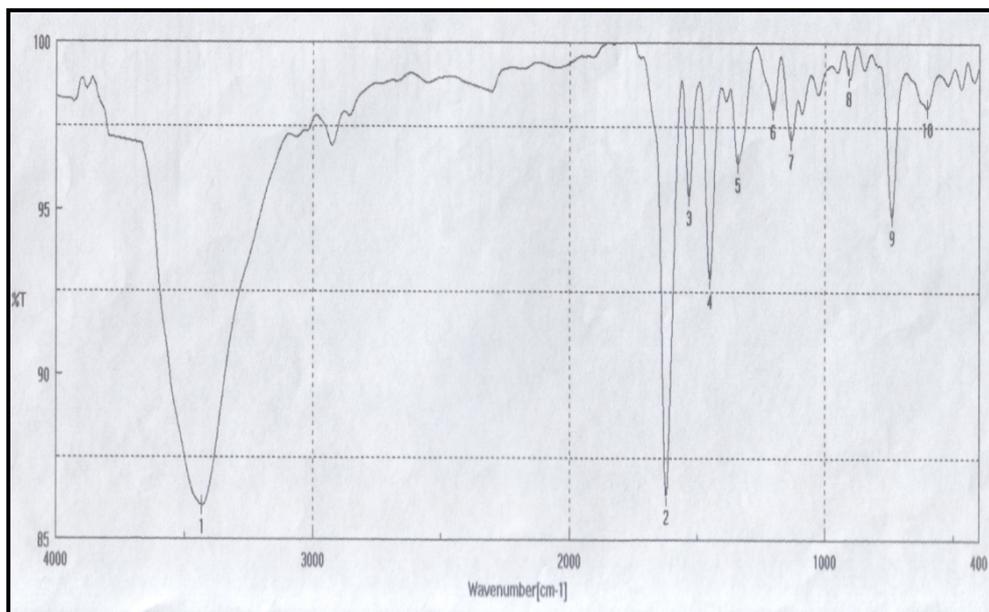


Figure A.9 : IR du complexe L_1 -Ni(II)

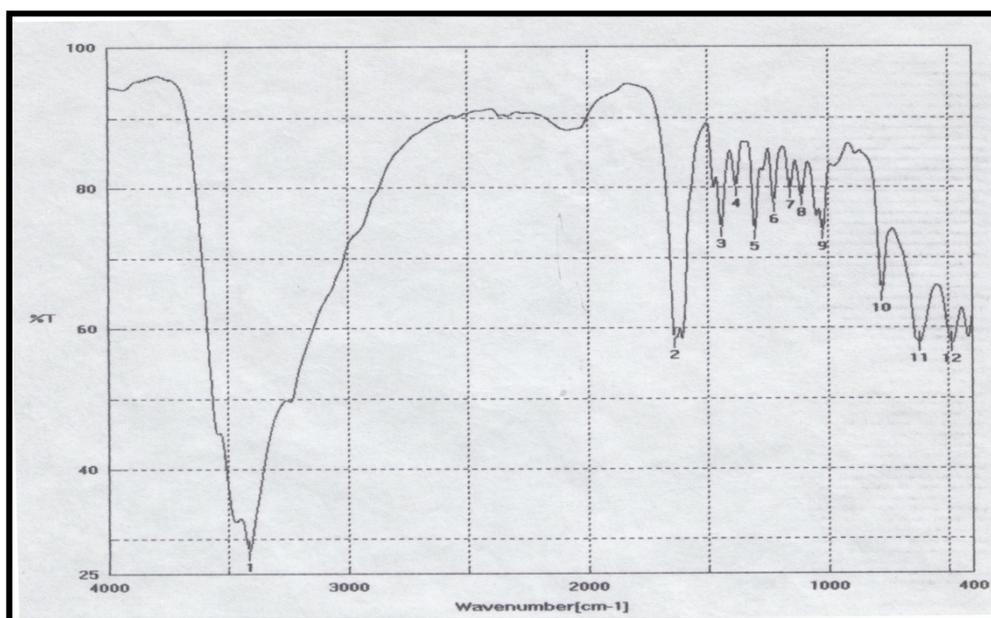


Figure A.10 : IR du complexe L_2 -Ni(II)

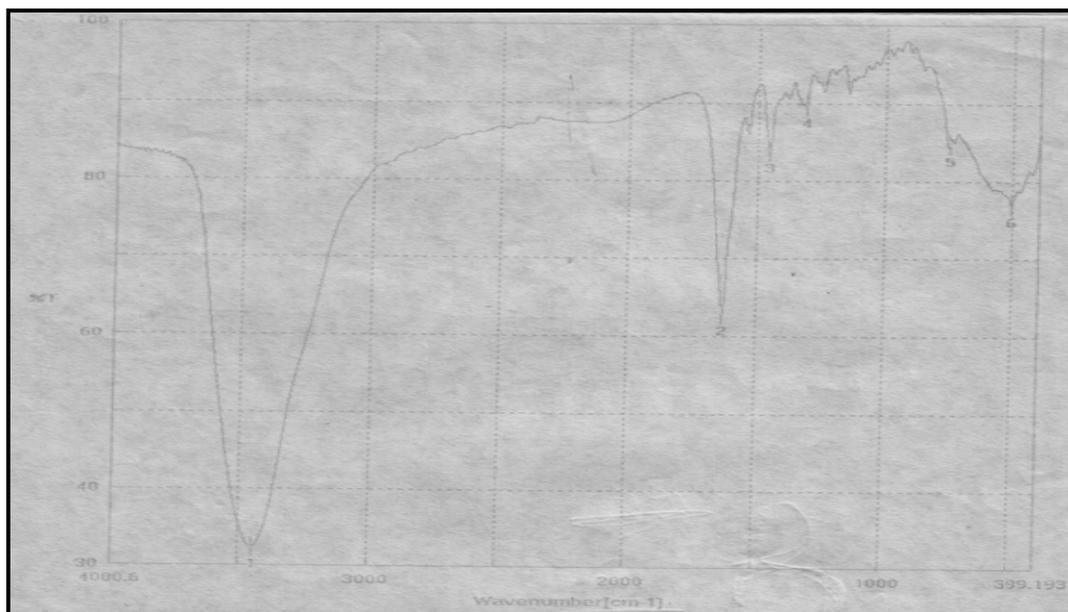


Figure A.11 : IR du complexe L_3 -Ni(II)

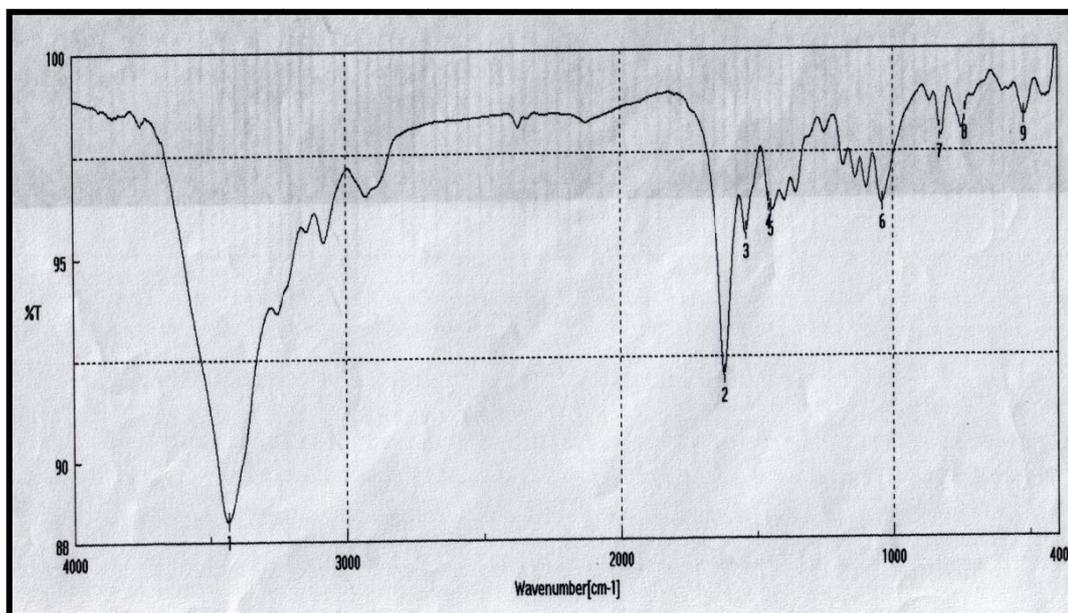


Figure A.12 : IR du complexe L_4 -Ni(II)

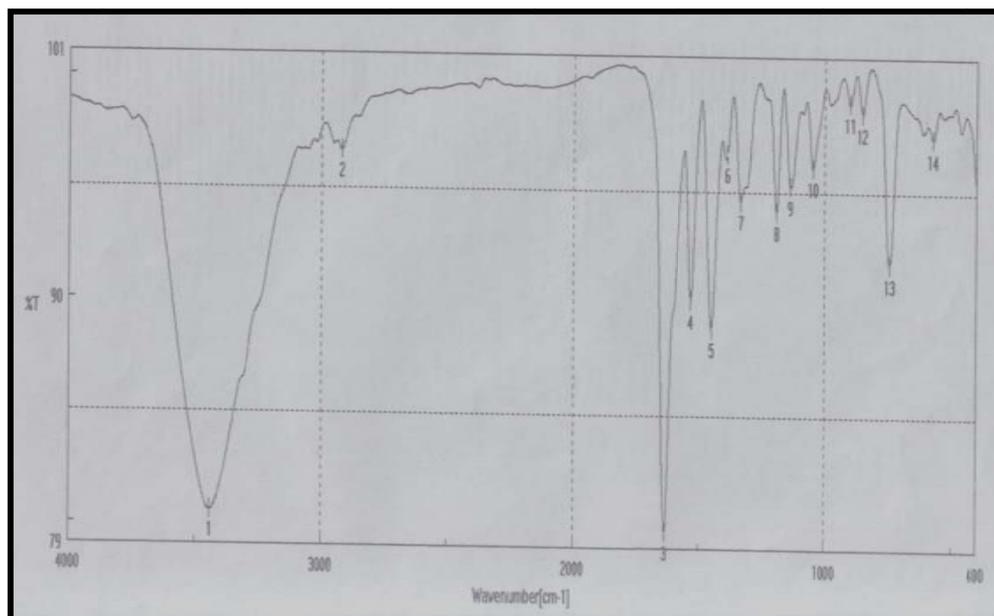


Figure A.13 : IR du complexe L₁-Cu(II)

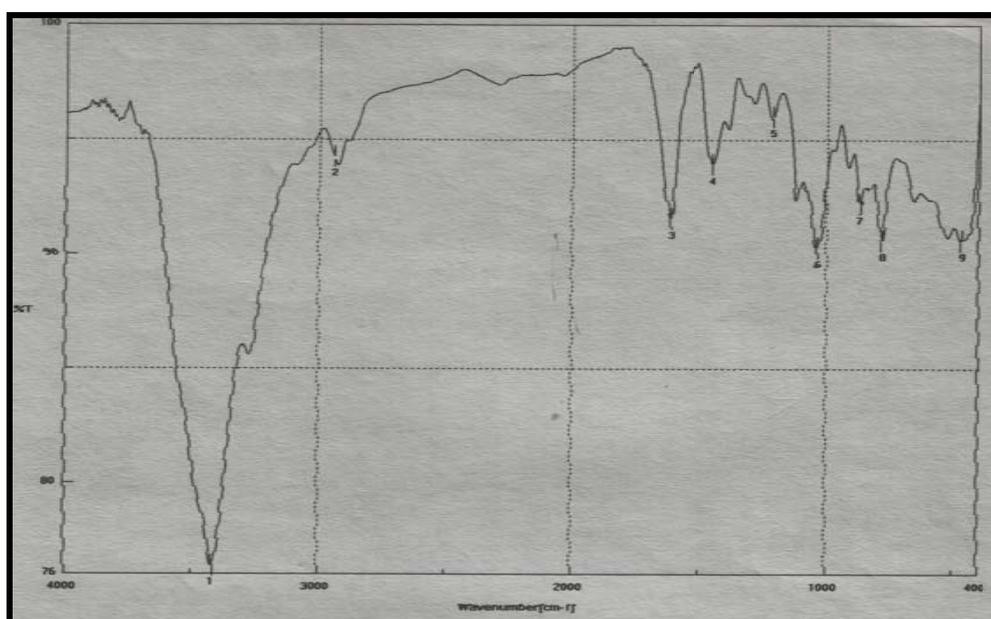


Figure A.14 : IR du complexe L₂-Cu(II)

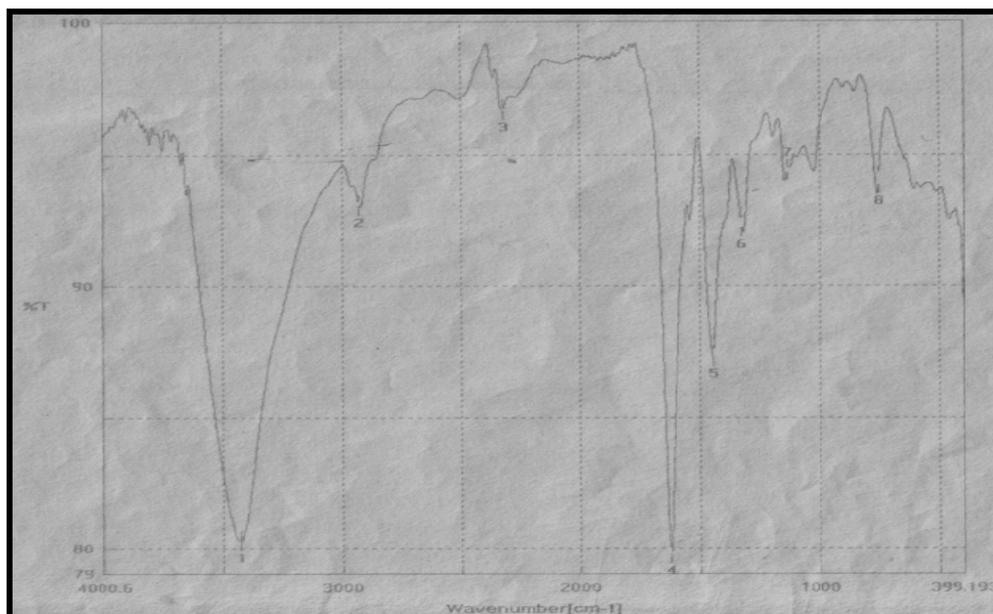


Figure 15 : IR du complexe $L_3\text{-Cu(II)}$

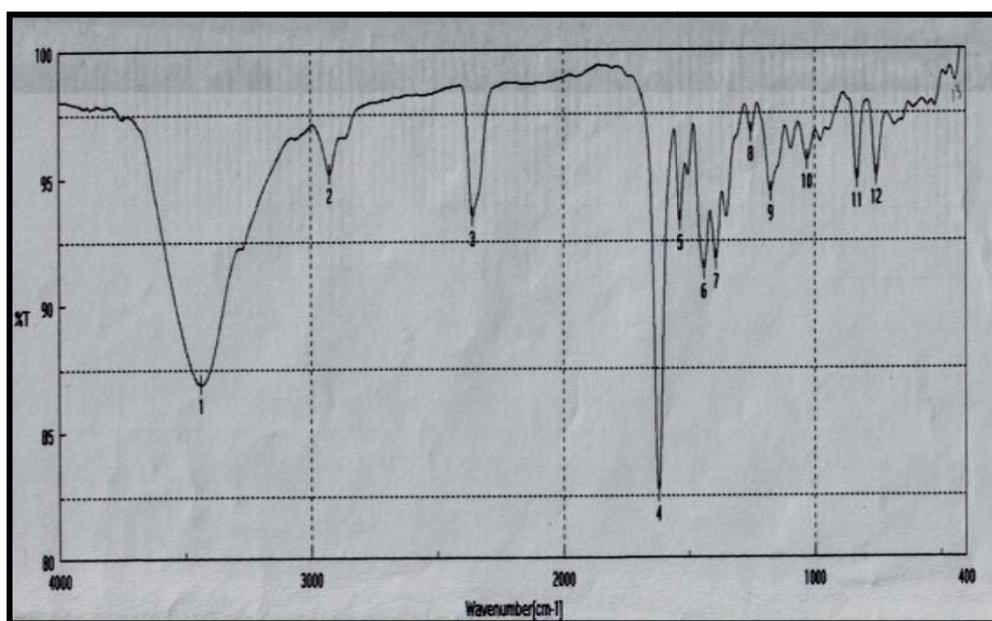


Figure A.16 : IR du complexe $L_4\text{-Cu(II)}$

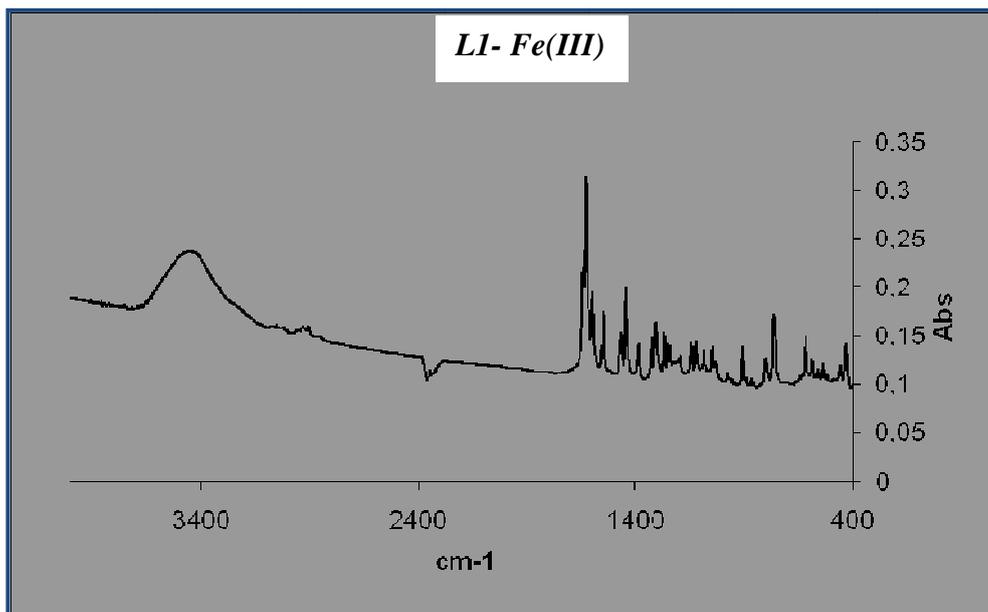


Figure A.17 : IR du complexe L₁-Fe(III)

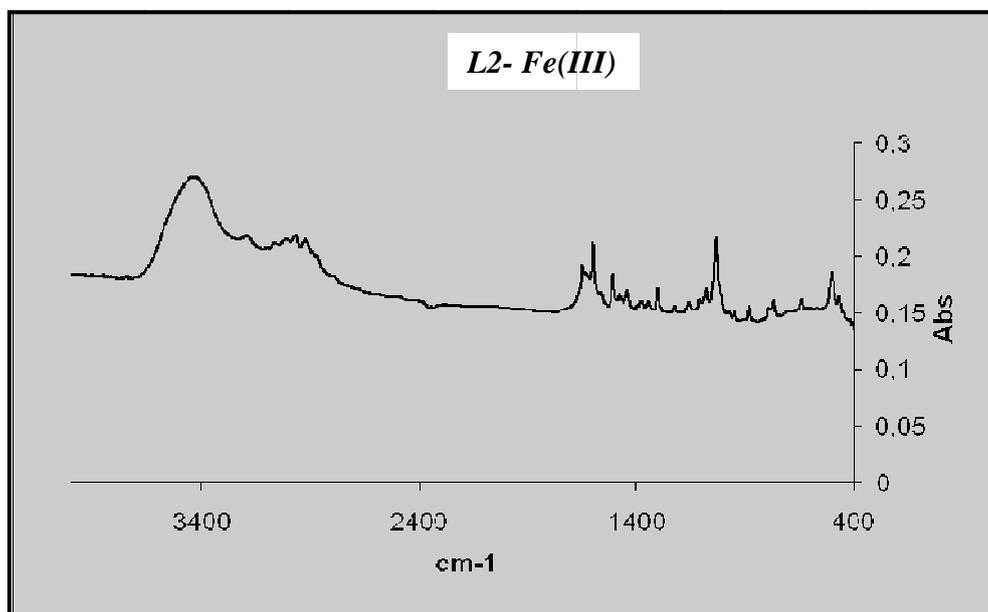


Figure A.18 : IR du complexe L₂-Fe(III)

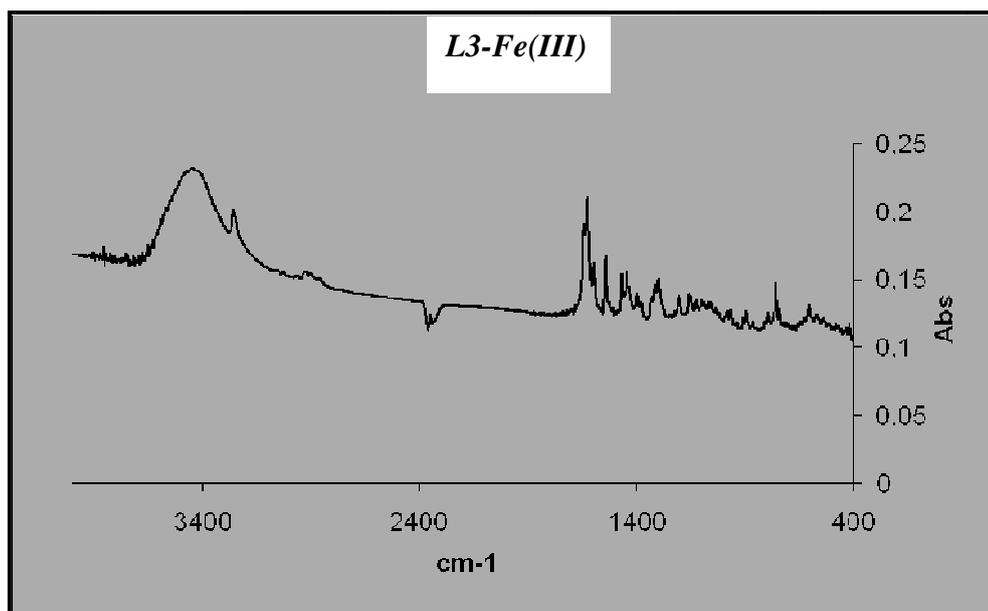


Figure A.19 : IR du complexe $L_3\text{-Fe(III)}$

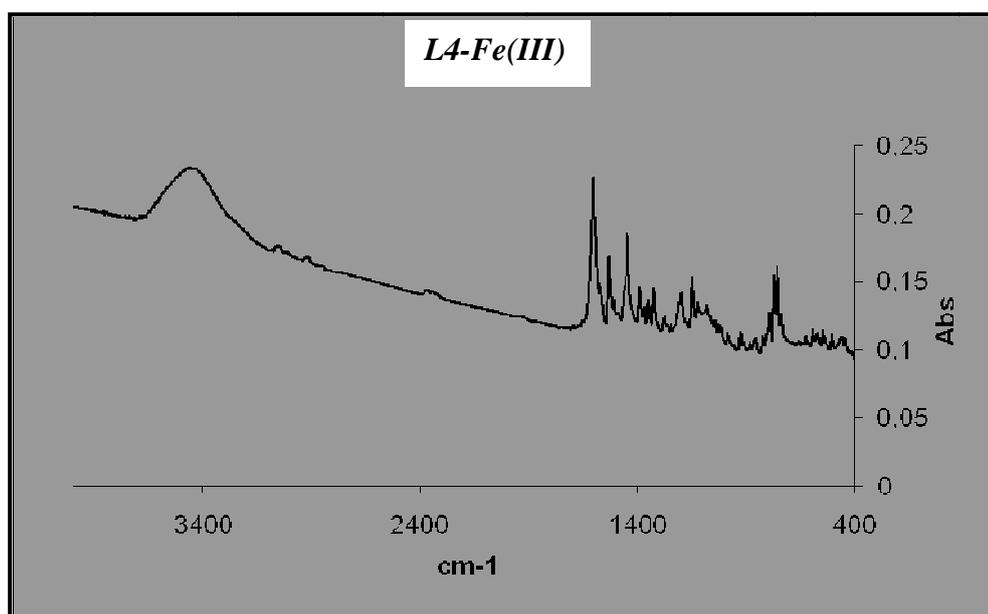


Figure A.20 : IR du complexe $L_4\text{-Fe(III)}$

ANNEXES A.4

***SPECTRES ÉLECTRONIQUES EN SOLUTION DES
DIFFÉRENTS COMPLEXES DE NICKEL(II),
CUIVRE(II) ET FER(III)
ISOLÉS A L'ÉTAT SOLIDE***

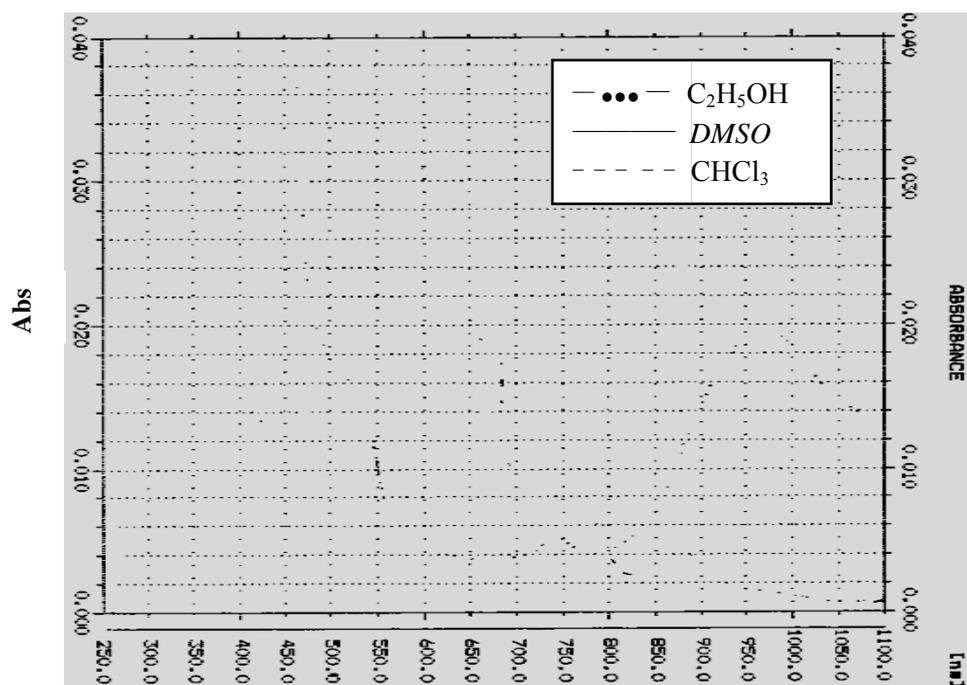


Figure A.21 : Spectres électroniques du complexe $L_1\text{-Ni(II)}$ dans différents solvants

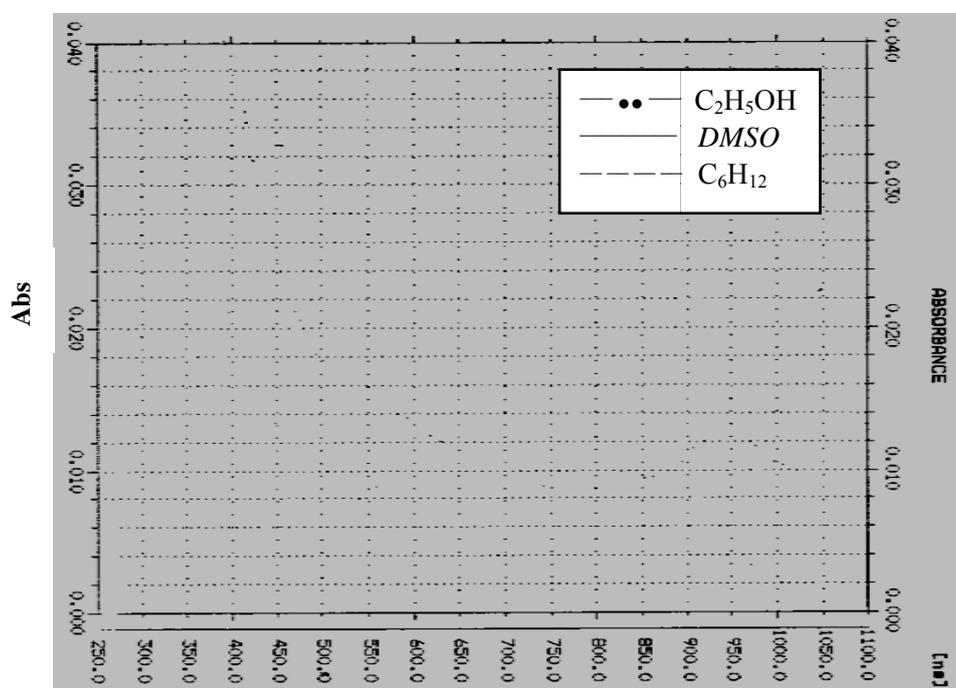


Figure A.22 : Spectres électroniques du complexe $L_2\text{-Ni(II)}$ dans différents solvants

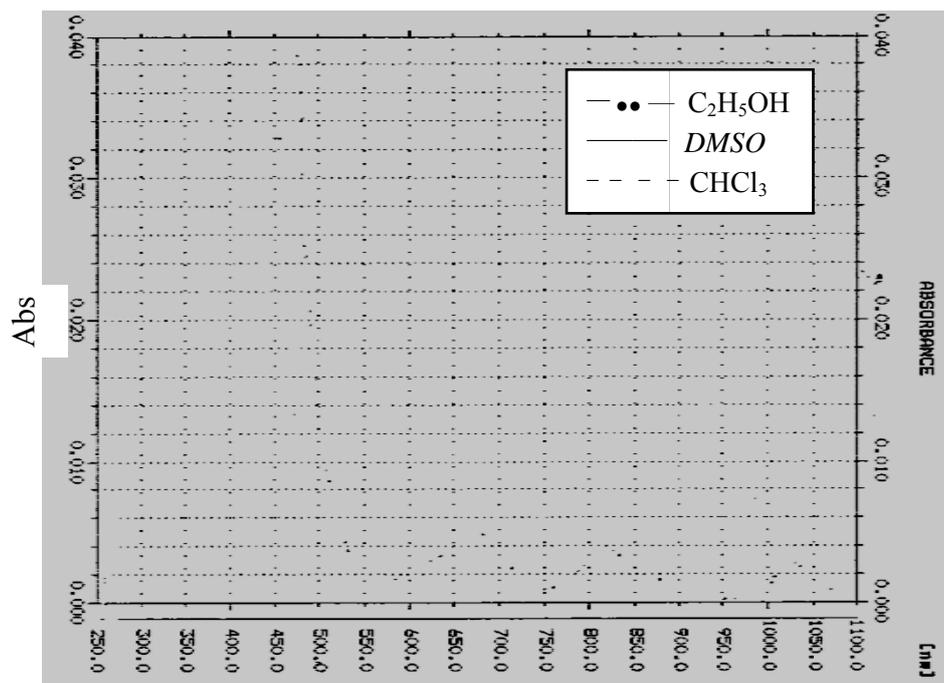


Figure A.23 : Spectres électroniques du complexe L_3 -Ni(II) dans différents solvants

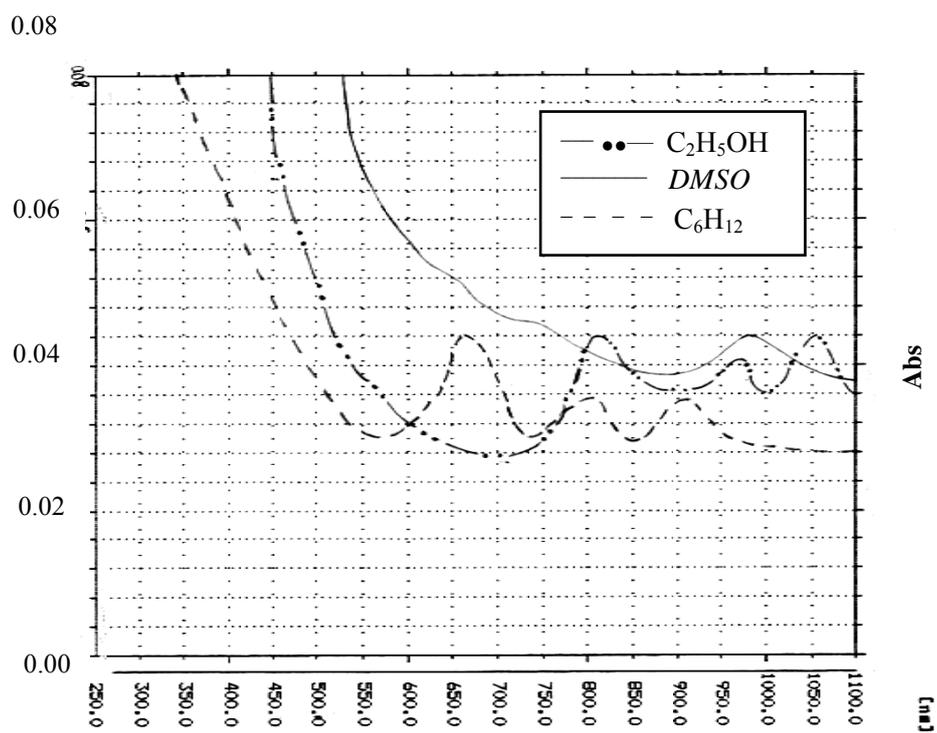


Figure A.24 : Spectres électroniques du complexe L_4 -Ni(II) dans différents solvants

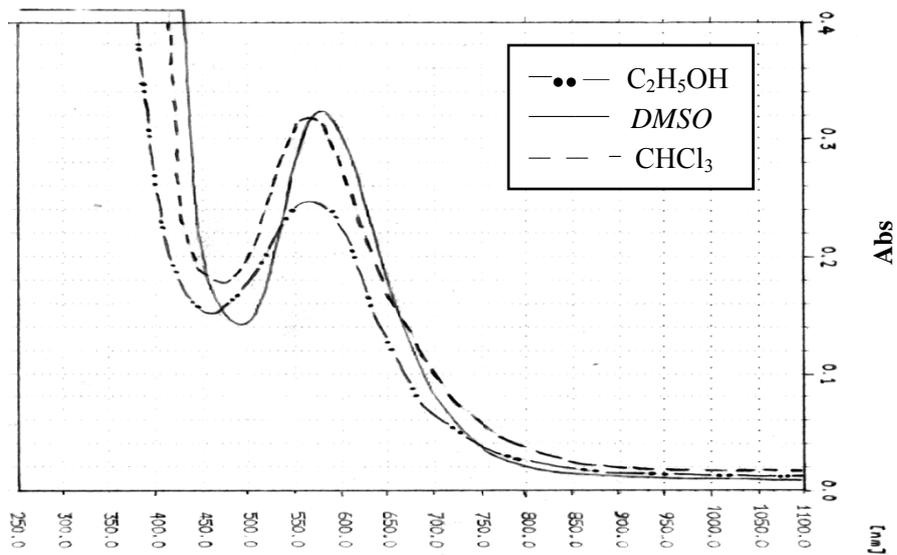


Figure A.25 : Spectres électroniques du complexe L_1 -Cu(II) dans différents solvants

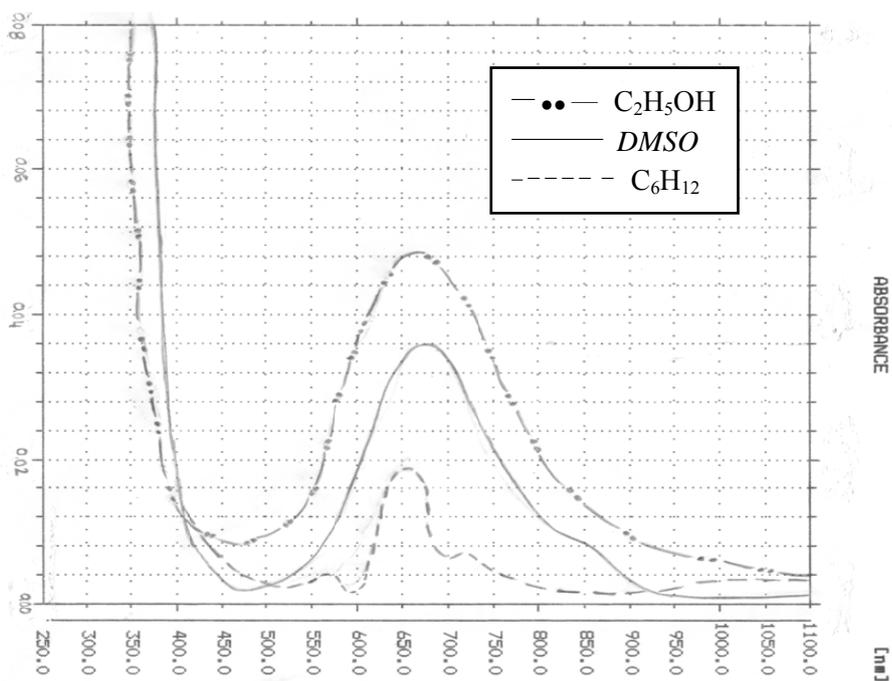


Figure A.26 : Spectres électroniques du complexe L_2 -Cu(II) dans différents solvants

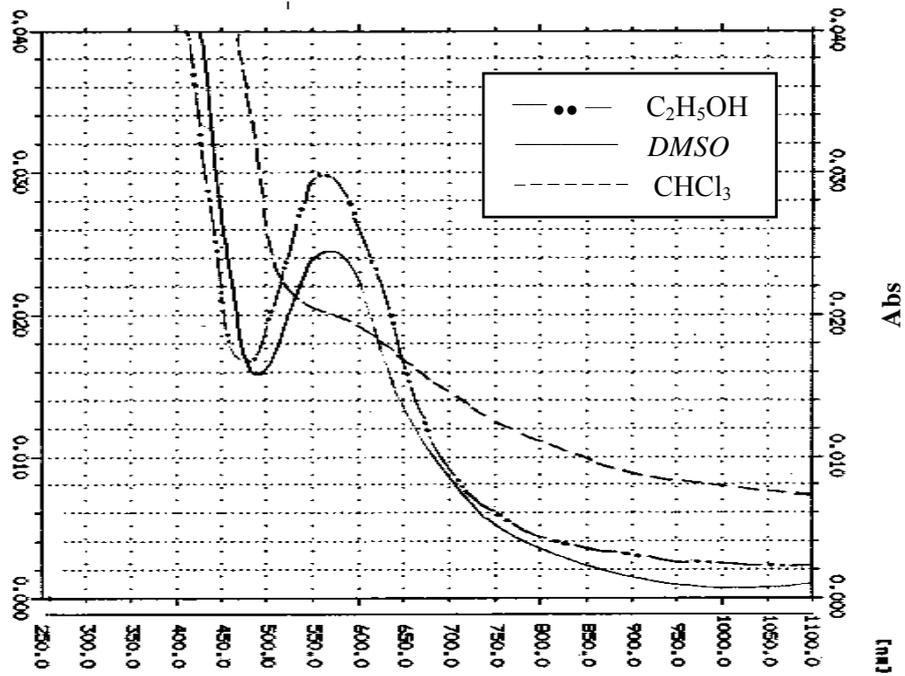


Figure A.27 : Spectres électroniques du complexe $L_3\text{-Cu(II)}$ dans différents solvants

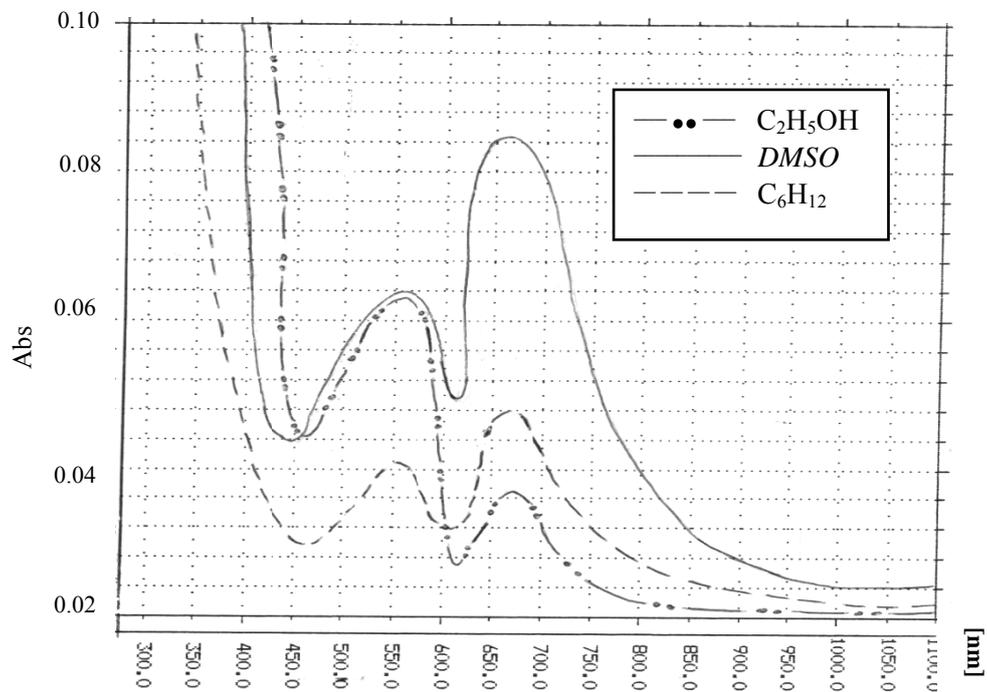


Figure A.28 : Spectres électroniques du complexe $L_4\text{-Cu(II)}$ dans différents solvants

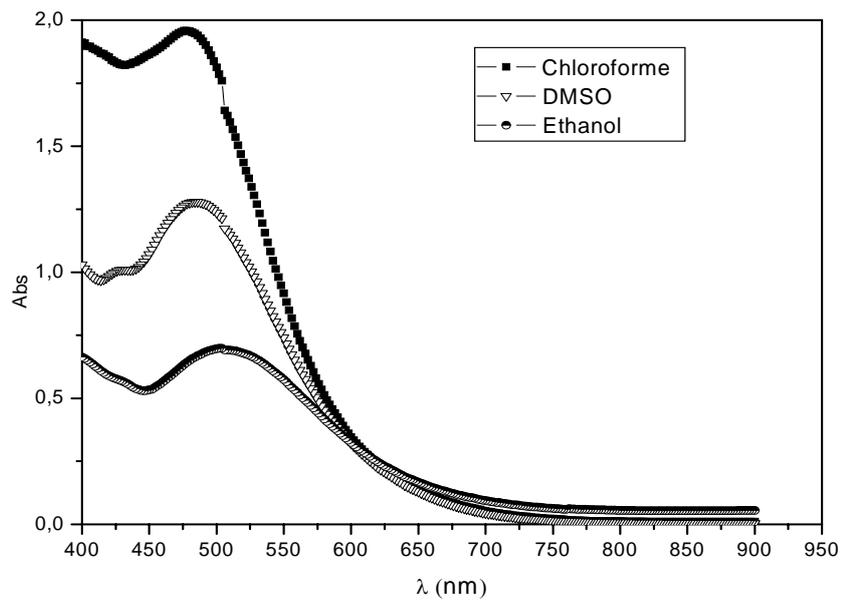


Figure A.29 : Spectres électroniques du complexe $L_1\text{-Fe(III)}$ dans différents solvants

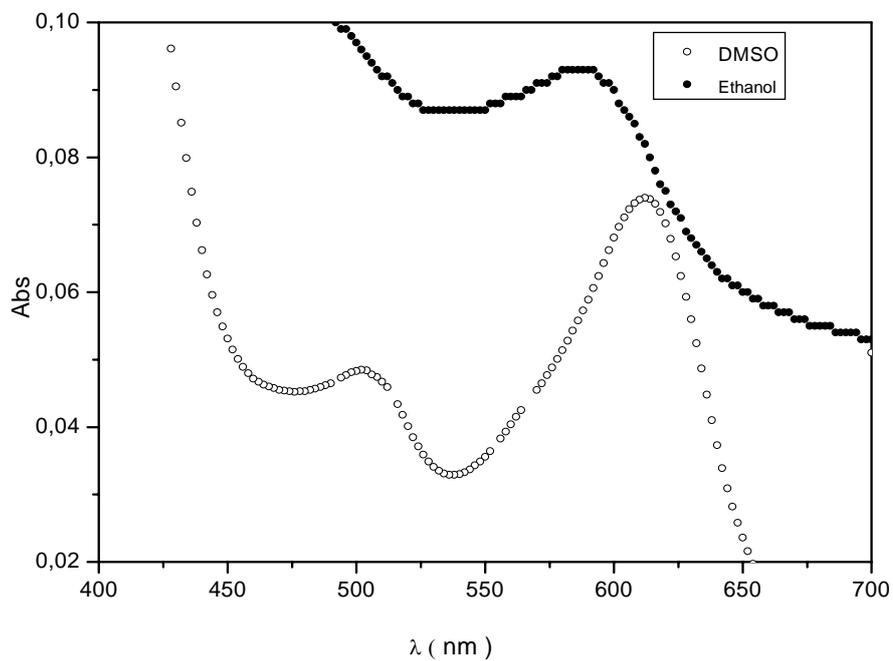


Figure A.30 : Spectres électroniques du complexe $L_2\text{-Fe(III)}$ dans différents solvants

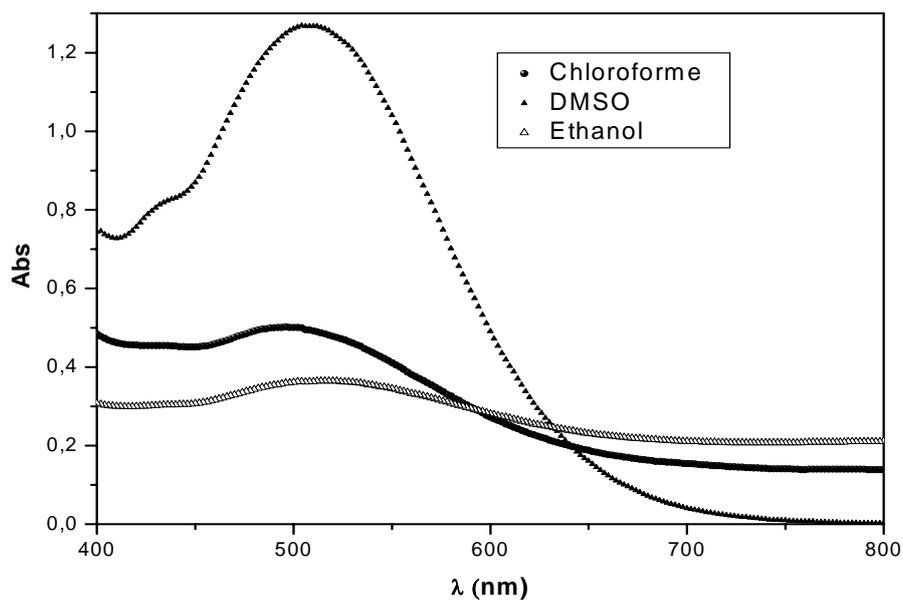


Figure A.31 : Spectres électroniques du complexe $L_3\text{-Fe(III)}$ dans différents solvants

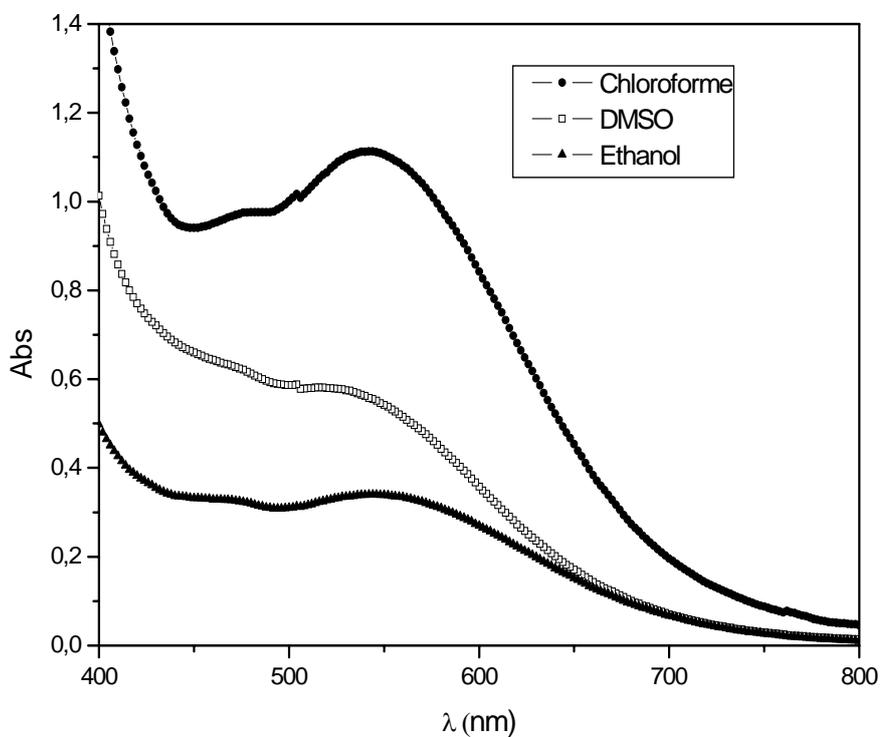


Figure A.32 : Spectres électroniques du complexe $L_4\text{-Fe(III)}$ dans différents solvants

ANNEXES A.5
DIAGRAMMES DES TRANSITIONS
CARACTERISTIQUES DES COMPLEXES DE
NICKEL(II) ET FER(III)

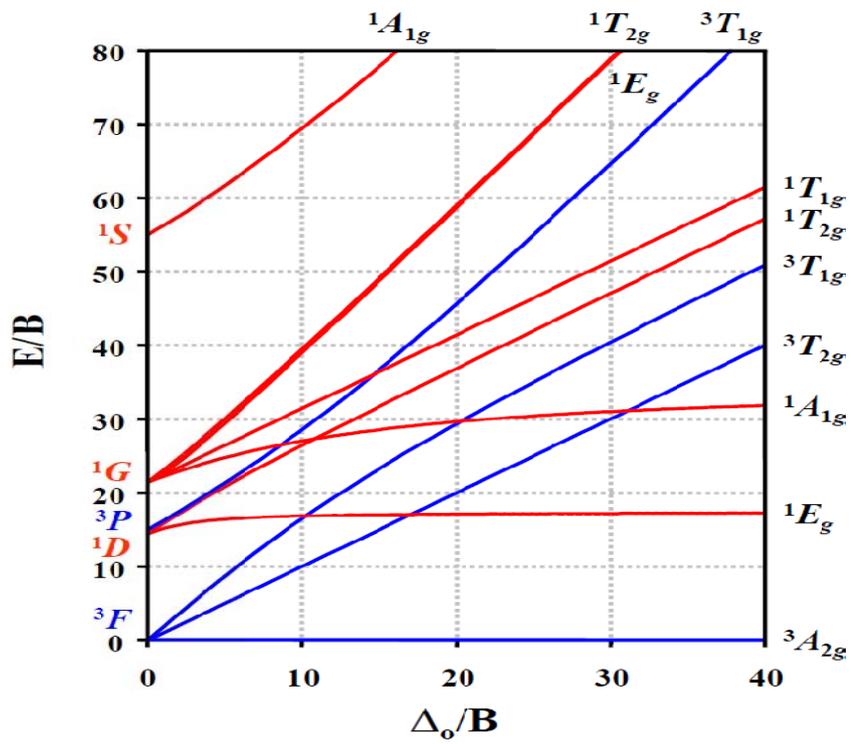


Figure A.33 : Diagramme de Tanabe-Sugano d'un ion d^8

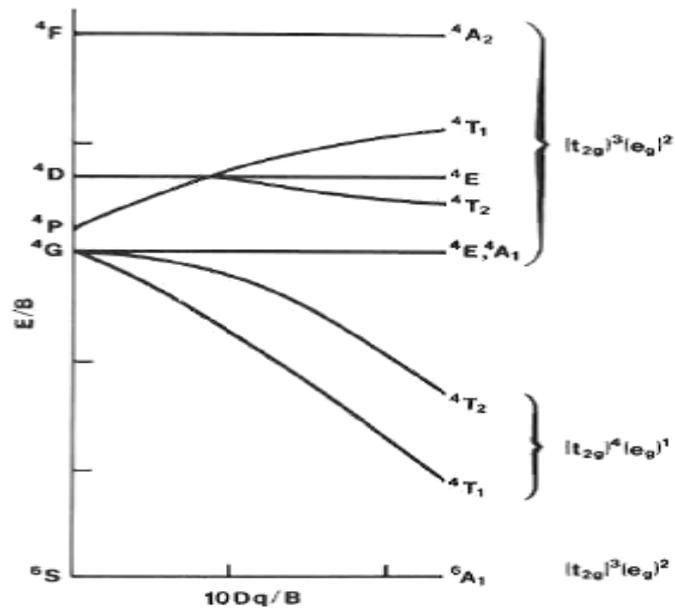


Figure A.34 : Diagramme de Tanabe-Sugano d'un ion F^{3+} haut-spin dans un environnement octaédrique

ANNEXES A.6
SPECTRES ÉLECTRONIQUES A L'ÉTAT SOLIDE
DES DIFFÉRENTS COMPLEXES DE NICKEL(II),
CUIVRE(II) ET FER(III)

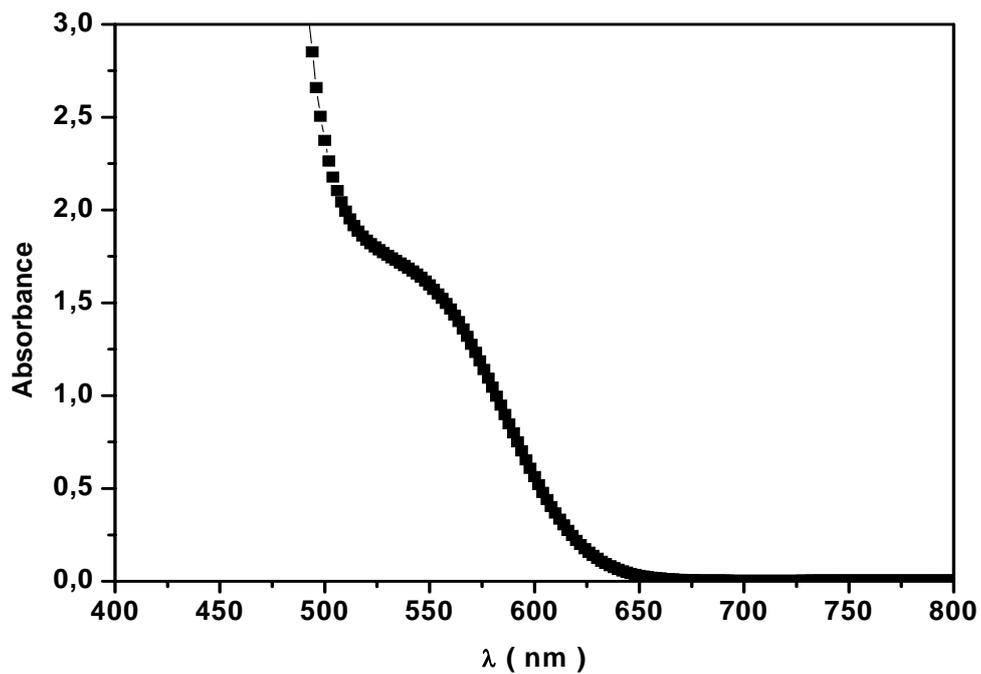


Figure A.35 : Spectre électronique du complexe L₁-Ni(II)

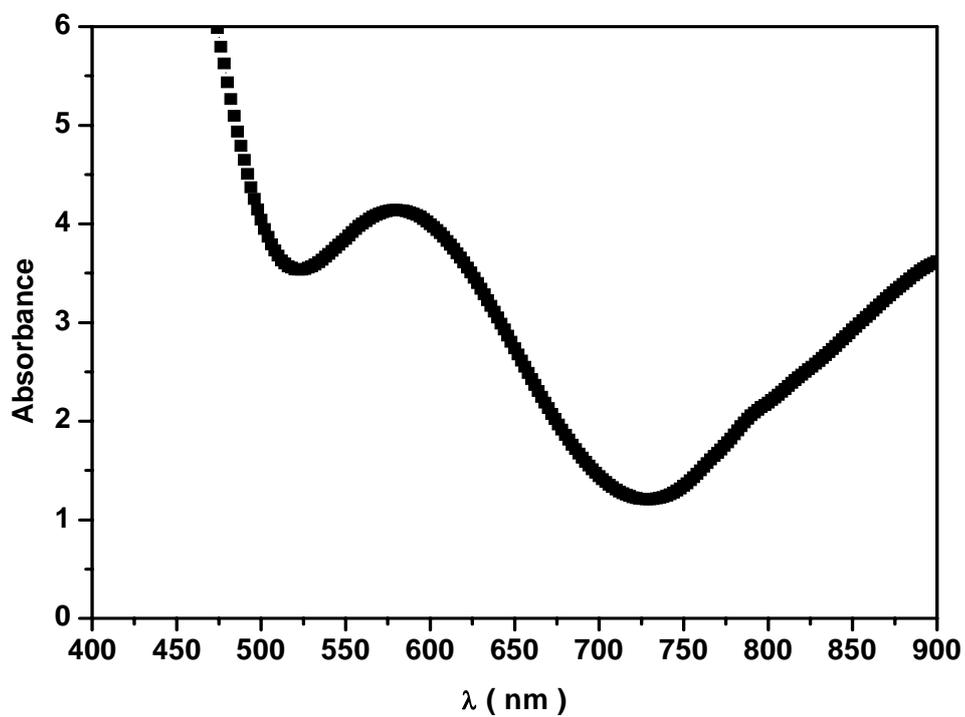


Figure A.36 : Spectre électroniques du complexe L₂-Ni(II)

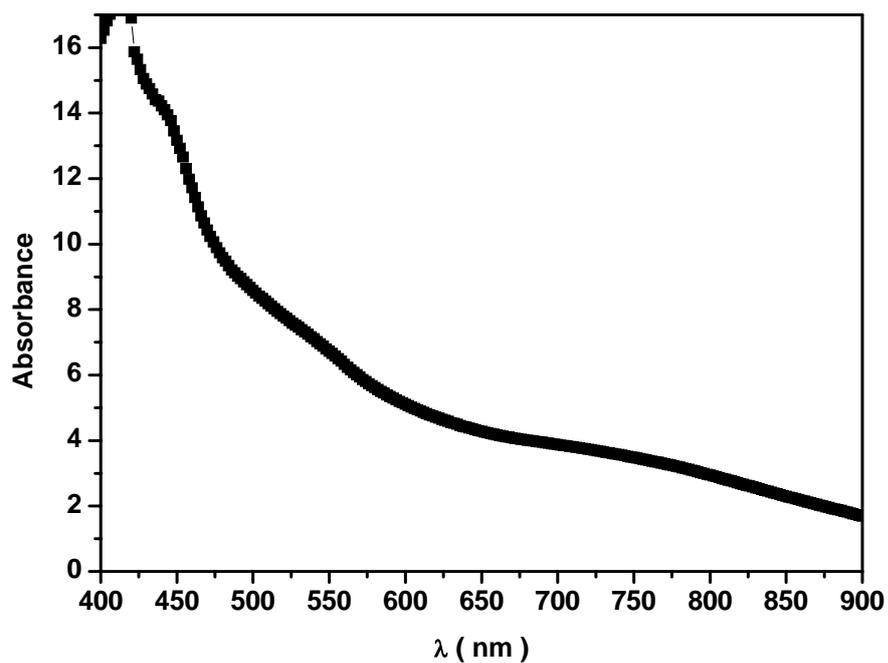


Figure A.37 : Spectre électroniques du complexe $L_4-Ni(II)$

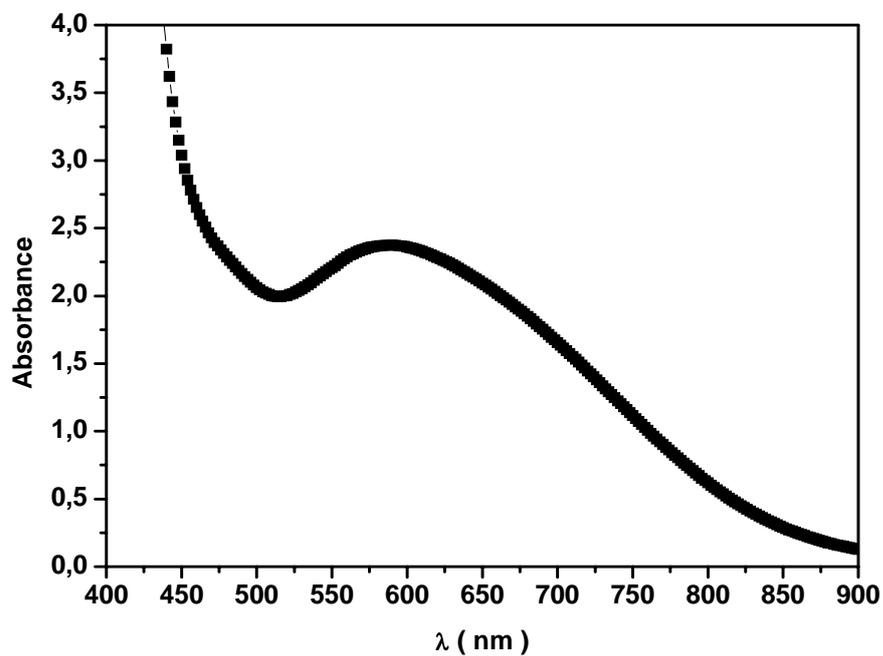


Figure A.38 : Spectre électroniques du complexe $L_1-Cu(II)$

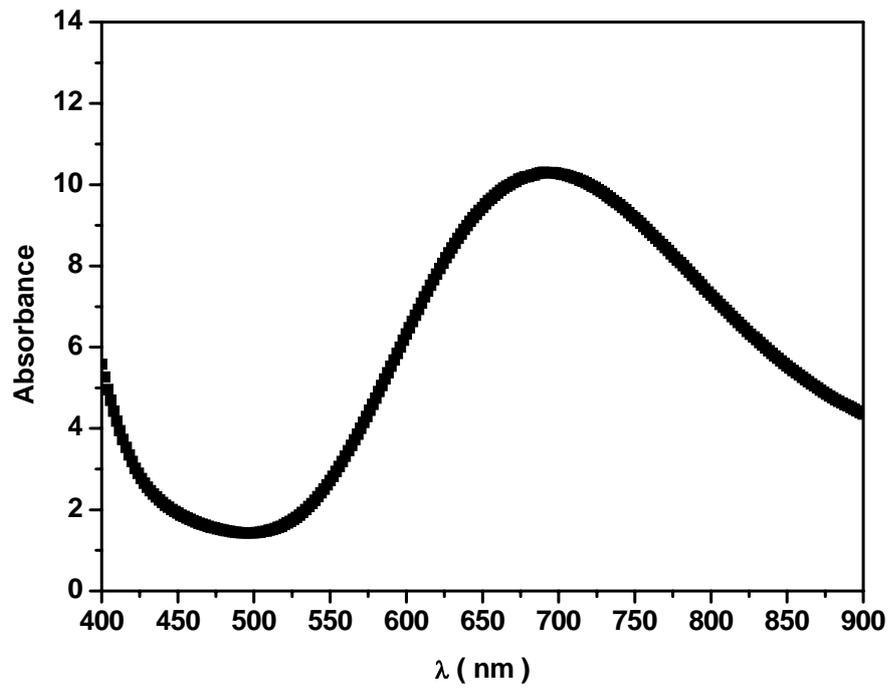


Figure A.39 : Spectre électroniques du complexe $L_2-Cu(II)$

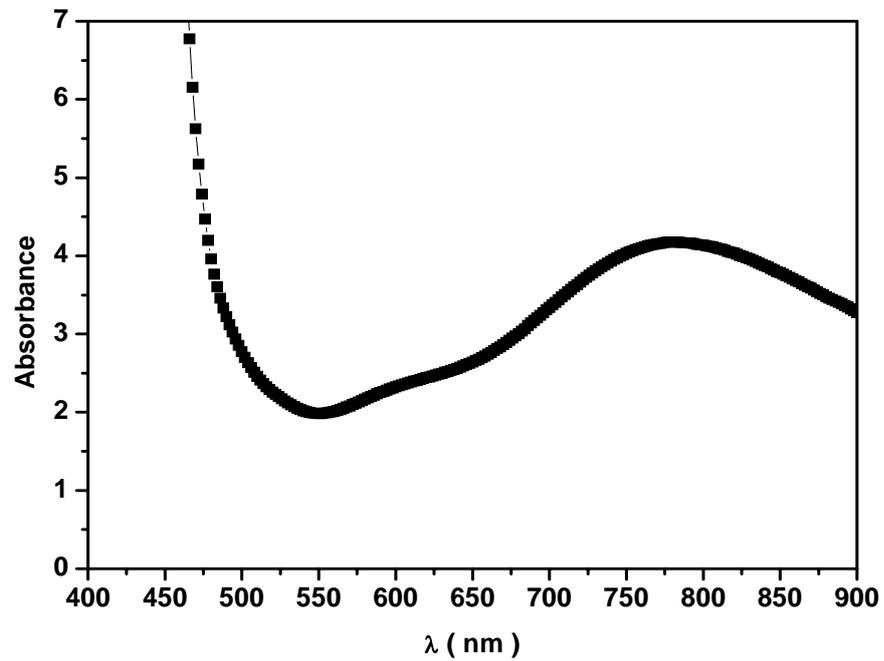


Figure A.40 : Spectre électroniques du complexe $L_4-Cu(II)$

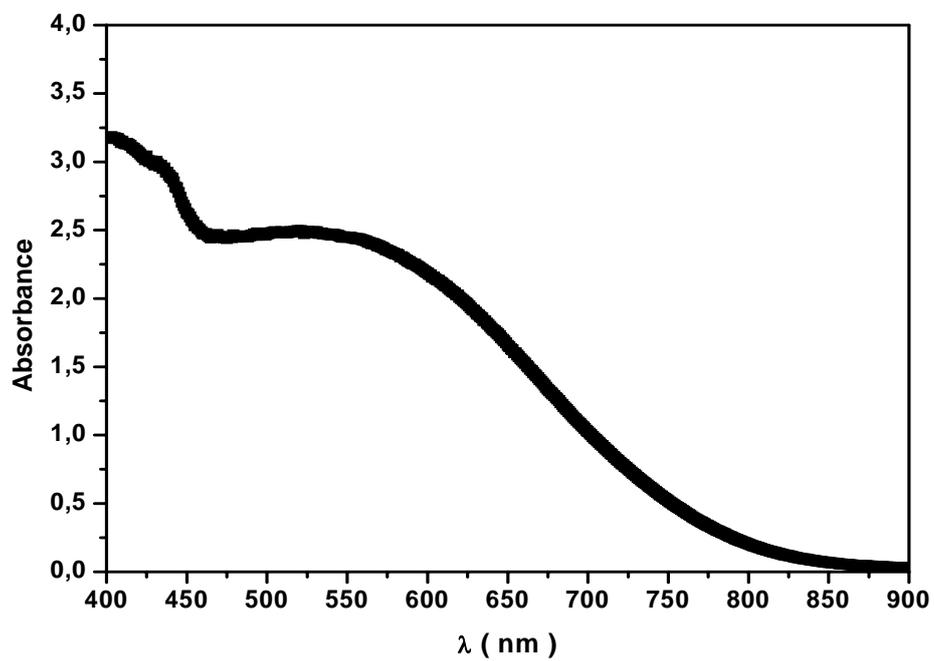


Figure A.41 : Spectre électronique du complexe $L_1-Fe(III)$

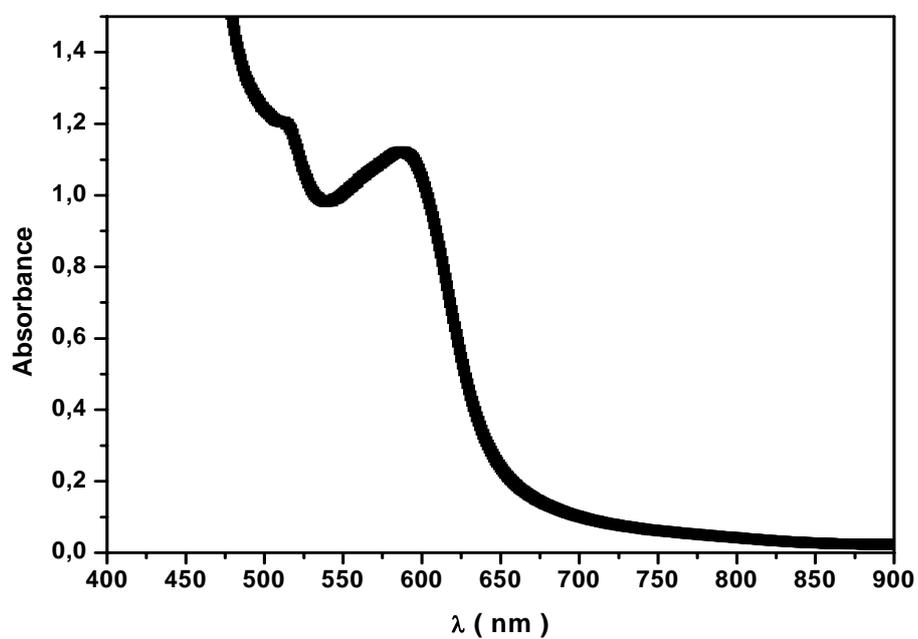


Figure A.42 : Spectre électroniques du complexe $L_2-Fe(III)$

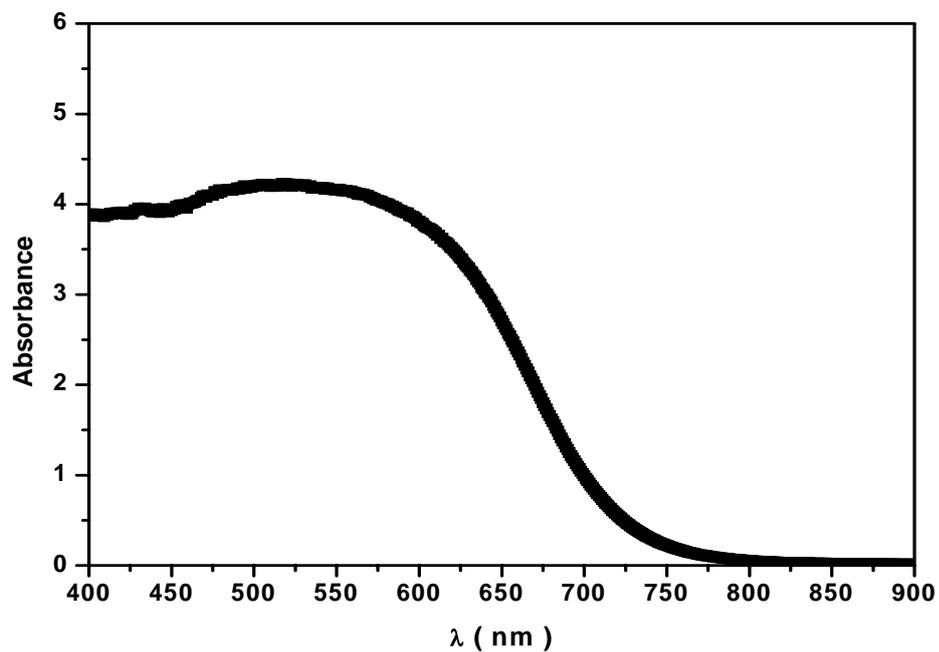


Figure A.43 : Spectre électroniques du complexe L_3 -Fe(III)

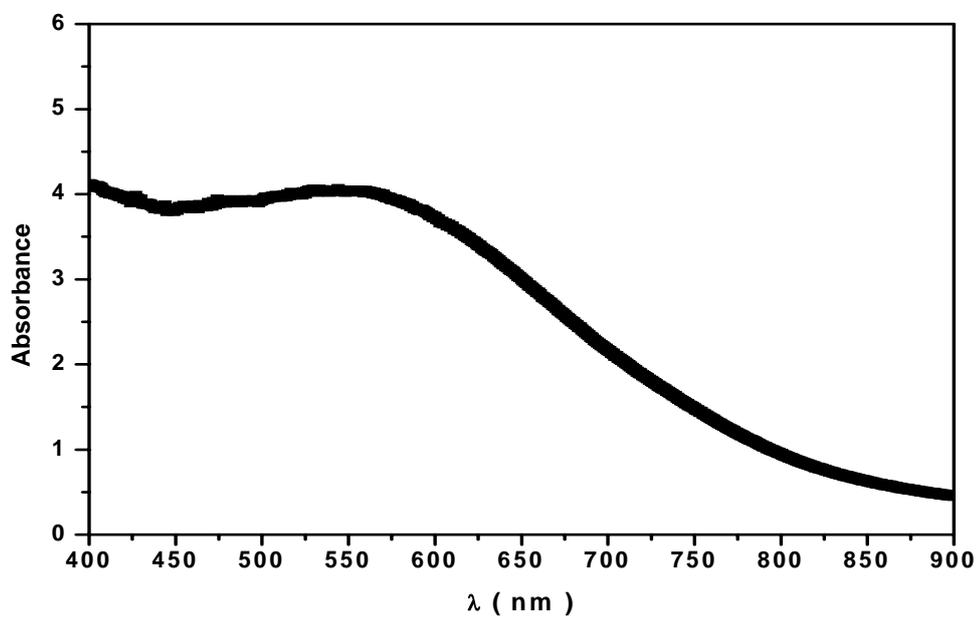


Figure A.44 : Spectre électroniques du complexe L_4 -Fe(III)

ANNEXES A.7

***ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DES
DIFFÉRENTS COMPLEXES DE NICKEL(II),
CUIVRE(II) ISOLÉS A L'ÉTAT SOLIDE***

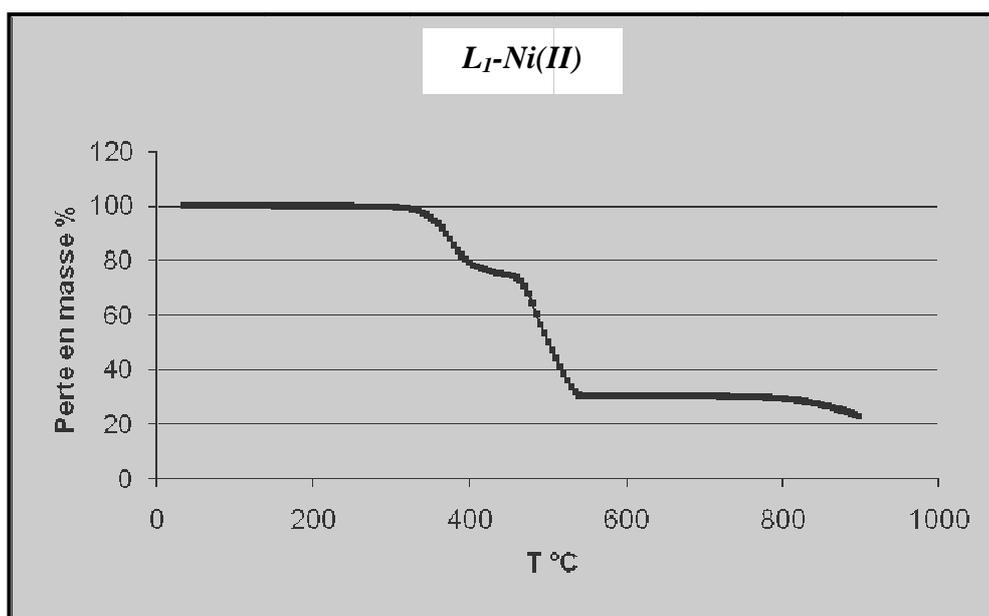


Figure A.45 : Analyse thermogravimétrique du complexe L₁-Ni(II)

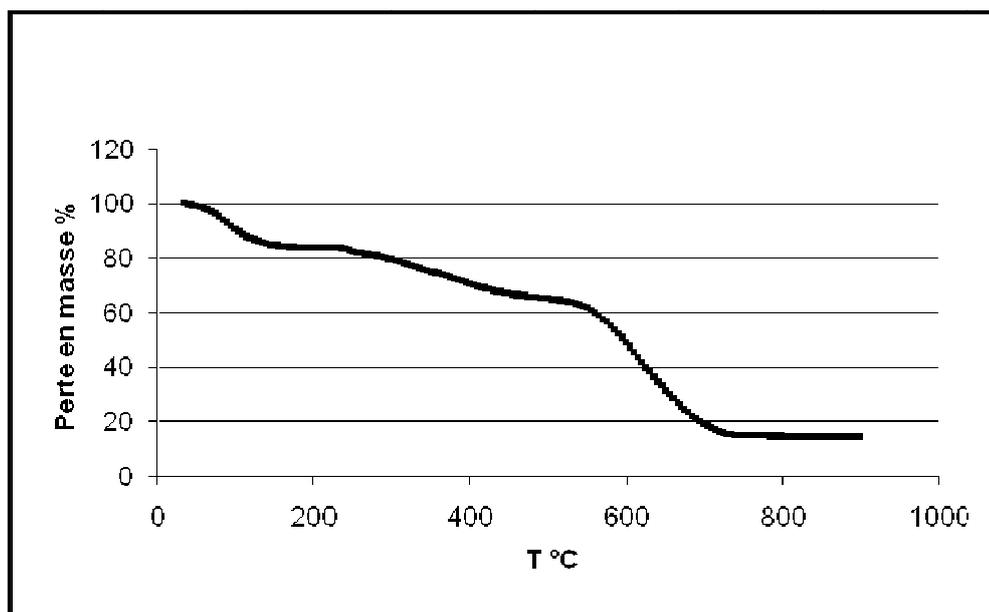


Figure A.46 : Analyse thermogravimétrique du complexe L₂-Ni(II)

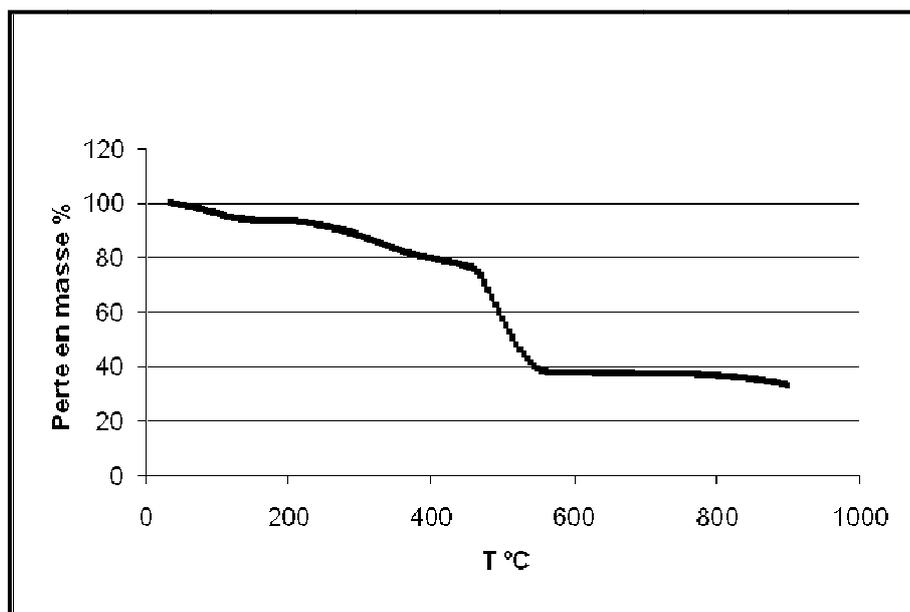


Figure A.47 : Analyse thermogravimétrique du complexe $L_3\text{-Ni(II)}$

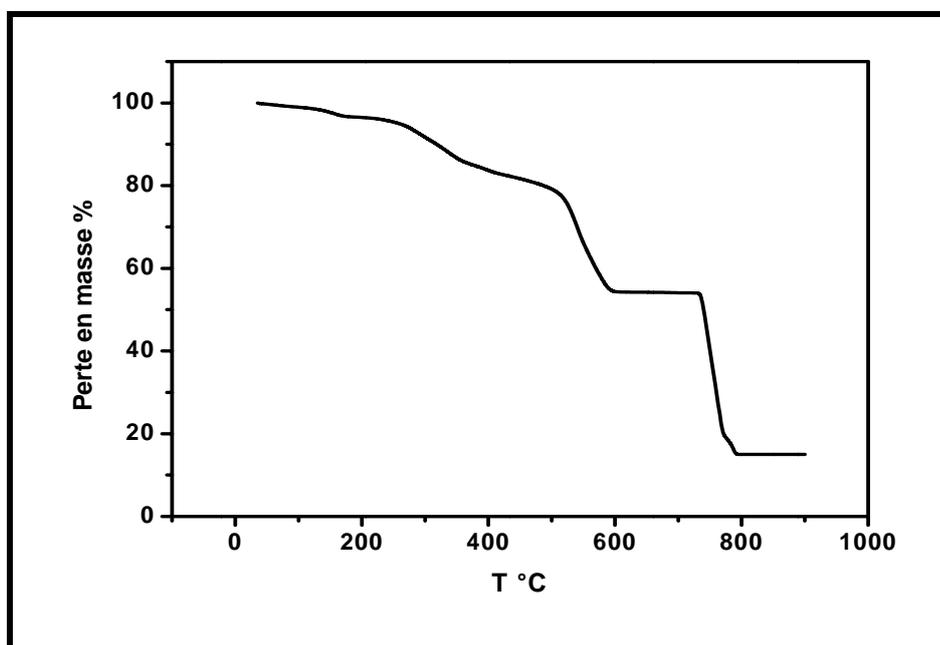


Figure A.48 : Analyse thermogravimétrique du complexe $L_4\text{-Ni(II)}$

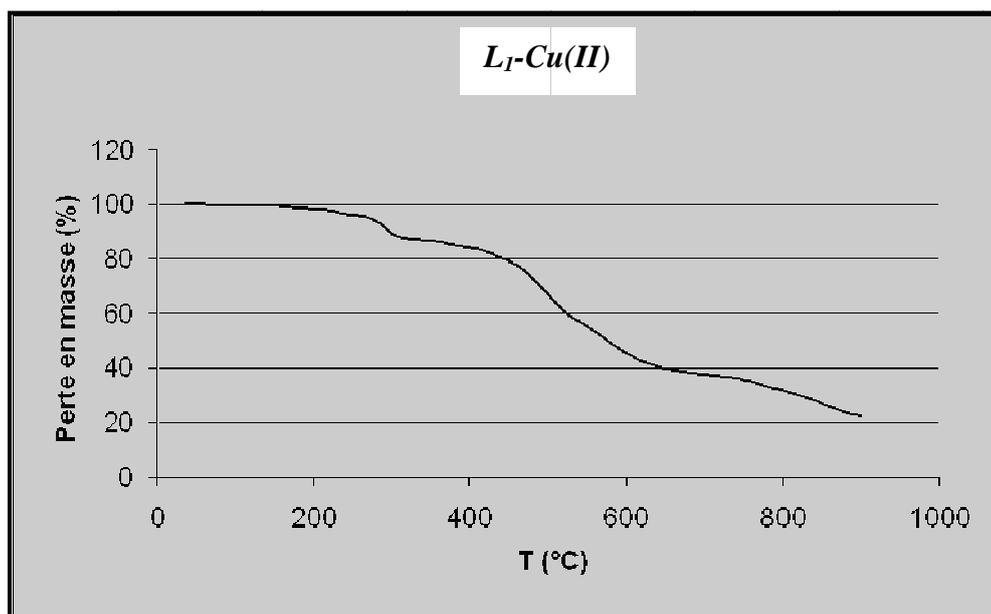


Figure A.49 : Analyse thermogravimétrique du complexe $L_1\text{-Cu(II)}$

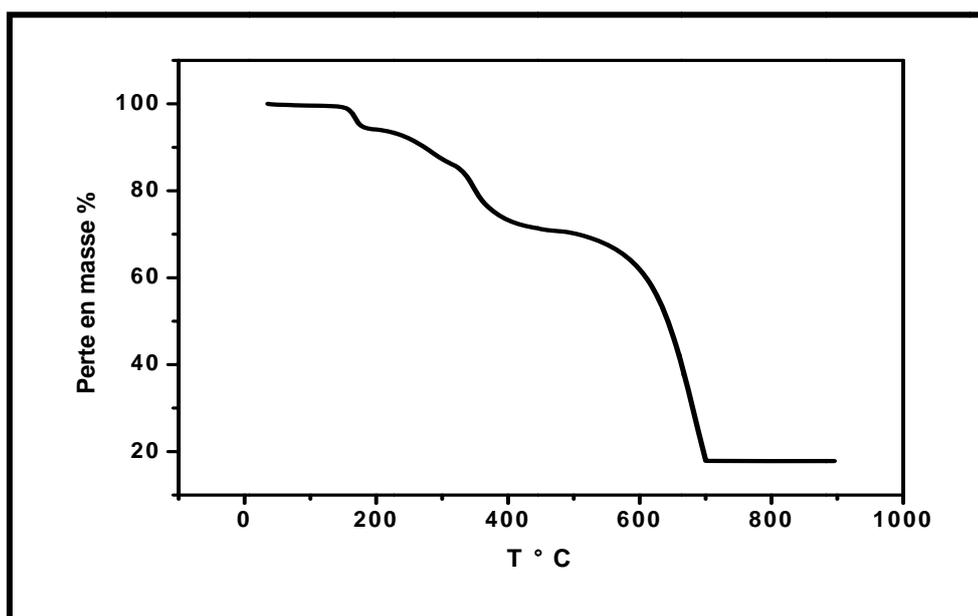


Figure A.50 : Analyse thermogravimétrique du complexe $L_2\text{-Cu(II)}$

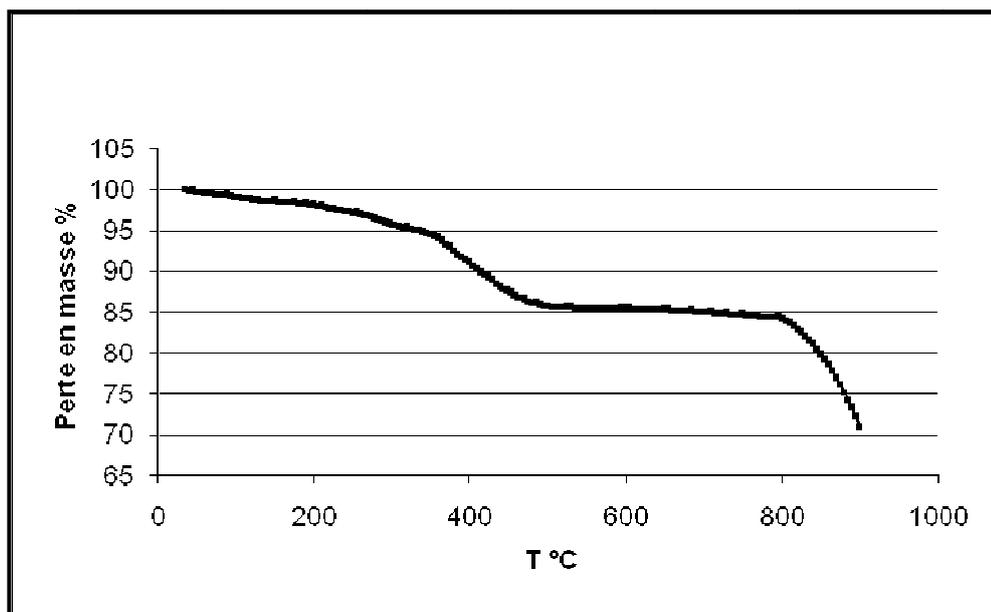


Figure A.51 : Analyse thermogravimétrique du complexe L_3 -Cu(II)

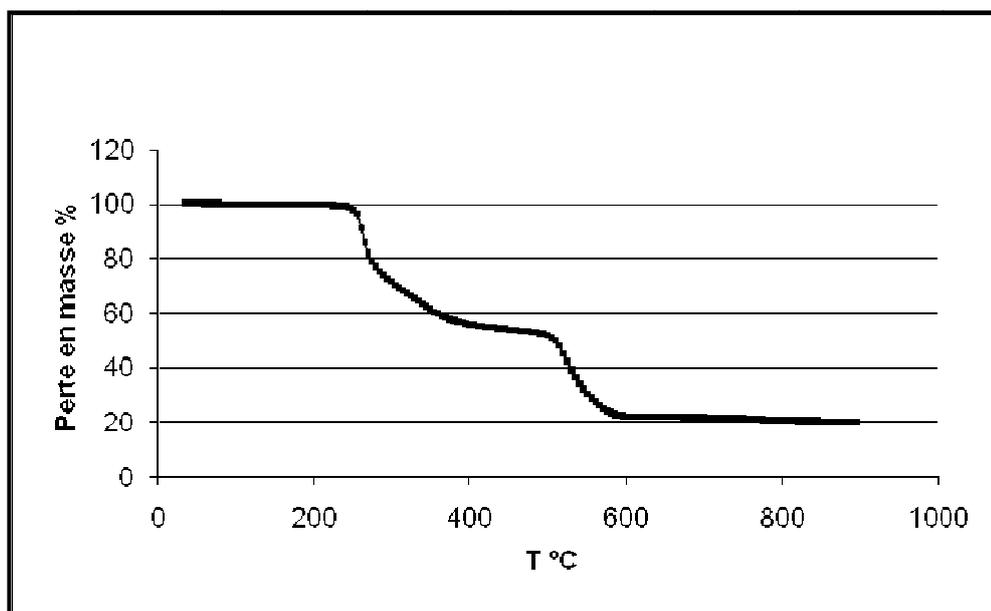


Figure A.52 : Analyse thermogravimétrique du complexe L_4 -Cu(II)

PARTIE B

*ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS EXTRACTANTES DES
BASES DE SCHIFF ÉLABORÉES VIS-A-VIS DU
CUIVRE (II) EN PRÉSENCE DE TENSIOACTIFS
NON-IONIQUES*

INTRODUCTION

La partie B du travail réalisé dans le cadre de cette thèse porte sur l'exploration des propriétés extractantes de trois de nos ligands (L_1 , L_3 et L_4) vis-à-vis du sulfate de cuivre(II), en milieu aqueux et en présence de deux tensioactifs non ioniques, le *Triton X-100* et le *Tergitol 15-S-7*.

En effet, le travail faisant l'objet de cette deuxième partie constitue une application des ligands élaborés dans la partie précédente, et dont le comportement vis-à-vis de certains cations métalliques de transition a été exploré aussi bien en solution qu'à l'état solide.

Cette partie sera axée autour de trois grands chapitres, dont le premier concernera quelques généralités et éléments bibliographiques sur les agents tensioactifs en général et les tensioactifs non ioniques plus particulièrement (structure, propriétés, applications...). Suivra ensuite l'utilisation des agents surfactants dans le domaine de l'extraction en général (extraction de polluants organiques ou métalliques) et celui de l'extraction à deux phases aqueuses, dite extraction par *point de trouble* en particulier.

Le deuxième chapitre sera réservé à la partie expérimentale dont, les techniques et appareillages utilisés ainsi que les protocoles expérimentaux adoptés lors de la réalisation des opérations d'extraction du cuivre(II).

Les différents résultats obtenus seront enfin établis dans le troisième chapitre où ils seront discutés, à la lumière des données analytiques obtenues et de celles de la littérature concernant des systèmes analogues.

Les principaux résultats établis seront enfin résumés dans la conclusion de cette partie, où il sera évoqué quelques perspectives à venir.

CHAPITRE B.I

*GÉNÉRALITÉS ET ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES
SUR LES AGENTS TENSIOACTIFS ET L'EXTRACTION
PAR POINT DE TROUBLE*

CHAPITRE B.I: GÉNÉRALITÉS ET ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES AGENTS TENSIOACTIFS ET L'EXTRACTION PAR POINT DE TROUBLE

Nous évoquerons dans ce premier chapitre quelques éléments bibliographiques concernant les agents tensioactifs, leurs structures, leurs propriétés ainsi que leurs applications. Nous développerons ensuite quelques notions sur l'extraction des cations métalliques en général et plus particulièrement sur l'extraction par point de trouble, utilisant les tensioactifs non-ioniques.

B.I.1. GÉNÉRALITÉS SUR LES AGENTS TENSIOACTIFS

B.I.1.1. Introduction

B.I.1.1.1. Un peu d'histoire

Parmi tous les *tensioactifs* utilisés de nos jours, le plus ancien est le savon. Ses premiers utilisateurs auraient été les *Sumériens* en 2500 av. J.C, qui fabriquaient les pains de savon à partir d'huiles végétales ou animales, de cendre d'os ou de bois et d'extraits de plantes parfumées. L'apparition du savon, tel que nous le connaissons aujourd'hui, aurait eu pour cadre la ville de *Savone*, en Italie, d'où il tire son nom. Pendant des siècles, le savon servait d'onguent, de cosmétique et de remède et il a fallu attendre le moyen-âge pour qu'il serve à laver le linge. Il demeurera longtemps un produit de luxe et ne deviendra accessible à toutes les bourses qu'au tournant du XXème siècle. C'est en 1916 que le premier détergent complètement synthétique, le « *Nekal a* », a été créé en Allemagne [1]. A partir des années 50, le savon se voit enfin remplacé par des tensioactifs de synthèse dans les formulations détergentes [2]. Les tensioactifs tels que nous les connaissons aujourd'hui, constituent donc des produits relativement récents.

B.I.1.1.2. Utilisation et production

"*Sans les tensioactifs, nous serions complètement désarmés devant 90% des problèmes industriels*" affirme *Pierre Gilles de Gennes*, prix Nobel de physique en 1993 [3]. En effet, les activités concernées par l'usage des tensioactifs sont innombrables et leur production mondiale considérable, s'élève à environ 12,9 millions de tonnes par an [4]. Tous les secteurs industriels en font appel, aussi bien en tant que matières premières dans des formulations notamment (shampoings, détergents, savons, cosmétiques...), que comme produits auxiliaires de fabrication (textiles, cuirs, peintures, photographie...). De nos jours, les volumes de tensioactifs non-ioniques et anioniques représentent approximativement 85% de la demande mondiale, la part du marché concernant les tensioactifs non-ioniques devant sensiblement augmenter en 2018 [5].

CHAPITRE B.I: GÉNÉRALITÉS ET ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES AGENTS TENSIOACTIFS ET L'EXTRACTION PAR POINT DE TROUBLE

Un aperçu de la répartition de la production des différentes classes de tensioactifs au niveau européen est donné, à titre d'exemple pour l'année 2007, dans le tableau B.1 [6].

Tableau B.1 : Production européenne des différentes classes de tensioactifs durant l'année 2007

Classe de surfactants	Volume de production en Europe (10^3 tonnes)
Anioniques	1215
Non-ioniques	1447
Cationiques	252
Zwitterioniques	91
Total	3005

B.I.1.2. Définition

Les tensioactifs sont également nommés *agents de surface*, *surfactants* ou *amphiphiles*. Cette dernière appellation, provenant du grec : *amphi*, dans le sens " les deux côtés ", et *phile*, dans le sens de " qui aime ", est tout à fait conforme à la structure de ce type de composés. Celle-ci est en effet constituée de deux parties bien distinctes : une tête polaire hydrophile, présentant une forte affinité pour les molécules d'eau et une queue apolaire hydrophobe (lipophile), fuyant ces dernières (figure B.1). La tête hydrophile est généralement constituée d'un ion ou d'un groupement possédant un moment dipolaire et la queue hydrophobe d'une ou de plusieurs chaînes aliphatiques. A l'interface eau-air, les molécules amphiphiles ont tendance à diriger leur tête hydrophile vers l'eau et leur queue hydrophobe vers l'air, ce qui a pour conséquence de modifier l'énergie de cette interface.

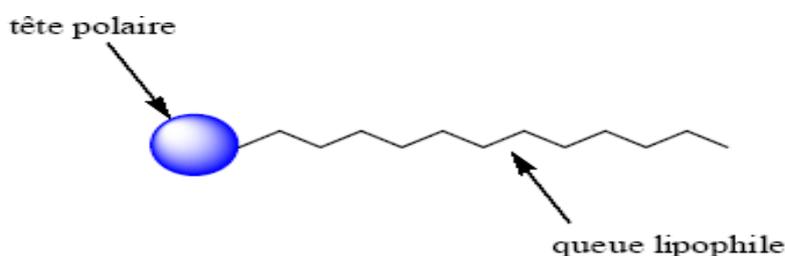


Figure B.1 : Structure simplifiée d'un tensioactif

B.I.1.3. Classification

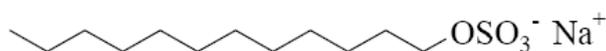
Les agents de surface sont généralement classés de différentes manières, selon leur importance économique, leur solubilité dans l'eau, leurs propriétés, leurs applications, etc.... Le classement le

CHAPITRE B.I: GÉNÉRALITÉS ET ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES AGENTS TENSIOACTIFS ET L'EXTRACTION PAR POINT DE TROUBLE

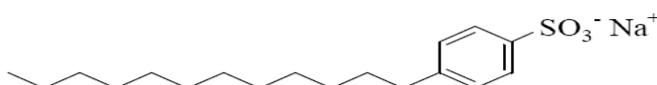
plus rationnel repose cependant sur leur caractère ionique. Ainsi, selon la nature de leurs têtes polaires, les tensioactifs sont répartis en quatre classes à savoir, les anioniques, les cationiques, les amphotères et les non-ioniques.

B.I.1.3.1. Les tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques sont actuellement les plus utilisés, notamment dans le domaine de la détergence. En solution aqueuse, ces derniers ont tendance à se dissocier pour donner des ions amphiphiles chargés négativement. Nous citerons à titre d'exemples, les sulfates d'alkyle (tel le dodécylsulfate de sodium, *SDS*) et les sulfonates d'alkylbenzène (tel le dodécylbenzènesulfonate de sodium, *DBSS*) (figure B.2).



Dodécylsulfate de sodium (SDS)

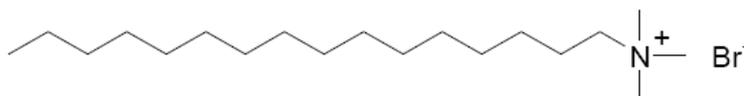


Dodécylbenzènesulfonate de sodium (DBSS)

Figure B.2 : Structures de quelques tensioactifs anioniques

B.I.1.3.2. Les tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques se dissocient en solution aqueuse en un cation organique et un anion, généralement du type halogénure. La grande majorité de ces tensioactifs sont des composés azotés de type sels d'amines grasses ou d'ammoniums quaternaires, tel le bromure de cetyltriméthylammonium (*CTAB*) par exemple (figure B.3)

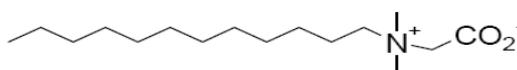


Bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)

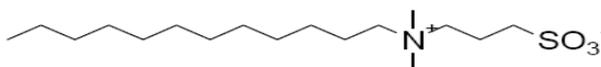
Figure B.3 : Structure du CTAB, tensioactif cationique

B.I.1.3.3. Les tensioactifs amphotères

La combinaison dans une même molécule, des deux caractères anionique et cationique produit un tensioactif appelé *zwitterionique* ou amphotère. Dans la plupart des cas, c'est le *pH* de la solution qui détermine le caractère dominant, du fait qu'il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à *pH* alcalin ou cationique à *pH* acide. Près de leur point isoélectrique, ils sont réellement amphotères, c'est-à-dire qu'ils possèdent les deux charges à la fois, présentant souvent un minimum d'activité superficielle. De nombreuses substances naturelles telles les aminoacides, les bêtaïnes ou les phospholipides entrent dans cette classe de tensioactifs (figure B.4).



Dodécylbétaine

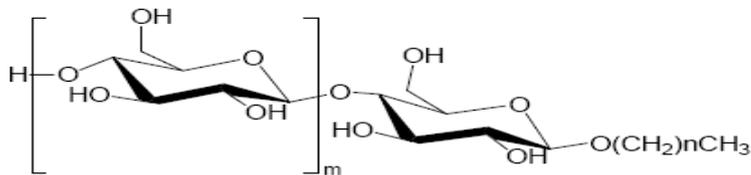
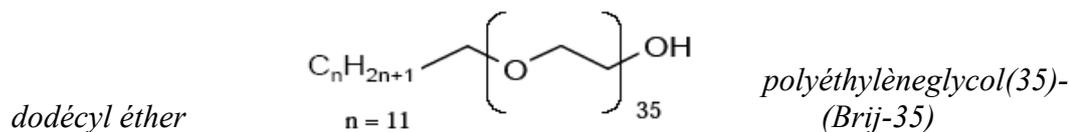


N-n-dodécyl-N,N-diméthyl-3-ammonio-1-propyle sulfonate de sodium

Figure B.4 : Tensioactifs amphotères

B.I.1.3.4. Les tensioactifs non-ioniques

D'autres catégories d'amphiphiles ont récemment pris de l'importance dans les applications domestiques et industrielles, il s'agit notamment des tensioactifs non ioniques. Le plus souvent, la partie hydrophobe de ces molécules est encore une chaîne hydrocarbonée, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ et leur partie hydrophile une chaîne oxyéthylénée, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$. Ces tensioactifs non ioniques ne s'ionisent pas en solution aqueuse, leur hydrophilie provient alors de la présence de groupements polaires de type éther, alcool, carbonyle ou amine dans leur structure moléculaire. Les polyoxyéthylènes tels que le *Brij-35* et les *Triton-X* ainsi que les polyglucosides d'alkyle (*APG*) font partie des tensioactifs non ioniques les plus souvent utilisés en détergence ou en cosmétique (figure B.5).



Polyglucosides d'alkyle (APG)

Figure B.5 : Structures du Brij-35 et APG, tensioactifs non-ioniques

Depuis quelques décennies, l'importance des tensioactifs non-ioniques ne cesse de croître, jusqu'à atteindre de nos jours plus de 35 % de la production mondiale.

La solubilité dans l'eau des chaînes oxyéthylénées est due aux dipôles localisés sur leurs atomes d'oxygène. Les caractéristiques de cette solubilité sont surprenantes et quelque peu mystérieuses. En effet, si les chaînes homologues oxyméthylène $(CH_2O)_m$ et oxytriméthylène $(CH_2CH_2CH_2O)_m$ ne sont point solubles dans l'eau, les chaînes oxyéthylènes sont quant à elles miscibles à l'eau en toutes proportions à basse température et deviennent immiscibles à température élevée [7]. Les groupes hydrophiles peuvent également être des sucres (alkylpolyglucosides) ou des dérivés du glycérol, ce qui conduit à des tensioactifs nettement plus coûteux que les précédents. Ces derniers sont néanmoins recherchés pour leur bonne biodégradabilité ainsi que leur plus grande efficacité dans la formation d'émulsions et de mousses.

Ils ont par ailleurs la particularité de posséder, sous leurs formes de monomères et/ou de micelles, de longues chaînes polaires, capables d'établir des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau.

La plupart des tensioactifs non-ioniques sont obtenus par la fixation d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène sur des composés hydrocarbonés, dotés d'atomes d'hydrogène réactifs. L'oxyde d'éthylène conduit à des produits hydrophiles, solubles dans l'eau alors que l'oxyde de propylène (moins réactif) conduit à des composés hydrophobes, insolubles [8-10]. A l'heure actuelle, le marché est dominé par les produits dont le groupe hydrophile est une chaîne d'oxyde d'éthylène fixée généralement sur une fonction hydroxyle. Ces produits, en particulier les alcools polyéthoxylés, sont utilisés dans divers domaines

industriels dont, la détergence domestique, les textiles, les préparations pharmaceutiques, l'agriculture, etc... Leurs bonnes propriétés toxicologiques, leur position avantageuse par rapport aux réglementations en vigueur, leur facilité d'approvisionnement, leur bon rapport coût/efficacité, leur compatibilité avec toutes les autres classes de tensioactifs et l'importance de leurs propriétés physico-chimiques sont à l'origine de leur intérêt et leur usage sans cesse croissant.

B.I.1.4. Propriétés des agents tensioactifs

Les propriétés essentielles des tensioactifs, permettant de comprendre les phénomènes observés et déterminant leurs domaines d'application sont :

- l'adsorption aux interfaces, qui provoque une diminution des tensions interfaciales, cette propriété étant responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification,
- l'auto-association en solution (micellisation), qui gouverne les propriétés de solubilisation et de microémulsification.

B.I.1.4.1. Adsorption aux interfaces

Les molécules tensioactives ont tendance à se concentrer aux interfaces et à s'orienter de façon à augmenter les interactions attractives (partie hydrophile/eau et partie lipophile/phase lipophile). Ce phénomène d'adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension superficielle ou de la tension interfaciale, jusqu'à saturation de l'interface [11], tel que le montre la figure B.6.

L'adsorption des tensioactifs à l'interface sera déterminée par les interactions qui existent entre eux (figure B.7). Les tensioactifs ioniques se repoussent entre eux, défavorisant leur proximité ; en contrepartie les molécules de tensioactifs non ioniques s'adsorberont de façon plus rapprochée que les tensioactifs ioniques, car elles ne présentent pas de répulsions électriques. La conformation des tensioactifs non ioniques est limitée par l'hydratation autour de leur tête polaire.

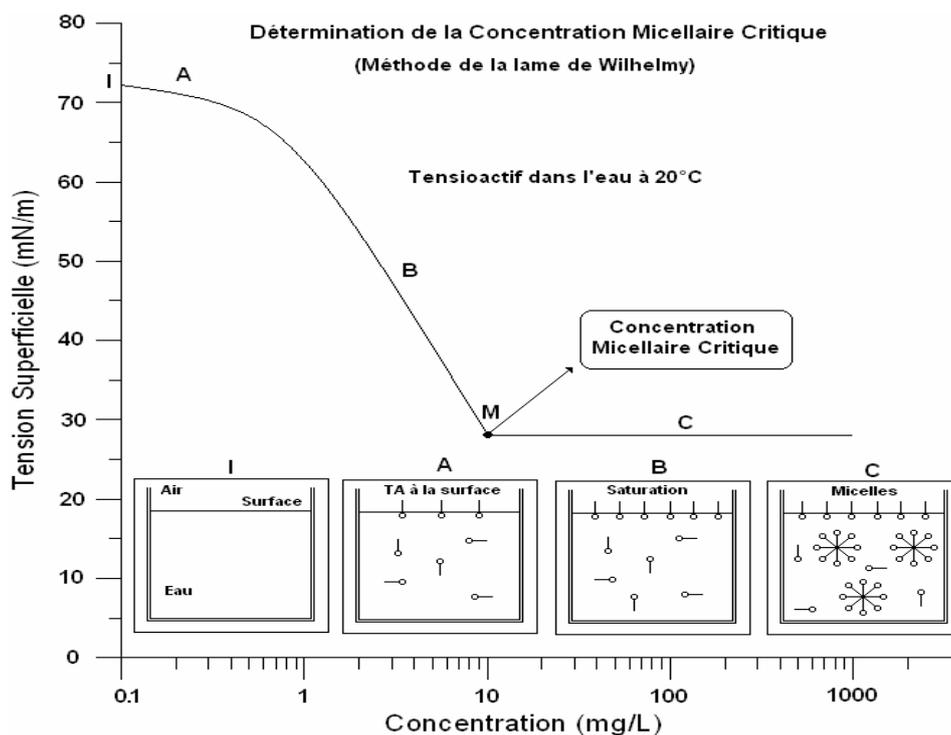


Figure B.6: Variation de la tension superficielle avec la concentration en tensioactifs

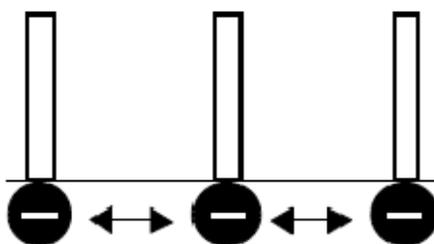


Figure B.7 : Adsorption de tensioactifs anioniques à l'interface eau-air

B.I.1.4.2. Tension superficielle

L'origine de la tension superficielle réside dans la distribution anisotrope des forces d'attraction subies par les molécules d'un liquide à sa surface de contact avec l'air. Au sein du liquide (pur), toute molécule est soumise de la part des autres à des forces attractives dont la résultante est nulle.

En revanche, une molécule à la surface subit une force d'attraction nette dirigée vers l'intérieur du liquide, puisque les forces d'attraction de la part des molécules d'air sont négligeables. La surface de contact entre l'air et l'eau est donc réduite au minimum. À l'inverse, augmenter l'aire de la surface de contact (interface) nécessite l'application d'une

force et la réalisation d'un travail proportionnel à l'accroissement de surface visé. De ce fait, la tension superficielle se traduit par l'augmentation de l'énergie du système, lorsqu'une molécule est déplacée du volume vers la surface et voit son nombre de premiers voisins diminuer [12].

Si des molécules tensioactives sont introduites dans une solution aqueuse, elles vont s'adsorber à l'interface air-liquide pour réduire le contact entre leur partie hydrophobe et l'eau tout en conservant leur partie hydrophile en solution. En conséquence, certaines molécules d'eau à l'interface vont être remplacées par des molécules de tensioactif, ce qui conduira à une réduction de la tension superficielle. Cette diminution de tension superficielle facilite de nombreux phénomènes, tels que la formation de mousse, d'émulsion, le mouillage d'une surface, etc... Plus généralement, la diminution de la tension superficielle favorise l'affinité des deux phases non miscibles et la dispersion de l'une dans l'autre.

B.I.1.4.3. Micellisation

Selon *B. Cabane* et *S. Hénon*, la plupart des propriétés de tensioactifs se comprennent de manière qualitative, à partir du caractère amphiphile de leurs molécules [13]. En revanche, il existe une propriété qui n'est point explicable simplement à ce stade : c'est la capacité des liquides tels que l'eau ou l'huile, à solubiliser et à transporter des quantités importantes de molécules amphiphiles. Cette solubilité des molécules amphiphiles ne se comprend que par la formation, en solution, de petits agrégats qu'on appelle micelles.

Les micelles sont de petits assemblages de molécules amphiphiles, qui mettent leurs chaînes hydrocarbonées à l'abri de l'eau, tout en gardant leurs groupes polaires en surface de l'assemblage, immergés dans l'eau. Nous pouvons les décrire comme de petits morceaux d'interface, enroulés sur eux-mêmes.

On note la formation de micelles dans les solutions de molécules amphiphiles (dans l'eau ou dans l'huile), lorsque la concentration en molécules dissoutes dépasse un certain seuil, appelé concentration micellaire critique (*CMC*). Au-delà de la *CMC* en effet, l'association des molécules amphiphiles se traduit par des changements importants dans le comportement des solutions.

Il existe deux types de micelles : les micelles directes et les micelles inverses (figure B.8). Les premières sont arrangées de telle sorte que les groupes polaires soient au contact de l'eau et les chaînes hydrocarbonées isolées dans l'agrégat, afin d'échapper à une ambiance polaire défavorable. Dans le cas des micelles inverses, leur partie hydrocarbonée est dirigée

vers l'huile et les groupes polaires sont en contact avec l'eau. Cela explique la capacité des solutions micellaires à solubiliser diverses substances, par ailleurs insolubles dans l'eau.

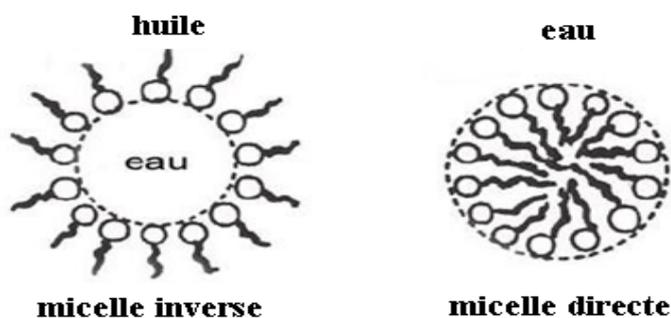


Figure B.8 : Micelles directes et micelles inverses

Selon la géométrie des molécules amphiphiles (structure de la chaîne hydrophobe et taille de la tête hydrophile par rapport à celle de la chaîne hydrophobe) et les propriétés physicochimiques de la solution (concentration en sels, pH , température, etc...), les micelles peuvent adopter différentes formes (Figure B.9) [11].



Figure B.9 : Structures des agrégats : (A) micelles sphériques; (B) micelles cylindriques; (C) phase lamellaire plane ; (D) micelles inverses [14]

La formation spontanée de petits agrégats bien définis, quasi mono dispersés, a suscité l'émergence de modèles qui « expliquent » certaines propriétés des micelles. En général, ces modèles pèchent par excès de précision, en imposant aux molécules des configurations trop particulières, incompatibles avec un état liquide [13]. Nous décrirons ci-dessous, quelques exemples pour des micelles d'amphiphiles dans l'eau :

- Dès 1936 *G. S. Hartley* suppose que les chaînes hydrocarbonées forment une goutte d'hydrocarbure liquide, tandis que les groupes polaires sont répartis à la surface de cette goutte, et restent immergés dans l'eau [15].

CHAPITRE B.I: GÉNÉRALITÉS ET ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES AGENTS TENSIOACTIFS ET L'EXTRACTION PAR POINT DE TROUBLE

- La micelle de G. McBain est un petit disque dans lequel les molécules amphiphiles ont leurs groupes polaires sur les faces et leurs chaînes normales aux faces, formant ainsi un petit morceau de bicouche. Les inconvénients évidents de ce modèle sont la perte de l'entropie liée à l'état liquide des chaînes (on leur impose d'être toutes parallèles) et le contact entre l'eau et l'hydrocarbure sur toute la périphérie du disque [16].

- La « micelle des livres » est un objet sphérique dans lequel les chaînes hydrocarbonées s'étendent radialement du centre vers la surface. Les inconvénients de ce modèle sont d'une part la perte de l'état liquide des chaînes, d'autre part une aire de contact énorme entre l'hydrocarbure et l'eau, due à la pénétration d'eau dans la micelle [17-22].

- La micelle cubique est un objet dans lequel les molécules sont en configuration étendue et rigide, et assemblées dans des directions perpendiculaires, de telle sorte que toutes les faces du cube portent le même nombre de groupes polaires. L'inconvénient principal de ce modèle est, comme précédemment, la perte de l'état liquide des molécules amphiphiles [23].

B.I.1.4.4. Concentration micellaire critique

Les nombreuses applications des tensioactifs reposent en partie sur leur capacité à former des micelles. La concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto-associe sous forme micellaire en solution aqueuse est dénommée *concentration micellaire critique* (CMC). Cette formation est régie par la loi d'action de masse et met en jeu des forces antagonistes d'origines diverses. Elle entraîne une variation brusque des propriétés physicochimiques du système, qui se traduit par des changements de pente rapides dans les courbes de variation de ces propriétés.

La valeur de la concentration micellaire critique est une caractéristique du tensioactif. Elle dépend non seulement de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire), mais également de facteurs externes, tels que la concentration en électrolytes ou la température.

La CMC est simplement une mesure de l'énergie libre de micellisation (ou énergie libre de dissolution des micelles dans la solution de monomères). Parmi les facteurs qui peuvent influencer la valeur de la concentration micellaire critique des différents tensioactifs, on peut citer la structure du tensioactif, l'ajout d'électrolyte ou d'additif organique ainsi que la température :

- **Effet de la structure du tensioactif**

La *CMC* diminue en fonction du nombre de carbones de la chaîne alkyle, pour se stabiliser entre les longueurs de chaînes C_{16} et C_{18} [24].

La *CMC* peut augmenter en présence d'un groupement polaire lié au dernier atome de carbone de la chaîne alkyle. Pour une même longueur de chaîne hydrophobe, la *CMC* d'un tensioactif ionique est supérieure à celle d'un tensioactif non ionique ou zwitterionique.

Pour les tensioactifs ioniques, la *CMC* est liée aux interactions entre les micelles et les contre ions. Plus ces derniers sont liés ou proches (cela dépend de la polarisabilité de la partie polaire) de la couronne micellaire, plus la *CMC* diminue (influence du taux d'association).

- **Effet de l'ajout d'électrolyte**

L'ajout d'électrolytes à une solution micellaire peut avoir une influence importante sur les propriétés d'un système à tensioactifs ioniques. Selon *P. Mukerjee*, le changement de la *CMC* d'un tensioactif en présence de sel peut être attribué aux effets « *salting out* » ou « *salting in* » sur les différents groupements hydrophobes du tensioactif, ce qui est dû aux interactions entre l'eau et les ions, pouvant avoir un effet sur le coefficient d'activité du sel [25]. Si la concentration en sel augmente, le coefficient d'activité augmente et l'effet provoqué est dit « *salting out* » ; dans le cas inverse, le sel solubilisé provoque un effet « *salting in* ». L'ajout de sel provoque la diminution des forces de répulsion électrostatiques entre les têtes polaires, ce qui favorise l'agrégation des tensioactifs et engendre une diminution de la *CMC*. L'ajout de sel favorise l'agrégation des tensioactifs, en augmentant la taille des micelles selon *E. W. Anacker* et *M. L. Corrin* [26, 27].

La nature du contre ion peut enfin intervenir dans le changement de la *CMC*, où par exemple, cette dernière diminue en fonction de l'électronégativité des éléments ($F^- > Cl^- > Br^- > I^-$) selon *P. Mukerjee* [25, 28].

- **Effet d'un additif organique**

L'ajout d'une petite quantité d'une substance organique peut avoir une influence remarquable sur la *CMC*. Selon la nature de la substance solubilisée, celle-ci serait plus ou moins soluble dans l'eau et modifierait sa structure quasi-cristalline [29]. Deux effets peuvent être ici énumérés :

- Une molécule organique stabilisant la structure de l'eau aura tendance à diminuer la *CMC*.

- Une molécule démolissant la structure de l'eau tendra au contraire à augmenter la *CMC*. Ainsi, plus la substance active à solubiliser est hydrophobe, plus les tensioactifs ont tendance à s'agréger rapidement, plus faible est la *CMC*. Le bilan de toutes les interactions mises en jeu déterminera donc l'influence de la substance sur la micellisation.

- **Effet de la température**

D'après *Tokuhiro et Ionescu*, il existerait, selon la relation entre l'énergie libre standard de *Gibbs* et le phénomène de micellisation, une dépendance de la *CMC* à la température. A des températures élevées, et du fait de l'agitation thermique, une légère augmentation de la *CMC* pourrait avoir lieu. Un effet contraire induit une diminution de la couche d'hydratation et donc une diminution de la *CMC* [30, 31].

B.I.1.4.5. Solubilité

Lorsqu'elle a lieu, la formation de micelles rend favorable la dissolution des tensioactifs dans l'eau, en réduisant l'aire de contact entre les chaînes hydrocarbonées et l'eau.

Concernant la variation de la solubilité des tensioactifs dans l'eau avec la température, deux cas particuliers peuvent être mentionnés :

- La solubilité des tensioactifs ioniques dans l'eau croît brusquement à partir d'une certaine température appelée point de *Krafft* ou température critique de micellisation. La connaissance du point de *Krafft* est souvent nécessaire et, dans la plupart des applications, il est indispensable de choisir un tensioactif dont le point de *Krafft* est inférieur à la température d'utilisation.

- La solubilité dans l'eau des tensioactifs non ioniques polyéthoxylés diminue lorsque la température augmente. La température à partir de laquelle une solution de concentration donnée en tensioactif polyéthoxylé décante est appelée *point de trouble*. La valeur du point de trouble croît généralement avec le nombre de motifs éthoxylés.

- **Point de *Krafft***

A partir d'une certaine valeur de la température, la courbe de solubilité des tensioactifs ioniques augmente de manière quasi-exponentielle; cette valeur de la température est dite point de *Krafft*, le procédé de micellisation étant alors initié. Le point de *Krafft* correspond à l'intersection de la courbe de solubilité et celle de la *CMC*.

Aux faibles concentrations en tensioactif, nous pouvons trouver des solutions de monomères de part et d'autre du point de *Krafft*. Aux concentrations plus élevées et au dessus

du point de *Krafft*, le tensioactif existe sous forme de micelles. Celui-ci précipite sous forme de cristaux hydratés en deçà du point de *Krafft* et dès lors, il n'y a pas formation de micelles. (figure B.10).

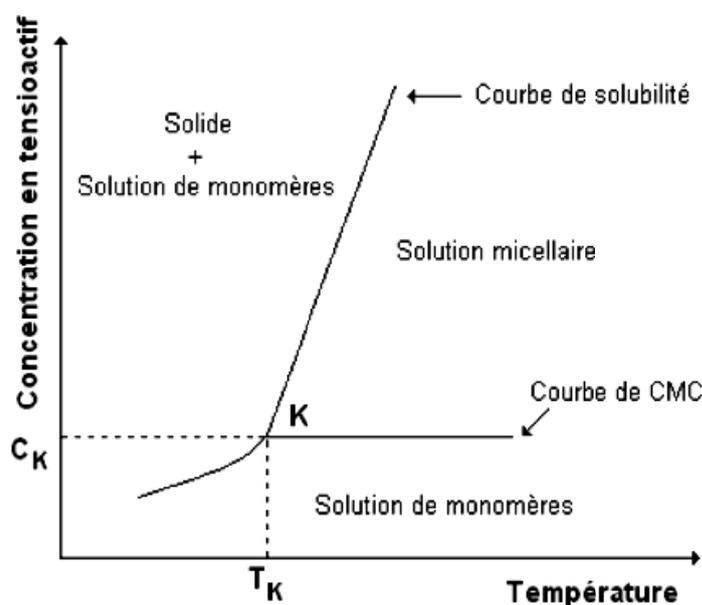


Figure B.10 : Point de Krafft

- **Point de trouble**

Le point de trouble est un paramètre caractéristique des tensioactifs non ioniques. Lorsque l'on chauffe une solution micellaire refermant ces surfactifs, l'apport d'énergie thermique provoque une déshydratation partielle de la chaîne hydrophile en rompant les liaisons hydrogène entre les motifs oxyéthylènes et l'eau [32-35]. La majeure partie du tensioactif demeurant cependant hydraté, celui-ci se sépare de sa solution, provoquant ainsi un trouble. La taille des micelles augmente rapidement avec la température, le rayon s'accroît tellement que le système démixte.

Le point de trouble correspond donc à la température minimale à partir de laquelle les solutions micellaires se séparent en deux phases (figure B.11). Les molécules de tensioactif s'associent pour former une phase concentrée en tensioactif, appelée « *coacervat* » (du latin *coacervo* : s'entasser les uns sur les autres) et qui est en équilibre avec une autre phase aqueuse à faible concentration en tensioactif, appelée *phase diluée*, où la concentration est de l'ordre de la CMC [36-37]. Signalons également que la température de trouble demeure très

sensible aux agents externes, tels que les électrolytes, les alcools, les additifs organiques et les tensioactifs ioniques.

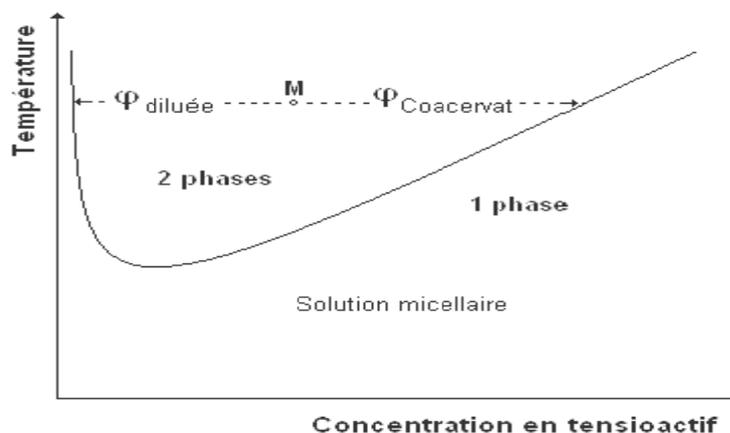


Figure B.11: Diagramme de phases d'un système eau-tensioactif non ionique

En règle générale, plus le nombre de motifs d'oxyéthylènes liés à la chaîne hydrophobe croît, plus le point de trouble du tensioactif non ionique augmente.

De même, dans une série donnée, le point de trouble évolue en sens inverse de la longueur de la chaîne hydrophobe (cas des alcools gras éthoxylés, par exemple).

B.I.1.4.6. Solubilisation

D'un point de vue analytique, l'une des plus importantes propriétés des agrégats micellaires est leur capacité à solubiliser des substances de natures différentes [38]. A l'échelle moléculaire, la solubilisation consiste en une dissolution spontanée d'une substance (solubilisat) grâce à des interactions réversibles (électrostatiques, hydrophobes et/ou liaisons hydrogène) avec les micelles d'un tensioactif présent dans un solvant donné, afin de former une solution isotrope, thermodynamiquement stable, dans laquelle l'activité thermodynamique du solubilisat est réduite [39-41].

En outre, des études ont été réalisées et qui ont permis de relier les sites de solubilisation dans la micelle à la nature et à la polarité de différents solubilisats [38, 40, 42, 43]. *Li* et *Chen* ont montré par ailleurs, que la cinétique de solubilisation est habituellement gouvernée, soit par le phénomène de diffusion soit par les propriétés interfaciales [41].

La figure B.12 illustre les différents sites de solubilisation dans la micelle :

CHAPITRE B.I: GÉNÉRALITÉS ET ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES AGENTS TENSIOACTIFS ET L'EXTRACTION PAR POINT DE TROUBLE

- (A) : l'adsorption à la surface des micelles peut se produire avec des solubilisants (métalliques ou organiques) dans les micelles ioniques ou mixtes,
- (B) : les solubilisants tels que le phénol et l'*o*-nitroaniline sont incorporés (généralement par le biais de liaisons hydrogène) entre les chaînes oxyéthylènes des tensioactifs polyéthoxylés,
- (C) : certains solubilisants, comme le benzène et le naphthalène, sont incorporés dans la " palissade ", entre les parties hydrophile et hydrophobe,
- (D) : les solubilisants non polaires (hydrocarbures aliphatiques, par exemple) sont enfin incorporés dans le cœur des micelles.

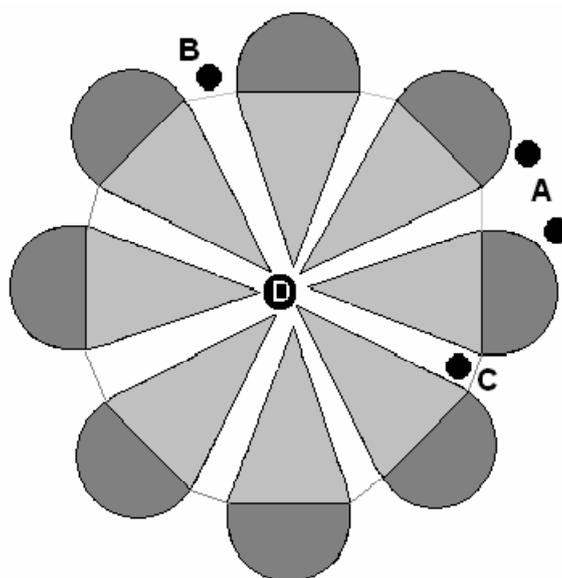


Figure B.12: Localisation des solubilisants dans la micelle

B.I.1.4.7. Biodégradabilité

Les tensioactifs sollicités dans des applications spécifiques doivent répondre aux normes de législation des produits chimiques et aux critères imposés par leur domaine d'application. Ils doivent également répondre aux impératifs de biodégradabilité et de toxicité.

En ce qui concerne les possibilités de biodégradation des tensioactifs, on distingue deux stades :

- la biodégradation primaire, correspondant à une biodégradation partielle de la structure moléculaire de la substance et qui conduit à la perte d'une ou de plusieurs propriétés caractéristiques,

- la biodégradabilité ultime, qui correspond à une biodégradation complète de la structure moléculaire avec formation de dioxyde de carbone, d'eau, de dérivés minéraux, ou de constituants des micro-organismes.

De nombreux tensioactifs non ioniques présentent un meilleur impact sur l'environnement et des propriétés toxicologiques moindres, comparées à celles des tensioactifs anioniques, cationiques ou certains amphotères. Leurs produits de dégradation ont sur l'environnement un effet relativement faible (voire inexistant), ce qui est à l'origine de l'accroissement de leur utilisation. Les alcools gras linéaires ou quasi-linéaires possèdent en général de bonnes biodégradabilités primaire et ultime. En revanche, les alkylphénols éthoxylés, malgré une bonne biodégradabilité primaire, possèdent une biodégradabilité ultime réduite (probablement à cause de la ramification de la chaîne hydrophobe) donc, des effets néfastes possibles.

Les agents tensioactifs, éventuellement présents dans des effluents industriels, ne doivent pas être tenus pour seuls responsables de dégâts dans l'environnement. En effet, les concentrations admises dans les rejets doivent respecter la législation en vigueur, ces dernières variant généralement entre 0,01 et 0,1 mg/L [42].

Il est enfin nécessaire de mentionner que par rapport aux tensioactifs anioniques, cationiques et certains amphotères, les tensioactifs non ioniques possèdent en général une toxicité moins forte et un effet moindre sur la santé humaine (irritation de la peau et sensibilisation). De ce fait, ils demeurent particulièrement appréciés dans toute application nécessitant un contact prolongé avec la peau dont, l'industrie cosmétique, pharmaceutique, etc... [44].

B.I.2. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

B.I.2.1 Généralités

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation largement utilisée à l'échelle industrielle, dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie classique, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique et l'industrie agroalimentaire.

Les recherches bibliographiques récentes montrent que l'extraction liquide-liquide est de plus en plus utilisée dans le domaine industriel, notamment pour la récupération de nombreux polluants organiques (acides organiques, phénols,...), à partir d'effluents aqueux résiduels, dans le cadre du traitement et de la dépollution des eaux. Cette méthode constitue un substitut de choix à beaucoup d'autres techniques de séparation dont la précipitation et la

filtration, devant être complétées par les techniques d'échange d'anions ou d'adsorption sur charbon actif.

Par ailleurs, l'extraction liquide-liquide peut être envisagée pour la séparation de nombreux mélanges organiques et/ou minéraux, étant donné qu'elle consomme peu d'énergie et remplace efficacement des techniques classiques telles que la distillation.

L'application industrielle de l'extraction par solvant passe par l'exploitation de connaissances relevant de domaines traditionnels (thermodynamique et cinétique de transfert de matière), mais aussi de domaines plus spécifiques (physico-chimie des interfaces et des systèmes micellaires, par exemple).

B.I.2.2. Principe de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est un procédé qui permet la séparation de deux ou plusieurs constituants d'un mélange, mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides non totalement miscibles. Ce procédé de séparation consiste à ajouter à un mélange homogène liquide, dont on veut extraire un ou plusieurs constituants (solutés métalliques ou organiques), un autre liquide non totalement miscible (solvant), dans lequel ces constituants sont solubles. Bien que le principe de cette technique soit relativement simple, les modalités de mise en œuvre doivent être choisies en fonction d'un grand nombre de paramètres tels que, la température, le *pH*, le solvant, etc...

B.I.2.3. Les tensioactifs en extraction liquide-liquide

L'utilisation des tensioactifs dans le domaine de l'extraction liquide-liquide en général acquiert au fil des décennies une importance sans cesse grandissante. En effet, le phénomène de micellisation inhérent aux produits tensioactifs est mis à profit dans de nombreuses opérations d'extraction classiques de polluants divers (métalliques ou organiques), difficilement extractibles. De nombreux tensioactifs anioniques, cationiques et autres sont ainsi utilisés, aussi bien à l'échelle du laboratoire qu'à l'échelle industrielle, dans la récupération de polluants divers ou la séparation de leurs mélanges [45-48].

Par ailleurs, des systèmes d'extraction basés sur les tensioactifs non ioniques ont été décrits comme une alternative aux systèmes conventionnels d'extraction liquide-liquide. C'est grâce aux nombreuses propriétés inhérentes à ces composés (adsorption aux interfaces, micellisation, solubilisation et point de trouble) que leur emploi touche de nombreux procédés d'extraction liquide-liquide (microémulsions, micelles inverses, membranes liquides et point

de trouble) et autres procédés apparentés (ultrafiltration micellaire), dont nous résumons les plus importants :

B.I.2.3.1. Extraction par microémulsion

Bien que relativement peu appliqué à l'échelle industrielle, l'intérêt accordé à l'extraction par microémulsion ne cesse de croître, du fait des nombreuses potentialités de cette technique [49-51]. Parmi les applications récemment développées, celles mettant à profit une des trois propriétés originales des microémulsions dont, les très faibles tensions interfaciales (récupération du pétrole), le pouvoir solubilisant élevé vis-à-vis des composés hydrophiles et des composés lipophiles (décontamination des sols) ainsi que la présence de micro-domaines aqueux ou huileux (fabrication de nanoparticules).

L'extraction par microémulsion permet en outre d'offrir une aire interfaciale microscopique gigantesque (typiquement $10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{L}^{-1}$) et une vitesse d'échange élevée entre la phase continue et la phase aqueuse dispersée [51, 52].

De nombreux travaux ont été réalisés sur l'extraction des cations métalliques par microémulsion et qui ont permis d'établir son mécanisme détaillé, en jouant sur les paramètres critiques permettant d'optimiser le procédé [53-56].

B.I.2.3.2. Ultrafiltration micellaire

L'ultrafiltration des particules solubles est un procédé de séparation soluté-solvant à membranes, sous l'action de la pression. Cette technique est utilisée pour la séparation de composés adsorbés ou solubilisés dans des agrégats micellaires, selon des critères d'affinité ou de répulsion entre les molécules et la membrane (figure B.13). Il s'agit d'un procédé d'épuration des effluents aqueux efficace et peu coûteux en énergie.

De nombreux systèmes micellaires constitués par des tensioactifs ioniques et/ou non ioniques ont été appliqués dans l'ultrafiltration de composés organiques divers [57-61] ou de cations métalliques [62-64]. La séparation énanti-sélective de nombreux composés aminés a enfin été réalisée par ultrafiltration micellaire [65-67].

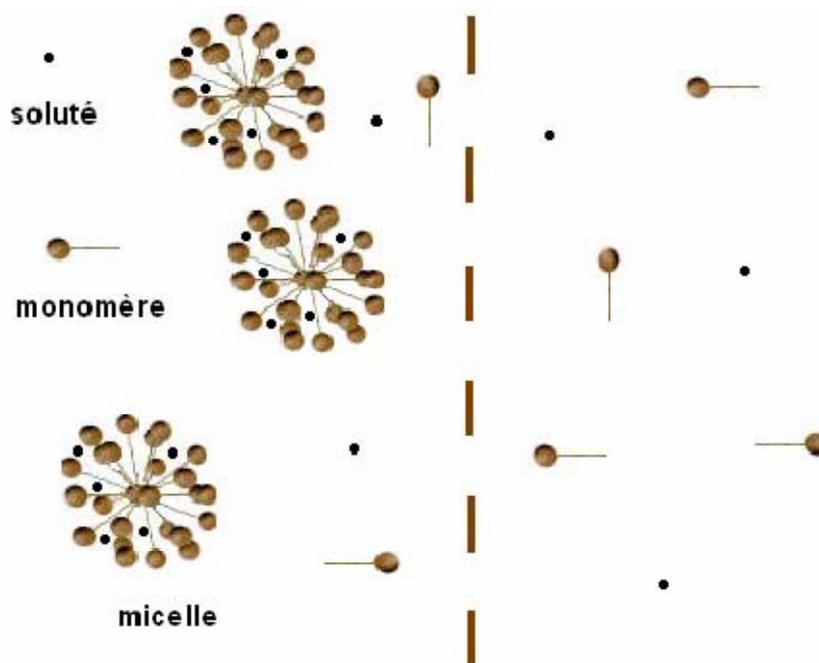


Figure B.13: Principe de l'ultrafiltration micellaire

B.I.2.3.3. Extraction par point de trouble

L'extraction par point de trouble ou extraction à deux phases aqueuses constitue une alternative aux systèmes conventionnels d'extraction liquide-liquide. Tel que cela a préalablement été évoqué en paragraphe B.I.1.4.5, cette technique est le résultat de la séparation d'un soluté entre les deux phases aqueuses (coacervat et phase diluée), en fonction de son affinité pour le tensioactif non ionique. L'extraction par point de trouble est souvent utilisée pour la dépollution d'effluents industriels divers ainsi que pour la séparation et/ou la préconcentration de molécules d'intérêt biologique, en guise d'étape préalable à leur dosage.

Nous évoquerons dans ce qui suit le principe de cette technique, son mécanisme, ses avantages ainsi que quelques rappels bibliographiques concernant son utilisation dans l'extraction des cations métalliques, par utilisation de tensioactifs non ioniques et d'agents extractants divers [38].

B.I.3. GÉNÉRALITÉS ET ÉLÉMENTS BIBLIORAPHIQUES SUR

L'EXTRACTION PAR POINT DE TROUBLE

B.I.3.1. Généralités sur l'extraction par point de trouble

B.I.3.1.1. Principe de l'extraction par point de trouble

La technique d'extraction par point de trouble, dite aussi par coacervat, est basée sur les phénomènes de solubilisation et du point de trouble des tensioactifs non ioniques

polyéthoxylés. Elle est utilisée dans des opérations de dépollution d'effluents industriels ou de concentration de composés organiques en vue de leur valorisation. Un tiers corps dissous dans l'eau, tel qu'un soluté métallique, après complexation par un ligand hydrophobe approprié, se partagera nettement en faveur du coacervat grâce au phénomène de solubilisation micellaire [38, 68]. Quand on élève la température, l'hydratation des groupes $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$ se réduit et la séparation de phases survient facilement.

Les micelles se séparent de la phase aqueuse, en formant une phase concentrée peu hydratée, qu'on appelle coacervat. Les solutés sont concentrés dans ce coacervat, qui peut être séparé de la phase aqueuse [60, 69-71] (figure B.14). Il s'établit alors un équilibre dont les caractéristiques dépendent de la nature et de la quantité du tensioactif et du solubilisé ainsi que de la température.

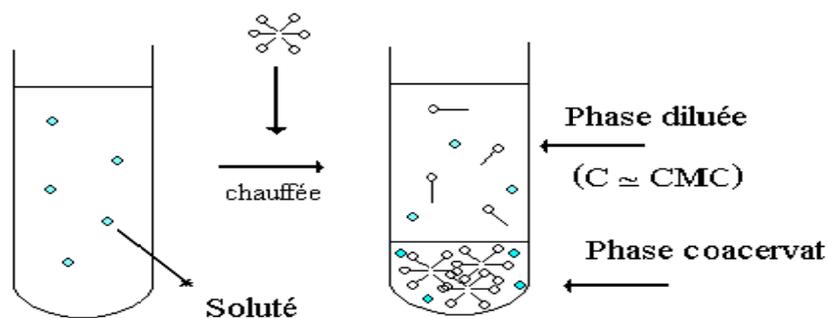


Figure B.14: Principe d'extraction par coacervat

B.I.3.1.2. Mécanisme de la séparation des phases

Le mécanisme selon lequel la séparation des phases a lieu n'est pas parfaitement élucidé. *M. J. Schick et coll.* et *T. Nakagawa* l'expliquent par la diminution de la solubilité du tensioactif dans l'eau, suite à un affaiblissement des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et la tête polaire du tensioactif (déshydratation), quand le système est chauffé [72, 73]. *V. Degiorgio* suggère que ce mécanisme est dû à un changement dans les interactions entre micelles qui, répulsives à basse température, deviennent attractives à température élevée [74]. Par ailleurs, *J. D. Thurston et coll.* [75] et *D. Blankschtein et coll.* [76] suggèrent que lorsque la température augmente, le changement de conformation des groupes éthoxyls de la tête du tensioactif provoque une réduction du moment polaire rendant la tête du tensioactif moins hydrophile. Ce même mécanisme s'explique enfin selon *B. Lindman et H. Wennerström* par

l'effet de la température sur l'augmentation du nombre d'agrégation des micelles (croissance des micelles) [77].

B.I.3.1.3. Facteurs influençant le point de trouble

Lorsqu'on travaille en solution aqueuse, il est possible de modifier la température de trouble de tensioactifs non ioniques polyéthoxylés, dans le sens d'une diminution ou d'une augmentation de celle-ci. Ceci peut être réalisé en ajoutant dans le système binaire (eau/tensioactif), un sel, un soluté organique plus ou moins polaire (co-solvant ou autre), ou même un autre tensioactif. Selon les cas, l'additif va principalement modifier la structure de l'eau et/ou interagir avec les agrégats micellaires. Pour cela, l'optimisation des paramètres régissant le point de trouble des tensioactifs non ioniques en présence d'additifs est souvent une pratique courante, devant leur application dans les divers procédés industriels. Nous énumérons dans ce qui suit, quelques détails relatifs à la transition de phase des alcools polyéthoxylés, lors de l'ajout d'additifs divers.

- **Effet des électrolytes**

Nombreuses sont les études évoquées dans la littérature et qui portent sur l'influence d'électrolytes divers sur le point de trouble de solutions aqueuses de tensioactifs non ioniques [78-84]. Il a été établi entre autre, que les électrolytes lyotropes (NaCl, KCl,...) abaissent la température de trouble des tensioactifs non ioniques (tel l'*oxo-C₁₀E₆* par exemple, figure B.15), en raison de la déshydratation des motifs oxyde d'éthylène. Ces mêmes électrolytes induisent des propriétés structurantes de l'eau, la rendant ainsi moins disponible pour l'hydratation des agrégats micellaires. Ce phénomène, connu sous le nom d'effet de relargage (*salting-out*), impose donc un affaiblissement des liaisons hydrogène entre les unités oxyde d'éthylène et les molécules d'eau d'hydratation.

Il a été établi par ailleurs et dans le cadre du même travail, que les électrolytes hydrotropes (NaSCN, SCN,...) élèvent la température de trouble de l'*oxo-C₁₀E₆*, en raison de leurs propriétés déstructurantes de l'eau, rendant celle-ci plus disponible pour hydrater les micelles. L'augmentation de la solubilité de l'*oxo-C₁₀E₆* dans l'eau est donc attribuée à la formation de liaisons hydrogène s'établissant entre sa partie polaire (oxydes d'éthylène) et les molécules d'eau d'hydratation. Ce phénomène est couramment appelé " *salting-in* ". L'ensemble des résultats obtenus s'avèrent ici en parfait accord avec les travaux de *Schott et coll.* [78-80] ainsi qu'avec la série d'*Hofmeister*, classant les sels selon leur influence sur la solubilité des tensioactifs non ioniques :



Il est à préciser, que les résultats mis en évidence par *H. Schott et coll.*, *B. S. Valaulikar et coll.* [81], *K. Materna et coll.* [82], *J. L. Chai et coll.* [83] et *S. K. Sharma et coll.* [84], suggèrent que l'effet des cations (K^+ , Na^+ ...) ne semble pas être significatif, comparé à celui des anions, bien que certains d'entre eux puissent former des complexes avec les atomes d'oxygène des chaînons oxyde d'éthylène du tensioactif (on n'observe aucune extraction de cations métalliques par point de trouble lorsqu'on n'utilise que des agents tensioactifs polyéthoxylés).

Nous pouvons donc conclure que la présence d'électrolytes *lyotropes* et *hydrotropes* modifie le point de trouble d'une solution aqueuse d'alcool polyéthoxylé, en favorisant ou en perturbant la structuration des molécules d'eau.



Figure B.15 : Structure simplifiée d'une molécule d'alcool polyéthoxylé (C_iE_j)

- **Effet de tensioactifs**

De nombreux auteurs ont établi que l'addition d'un tensioactif ionique à une solution micellaire de tensioactif non ionique repoussait la température de trouble de façon progressive. L'addition du dodécylsulfate de sodium (*SDS*) par exemple s'avère élever considérablement le point de trouble des tensioactifs éthoxylés propoxylés (*oxo-C₁₀E₃P₄E₂*) [78, 79, 81, 83-86]. Ceci s'expliquerait par la formation de micelles mixtes chargées négativement, diminuant ainsi l'attraction intermicellaire. Les chaînes hydrophobes (dodécyle) des monomères de *SDS* pourraient ainsi s'insérer dans la micelle, tandis que les têtes polaires (SO_4^{2-}) resteraient à la périphérie; la formation de micelles mixtes chargées mènerait alors à une répulsion intermicellaire et une stabilisation de la micelle. La répulsion électrostatique entre les têtes polaires négativement chargées expliquerait donc le décalage du point de trouble vers les plus hautes températures.

Contrairement aux tensioactifs ioniques, les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés, ne modifiant pas la charge de la micelle, agissent de manière régulière selon leurs propres points de trouble, inférieurs ou supérieurs à celui de l'autre tensioactif non ionique. L'introduction de tensioactifs non ioniques induit donc une grande flexibilité dans la valeur de la température de trouble, ce qui permet d'envisager des applications à des usages très spécifiques.

- **Effet des composés organiques**

L'influence de l'addition d'alcools sur le point de trouble d'un certain nombre de tensioactifs non ioniques a fait l'objet de nombreux travaux cités dans la bibliographie et qui mettent en exergue le comportement de tels additifs dans un environnement aqueux, face aux agrégats micellaires. Nous citerons à titre d'exemple, l'étude réalisée sur l'influence d'alcools en C₁-C₃ sur le point de trouble de l'*oxo-C₁₀E₆* [87]. L'addition de tels alcools à chaînes courtes, totalement miscibles à l'eau, élève la température de trouble de l'*oxo-C₁₀E₆* en raison de leurs propriétés déstructurantes de l'eau. Celles-ci devenant plus disponibles pour l'hydratation des micelles, augmente ainsi leur point de trouble [83, 88-90].

A l'inverse, l'addition d'alcools à chaînes plus longues, lipophiles et donc partiellement miscibles à l'eau (butane-1-ol, butane-2-ol, 2-méthylpropane-1-ol, pentane-1-ol et pentane-2-ol), abaissent le point de trouble de l'*oxo-C₁₀E₆*. En effet, ces derniers constituants des agents structurants de l'eau, la rendent moins disponible pour l'hydratation des micelles, engendrant ainsi une diminution du point de trouble [91].

D'autres études ont par ailleurs porté sur l'influence d'autres additifs organiques, tels des composés aromatiques hydroxylés et aminés (alcool benzylique, 2-phényléthanol, 1-phényléthanol, phénol, aniline, *p*-toluidine, 2,4-diméthylaniline), sur la température de trouble d'une solution aqueuse à 2% massique d'*oxo-C₁₀E₆* [87]. Cette étude a révélé que la température de trouble diminue lors de l'ajout des solutés hydroxylés, pour adopter la séquence suivante : alcool benzylique > 2-phényléthanol > 1-phényléthanol > phénol.

L'addition d'amines aromatiques engendre par ailleurs la même diminution de la température de trouble et qui décroît selon l'ordre suivant : aniline > *p*-toluidine > 2,4-diméthylaniline.

De tels solutés, solubilisés préférentiellement dans la palissade hydrophile de la micelle forment, à travers leurs groupements OH ou NH₂, des liaisons hydrogène avec les groupements oxyde d'éthylène, ce qui favorise la réduction de la solubilité du tensioactif et, par conséquent, la séparation de phases [92].

B.I.3.1.4. Avantages de la technique d'extraction par point de trouble

L'extraction par point de trouble offre de nombreux avantages par rapport à l'extraction liquide-liquide conventionnelle ou extraction par solvant. En effet, se faisant en milieu purement aqueux, l'extraction par point de trouble évite les solvants organiques souvent volatils, toxiques et inflammables [36, 93-96]. En outre, lors de la séparation de

produits organiques par chromatographie d'adsorption, l'utilisation des tensioactifs non ioniques offre l'avantage d'être compatibles avec la phase mobile organique utilisée [97].

Les tensioactifs polyéthoxylés, possédant en outre des propriétés toxicologiques et écotoxicologiques relativement satisfaisantes, permettent de pratiquer une chimie "verte" respectueuse de l'environnement.

B.I.3.1.5. Paramètres régissant l'extraction par point de trouble :

Dans le but d'optimiser le fonctionnement du procédé d'extraction par point de trouble, certains facteurs gouvernant son efficacité ($E(\%)$), (fraction volumique du coacervat (φ_c), facteur de concentration du soluté métallique (F_c) ou coefficient de distribution du soluté (D_M)) doivent être finement étudiés. Ces principaux paramètres peuvent être définis comme suit :

- *Efficacité d'extraction :*

Tout comme dans le cas de l'extraction liquide-liquide classique, l'efficacité d'extraction dans un mélange à deux phases aqueuses est évaluée à travers le pourcentage de soluté métallique extrait dans le coacervat :

$$E(\%) = 100 \frac{D_M}{D_M + \left(\frac{V_d}{V_c} \right)} \quad (1)$$

D_M : coefficient de distribution du métal.

V_d : volume de la phase diluée.

V_c : volume du coacervat.

- *Fraction volumique du coacervat :*

La fraction volumique du coacervat (φ_c) se définit comme étant le rapport du volume de coacervat (V_c) au volume total de la solution initiale (V_0) :

$$\varphi_c = \frac{V_c}{V_0} \quad (2)$$

- *Facteur de concentration :*

Le facteur de concentration (F_c) s'exprime en fonction de la fraction volumique du coacervat par la relation suivante :

$$F_c = \frac{E}{100\varphi_c} \quad (3)$$

B.I.3.2. ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION PAR POINT DE TROUBLE DES CATIONS MÉTALLIQUES A L'AIDE D'EXTRACTANTS ORGANIQUES

La technique d'extraction par point de trouble (extraction par coacervat) connaît au fil des années un essor grandissant, comme l'atteste le nombre considérable de publications et d'ouvrages en la matière. L'intérêt accordé à cette technique se justifie par la diversité de ses applications dont notamment, l'extraction ou la préconcentration de toute sorte de polluants, aussi bien organiques (dérivés phénoliques) que métalliques (allant des métaux de transition aux métaux lourds) ainsi que la séparation de leurs mélanges.

Dans l'ensemble de ces pratiques, différents types d'extractants organiques ont été rapportés dans la littérature tels le 2-(2-pyridylazo)-2-naphthol (*PAN*), le 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol (*TAN*), etc...

Avant de relater les travaux les plus importants ayant été cités dans la littérature en matière d'extraction par point de trouble, nous avons jugé utile d'évoquer dans ce qui suit, quelques généralités sur le cuivre(II) qui nous intéresse dans ce travail, sur ses propriétés, sa toxicité et ses nombreux domaines d'utilisation.

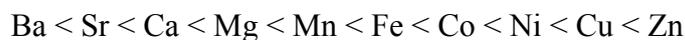
B.I.3.2.1. Le cuivre : Propriétés, utilisations et toxicité

a) Propriétés

Le cuivre, de symbole Cu et de numéro atomique 29, a une masse atomique de 63.55 g. C'est un métal ductile et malléable, de couleur rougeâtre. Le cuivre appartient au groupe *IB* de la classification périodique. Il est généralement présent dans l'environnement au degré d'oxydation (+II), mais peut également exister au degré (0), c'est-à-dire à l'état métallique, ainsi qu'aux degrés (+I) et (+III). Par ailleurs, le cuivre se coordine à divers ligands inorganiques (OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ,...) et organiques (phénols, acides carboxyliques, amines,...), sous sa forme oxydée. En solution, les complexes de Cu(II) sont très stables et

CHAPITRE B.I: GÉNÉRALITÉS ET ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES AGENTS TENSIOACTIFS ET L'EXTRACTION PAR POINT DE TROUBLE

présentent des constantes de formation élevées, tel que cela est reflété par la séquence d'*Irving-Williams* :



Dans son état d'oxydation (+II) le plus usuel, le cuivre constitue un système d^9 , pour lequel les coordinences 4 et 6 sont les plus fréquemment rencontrées.

La coordinence 4 est relativement courante et se caractérise souvent par une géométrie plane carrée, de symétrie D_{4h} . Les différentes bandes d'absorption visibles reflétées par cet entourage sont assignées aux transitions électroniques ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$, ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ et ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$.

La coordinence 6 la plus commune, souvent associée à une symétrie octaédrique O_h , est caractérisée dans le visible par une large bande d'absorption renvoyant à la transition ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$. Cette géométrie est parfois fortement distordue selon l'axe oz , faisant souvent descendre la symétrie d' O_h à D_{4h} , du fait de l'effet *Jahn-Teller* [98].

b) Utilisations

Le cuivre existe à l'état natif et principalement dans des minerais de chalcopyrrite (CuFeS_2), de chalcosine (Cu_2S) ainsi que sous forme de cuprite (Cu_2O).

Le cuivre est connu, extrait et utilisé par les humains depuis plus de 5000 ans. C'est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et plus particulièrement, de ses conductibilités électrique et thermique importantes.

Il est largement utilisé dans l'industrie électrique et dans la fabrication d'alliages tels que le laiton et le bronze. Le cuivre est aussi employé pour l'électro-placage, en photographie, pour les toitures, comme catalyseurs dans l'industrie chimique ainsi que pour l'élimination des mercaptans dans le raffinage du pétrole. Il est en outre beaucoup utilisé dans la préparation de pesticides ainsi que comme fongicide et agent antibactérien dans le domaine de l'agriculture [99].

c) Toxicité

Constituant naturel de l'écorce terrestre, le cuivre est présent dans l'environnement de manière ubiquitaire. C'est un élément métallique essentiel pour les organismes vivants; il participe à de nombreux processus tels, la pigmentation, le transfert d'électrons ou le transport d'oxygène dans certaines protéines. Toutefois, au-delà d'une certaine concentration, il devient toxique. Il est largement utilisé dans les secteurs de l'industrie et de l'agriculture. Il représente donc, via ses rejets, une menace potentielle pour les milieux aquatiques. Les effets nocifs du

cuivre sur les organismes vivants se traduisent généralement par des modifications des paramètres biochimiques et physiologiques. De nombreux cas d'intoxication au cuivre ont été décrits ainsi que leurs manifestations cliniques (troubles gastro-intestinaux essentiellement). En outre, des irritations des voies aériennes supérieures et cutanées (anorexie, nausée, diarrhée, dermatite, anémie hémolytique aiguë,...) ont aussi été rapportées [100].

B.I.3.2.2. Les différents ligands organiques utilisées dans l'extraction par coacervat des ions métalliques

Le 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (*PAN*) fut le premier agent extractant utilisé par *H. Watanabe et coll.*, dans l'extraction par point de trouble du zinc(II), en présence du surfactant non-ionique *PONPE-7.5*. Le même ligand a ensuite été utilisé pour l'extraction d'une série d'ions métalliques dont, le nickel(II), le cobalt(II), le cadmium(II), l'uranium(IV) et certains lanthanides, en présence des surfactants *TX-100*, *TX-114* et *PONPE-20* (figure B.16) [69, 101-108].

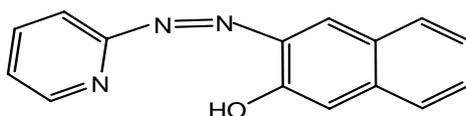


Figure B.16: Le 2-(2-pyridylazo)-2-naphthole (*PAN*) [69, 101-108]

Un certain nombre d'ouvrages rapportent l'utilisation de la 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol (*TAN*) vis-à-vis d'ions métalliques divers tels, Mn(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Pb(II) et Cu(II), en présence des agents surfactants, *TX-100*, *TX-114* et *PONPE-7.5* (figure B.17) [109-113].

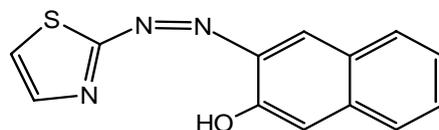


Figure B.17: Le 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol (*TAN*) [109-113]

Le *O,O'*-diéthylthiophosphate d'ammonium (*DDTPA*), dérivé de l'acide dithiophosphorique, s'est avéré être un bon agent extractant des métaux lourds Cd(II), Pb(II) et de certains métaux nobles tels, l'or(III), l'argent(I) et le palladium(II), en présence du *TX-114* (figure B.18) [114-118].

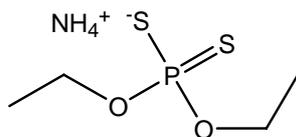


Figure B.18: DDTPA, dérivé de l'acide dithiophosphorique [114-118]

De nombreux agents chélatants, dont la 8-hydroxyquinoline (HQ) et ses dérivées, la 2-méthyl-8-hydroxyquinoline (HMQ), la 5-butyloxyméthyl-8-hydroxyquinoline (HO₄Q) et la 5-hexyloxyméthyl-8-hydroxyquinoline (HO₆Q), extractants des métaux de transitions divalents (Mn²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺), trivalents (Fe³⁺, Cr³⁺), des lanthanides (Gd³⁺, La³⁺, Sc³⁺, Yt³⁺) et de l'uranium(VI) ont fait l'objet de plusieurs études récentes, avec le TX-114 ou le TX-100 comme agents surfactants (figure B.19) [115-121].

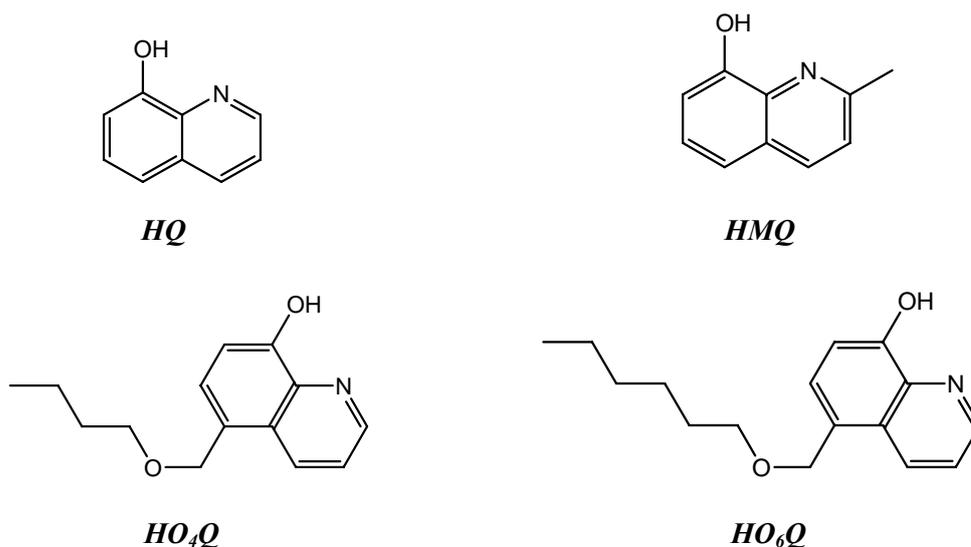


Figure B.19: Quelques hydroxyquinolines utilisées comme extractants chélatants [115-121]

La dithizone (H₂Dz), connue dans la littérature par son fort pouvoir complexant, a été amplement utilisée avec le Triton X-114 dans l'extraction du manganèse(II), du cuivre(II), du nickel(II), du cobalt(II), du cadmium(II), du mercure(II) et de l'argent(I) (figure B.20) [122-127].

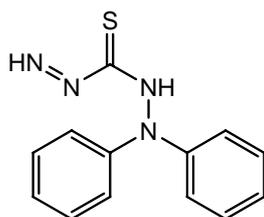


Figure B.20 : La dithizone, utilisée comme agent extractant [122-127]

Certains agents monocarboxyliques, à l'instar de l'acide caprique, de l'acide naphthoïque, de l'acide undécanoïque et des dérivés de l'acide 4-aminosalicylique, ont par ailleurs été utilisés avec succès dans l'extraction du cuivre(II), du nickel(II), du zinc(II), du fer(III) et même de l'ion uranyle(VI), en présence de surfactants non-ioniques divers tels, le *OP-10*, le *TX-100* et le *C₁₂E_{4,2}* (figure B.21) [128-130].

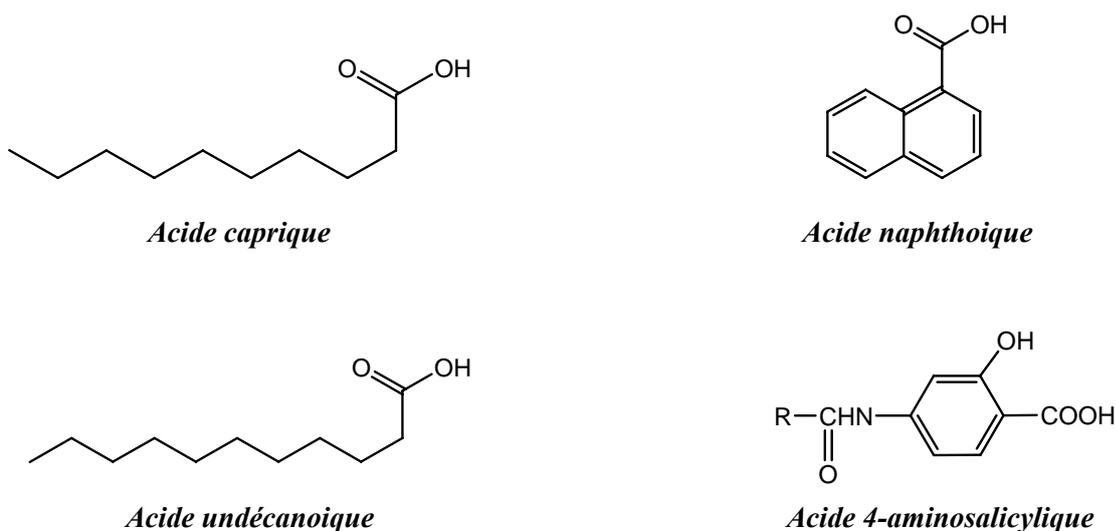


Figure B.21: Les acides monocarboxyliques utilisés comme agents extractants [128-130]

D'autres types de ligands organiques tels, les calixarènes, l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique (*D2EHPA*), les diamidédiols, le 2-mercaptopbezothiazol, le 1-phényl-3-méthyl-4-benzoyl-5-pyrazolone (*HPMBP*) et la pyrrolidine dithiocarbamate d'ammonium (*APDC*) ont enfin été utilisés avec le *TX-114* et le *TX-100* comme agents surfactants, dans l'extraction par coacervat des métaux de transition, des lanthanides, voire même de l'ion argent Ag(I) [131-139].

Nous évoquerons en fin de cette revue bibliographique, quelques travaux concernant des opérations d'extraction réalisées avec des bases de *Schiff*, dont l'utilisation comme agents extractants se justifie par la facilité de leur mise en œuvre, leur stabilité, leur affinité envers différents types de cations métalliques ainsi que de nombreuses autres propriétés intéressantes. Du fait de leur diversité et de leur importance, l'utilisation des bases de *Schiff* en extraction liquide-liquide connaît au fil des années un essor grandissant, comme l'atteste le nombre de publications, d'ouvrages et de mises au point réalisés dans le domaine.

Il est tout de même à signaler, qu'en dépit des nombreux travaux réalisés dans ce domaine, ceux concernant l'utilisation de ces mêmes substrats dans des opérations d'extraction par point de trouble demeurent nettement moins prolifiques. Nous en rappelons dans ce qui suit, quelques références se rapportant à ce sujet, par ordre d'apparition chronologique.

F. *Shemirani* et coll. étudièrent durant les années 2003 et 2004 le comportement extractant de deux bases de *Schiff* tétradentées à l'égard de Cr(III) et Cr(VI), dans un système à deux phases aqueuses [140, 141]. Il s'agit en l'occurrence de la *N,N'*-bis(2-méthoxybenzaldéhyde)éthylènediamine et la *N,N'*-bis(α -méthylsalicylidène)propane-1,3-diimine, avec le *TX-114* comme agent surfactant (figure B.22). L'évaluation des rendements d'extraction a révélé une meilleure extractibilité du chrome(III) par les deux ligands organiques.

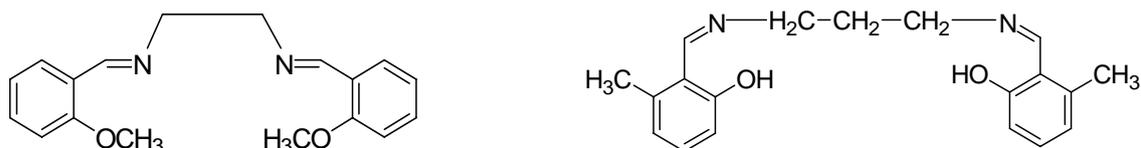


Figure B.22 : Bases de *Schiff* utilisées dans l'extraction du chrome(III) [140, 141]

Les mêmes auteurs ont mis au point en 2006 de nouvelles bases de *Schiff* tétra- et hexadentées, possédant respectivement des groupements thiol et oxime (figure B.23, structures (a) et (b) respectivement). Ces dernières ont ensuite été utilisées comme agents extractants vis-à-vis de l'argent(I), cuivre(II) et nickel(II), en présence du *Triton X-114*. Un certain nombre de paramètres régissant l'extraction de chaque ion métallique (*pH*, concentration du ligand,...) ont ainsi été optimisés lors de cette étude [142, 143].

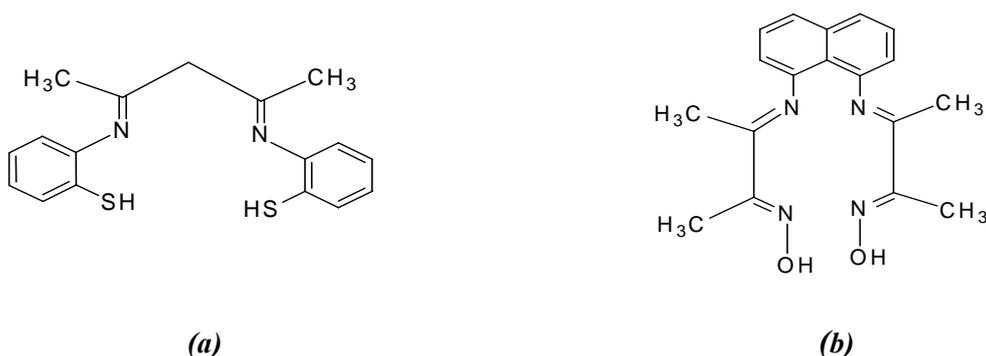


Figure B.23 : Bases de Schiff polydentées extractantes, renfermant des groupements thiol et oxime respectivement [142, 143]

Une nouvelle mono-base de Schiff a été synthétisée par *K. Suvadhan* et coll. en 2007, par action de la 5-amino-1,10-phénanthroline sur la 4'-formylbenzo-15-couronne-5 (figure B.24). Les propriétés extractantes de ce ligand ont été explorées vis-à-vis du nickel(II), en présence du surfactant *TX-114*. Des efficacités d'extraction notables ont été obtenues pour différentes concentrations en Ni(II), dans le domaine de *pH* 7 à 9 [144].

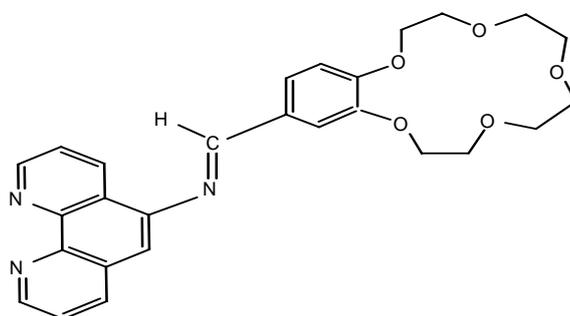


Figure B.24 : Mono-Base de Schiff utilisée par *K. Suvadhan* et coll. [144]

Par ailleurs, *K. Kiran* et coll. ont extrait avec succès, en 2008, le chrome(III), par utilisation du *TX-100* et d'une di-base de Schiff pentadentée, dérivée de la thio-urée, à savoir la *N, N'*-bis(2-hydroxy-1-naphthaldéhyde)thio-urée (figure B.25) [145].

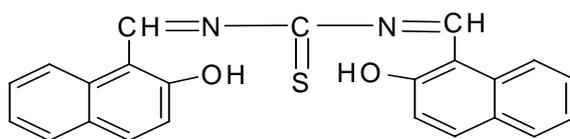


Figure B.25 : Di-base de Schiff extractante issue de la thio-urée [145]

L'extraction du cuivre(II) à l'aide de la *N,N'*-bis(2-hydroxyacétophénone)-1,2-propanediimine, en présence du surfactant non-ionique *TX-114* a été explorée par *S. A. M. Fathi* et coll. en 2009 (figure B.26). Les résultats obtenus ont établi une forte extraction de Cu(II) au-delà d'un *pH* égal à 4 [146].

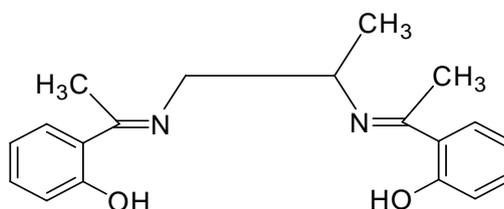


Figure B.26 : *N, N'*-bis (2-hydroxyacétophénone)-1,2-propanediimine utilisée dans l'extraction de Cu(II) [146]

Durant la même année, *S. Dadfarnia* et coll. ont procédé à l'extraction du plomb(II) avec la *N,N'*-bis(salicylidène)éthylènediamine (*Salen*), en présence du *Triton X-114* (figure B.27). Des paramètres d'extraction tels, le *pH*, la température,... ont ici été optimisés [147].

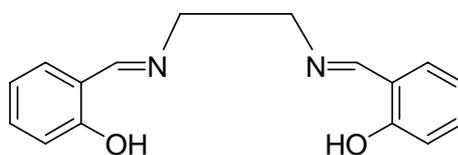


Figure B.27 : *N,N'*-bis(salicylidène)éthylènediamine, dite *Salen* [147]

N. Baghban et coll. ont réalisé l'extraction du cobalt(II) par le 2-[(2-mercaptophénylimino) méthyl]phénol (*MPMP*), en présence du *TX-114* (figure B.28). Cet ion métallique a été séparé de la solution aqueuse micellaire avec un facteur de concentration notablement élevé [148].

CHAPITRE B.I: GÉNÉRALITÉS ET ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES AGENTS TENSIOACTIFS ET L'EXTRACTION PAR POINT DE TROUBLE

Les mêmes auteurs ont utilisé en 2012 le *MPMP* avec le *TX-114* dans l'extraction du cuivre(II). Divers paramètres d'extraction tels le *pH*, la concentration en ligand,... ont été optimisés. Les résultats obtenus ont révélés une extractibilité accrue de Cu(II) dans la gamme de *pH* comprise entre 4 et 8 [149].

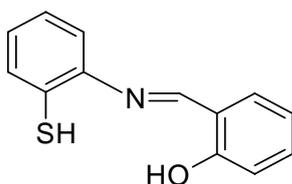


Figure B.28 : *MPMP* utilisé comme extractant dans la séparation de Co(II) [148,149]

N. Golbedaghi et coll. ont enfin élaboré, au cours de la même année, une nouvelle base de *Schiff* extractante lipophile mixtes (*L_{22pysa}*), possédant à la fois des noyaux phénoliques et pyridiniques (figure B.29). Un tel ligand a révélé une forte affinité extractive vis-à-vis du cadmium(II), en présence du *TX-114* [150].

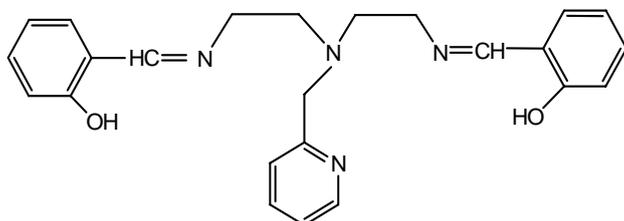


Figure B.29 : *L_{22pysa}* utilisée pour l'extraction de Cd(II) [150]

A la lumière des données bibliographiques évoquées et forts de l'ensemble des résultats établis en matière d'extraction par point de trouble des cations métalliques et des tensioactifs non-ioniques (structures, propriétés,...), nous entreprenons dans les prochains chapitres, un certain nombre d'études originales, portant sur l'exploration du comportement en solution de deux tensioactifs non-ioniques à savoir, le *Triton X-100* et le *Tergitol 15-S-7* et leur utilisation dans des opérations d'extraction par point de trouble du cuivre(II) en milieu sulfate, par trois de nos bases de *Schiff* multidentées (*L₁*, *L₃* et *L₄*).

CHAPITRE B.II

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le présent chapitre est réservé à la partie expérimentale de la partie B. Après les techniques et appareillages utilisés, nous établirons les protocoles opératoires ayant permis l'établissement des diagrammes de phases binaires (eau/tensioactif) et ternaires (eau/tensioactif/sel), en guise d'études préliminaires à la mise au point du procédé d'extraction par coacervat du cuivre(II). Nous décrirons ensuite les procédures analytiques adoptées lors de la réalisation des opérations d'extraction à deux phases aqueuses de Cu(II) en milieu sulfate par nos différentes bases de *Schiff* polydentées, en fonction du *pH* et des concentrations en surfactant et en extractant.

B.II.1. TECHNIQUES ET APPAREILLAGES UTILISÉS

- **Spectroscopie électronique** : le dosage du cuivre(II) a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre *Perkin-Elmer Lambda 20*. Ce dernier a par ailleurs été utilisé pour l'enregistrement des spectres électroniques de la phase coacervat dans les mêmes conditions.
- **Les variations du pH** : ont été suivies à l'aide d'un *pH*-mètre *Schott Gerate CG- 820*.
- **Les températures du point de trouble** : ont été mesurées à l'aide d'un cryostat *julabo VC*.
- Une étuve de précision de type *memmert –Modell 550* a été utilisée pour le chauffage des différentes solutions.

B.II.2. PRODUITS UTILISÉS

- L'ensemble des réactifs utilisés (éthanol, NaOH, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4), fournis par *Prolabo* ou par *Fluka* ont été utilisés sous leur forme commerciale.
- Tensioactifs : Les deux tensioactifs utilisés dans ce travail proviennent de chez *Sigma Aldrich*.

Présentation des deux tensioactifs non ioniques utilisés :

- **TRITON X-100** : Tensioactif non ionique de formule générale $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_9\text{OH}$, appartenant à la série des *Tritons X*. Il s'agit d'un octylphénol polyéthoxylé, obtenu par action d'un alkylphénol de départ sur l'oxyde d'éthylène. Sa masse molaire moyenne est de 624 g, sa densité de 1,07 g/mL et sa CMC de l'ordre de $3 \cdot 10^{-4}$ mol/L, en solution aqueuse, à 25 °C [154].

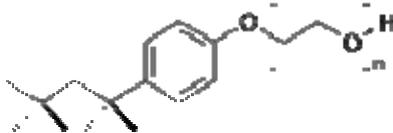


Figure B. 30 : Triton X-100 ($n = 9-10$)

- **TERGITOL 15-S-7** : Tensioactif non ionique appartenant à la famille des *Tergitol 15-S-X*, de structure générale $C_{12-14}H_{25-29}[OCH_2CH_2]_X OH$. Il est obtenu par la réaction d'un mélange d'alcools secondaires aliphatiques et d'oxyde d'éthylène. Sa densité est de 0.991 g/mL et sa CMC de l'ordre de 39 mg/L, en solution aqueuse, à 25 °C. Du fait de sa bonne et rapide biodégradabilité, ce surfactant constitue un excellent candidat pour toute application environnementale [155].

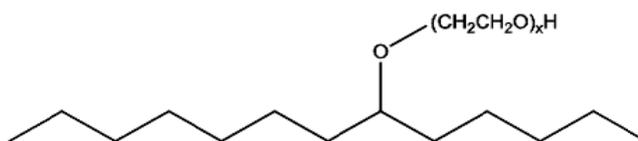


Figure B. 31 : Tergitol 15-S-X

B.II.3. PROCÉDURES ANALYTIQUES

a) Détermination des points de troubles

Pour la réalisation des digrammes de phases des deux tensioactifs non ioniques, les mesures des points de trouble des solutions aqueuses des surfactants seuls ou en présence des différents additifs ont été réalisées en chauffant 25 mL de solution micellaire dans une cellule thermorégulée. La vitesse de chauffage a été fixée à 1°C / min et les points de trouble ont été déterminés par observation visuelle.

b) Extraction à deux phases aqueuses du cuivre(II)

Le mode opératoire général, adopté lors de la réalisation des opérations d'extraction par point de trouble de Cu(II), se présente comme suit :

Des solutions micellaires aqueuses de 25 mL, contenant 100 ppm du cuivre(II), 0.5 M de sulfate de sodium, des quantités adéquates de base de *Schiff* et de surfactants sont initialement préparées et ajustées aux *pH* appropriés, à l'aide de solution de soude ou d'acide sulfurique.

Ces solutions sont introduites dans des éprouvettes de 10 mL, préalablement lavées et séchées. Les éprouvettes sont ensuite chauffées dans une étuve à la température de séparation désirée. Au bout de 3 à 6 heures, la décantation étant complète et l'équilibre d'extraction étant largement atteint, les volumes des deux phases aqueuses (coacervat et diluée) sont relevés et le dosage de la phase diluée en Cu(II) résiduel est effectué aux pH considérés.

Il est à noter que les deux bases de Schiff L_1 et L_4 utilisées sont partiellement solubles dans le *TX-100* et le *Tergitol 15-S-7*, utilisés comme tensioactifs. Pour cela, une faible quantité d'éthanol (1 à 2 ml) est rajoutée dans les solutions micellaires initiales, afin de permettre leur solubilisation totale. Le ligand pentadenté L_3 quant à lui, est totalement soluble dans chacun des deux surfactants non ioniques.

CHAPITRE B.III

RÉSULTATS DISCUSSIONS

Nous discuterons dans ce troisième chapitre de la partie B, les résultats établis lors de l'exploration des propriétés extractantes de nos bases de *Schiff* multidentées, vis-à-vis du cuivre(II) en milieu sulfate, à travers la technique d'extraction par point de trouble.

Nous commencerons en effet, par établir les diagrammes binaires (eau / tensioactif) et ternaires (eau/tensioactif / sel) des deux tensioactifs non ioniques utilisés, à savoir le *Triton X-100* et le *Tergitol 15-S-7*, qui nous permettront de circonscrire pour chacun des deux, la région d'immiscibilité favorable au phénomène de séparation. Nous optimiserons ensuite quelques uns des paramètres clés gouvernant l'extraction du cuivre(II) par chacun de nos ligands dont, le *pH*, la concentration en extractant ainsi que celle en surfactant. Les stœchiométries des différentes espèces métalliques extraites seront enfin établies, par utilisation de la méthode des rapports molaires, dite aussi méthode de *Yoe-Jones*. Tout au long de ces études, les résultats établis avec chacun des deux tensioactifs seront comparés entre eux ainsi qu'à ceux de la littérature se rapportant à des systèmes usuels analogues.

B.III.1. EXTRACTION PAR POINT DE TROUBLE DE Cu(II) EN PRÉSENCE DU *TRITON X-100*

B.III.1.1. caractérisation du système micellaire

B.III.1.1.1. Diagramme de phase du système binaire (eau / *Triton X-100*)

La plupart des études réalisées en matière d'extraction par point de trouble repose sur l'utilisation de tensioactifs non ioniques appartenant au groupe des alkylphénols polyéthoxylés (*APE*). L'intérêt accordé à ces surfactants, aussi bien sur le plan théorique qu'expérimental, se justifie en effet par l'étendue de leurs propriétés physico-chimiques, par la facilité de leur mise en œuvre, par leur coût modéré, ainsi que par leurs efficacités et leurs hautes performances dans le domaine de l'extraction liquide-liquide.

Le point de trouble constitue pour les tensioactifs non ioniques un paramètre caractéristique, dont la connaissance est indispensable. En effet, au voisinage du point de trouble, les propriétés tensioactives varient très rapidement. Au voisinage de cette température, la solubilité du tensioactif dans l'eau par exemple, diminue et son pouvoir solubilisant augmente. Tel que cela a été évoqué en partie bibliographique (chapitre B.I), au-delà du point de trouble, les solutions aqueuses de la plupart des tensioactifs non ioniques polyéthoxylés se séparent en deux phases liquides en équilibre, une phase riche en tensioactif dite coacervat et une phase diluée. Un tel phénomène s'explique par la réduction de la solubilité du tensioactif dans l'eau, elle-même liée à l'augmentation de son hydrophobicité, suite à la déshydratation de sa chaîne polyéthoxylée [156].

L'étude du diagramme de phase eau / *Triton X-100* visera par ailleurs l'identification des phases en présence ainsi que la mise en évidence des divers paramètres qui les régissent, dont notamment, la température, la nature du sel et sa concentration.

Nous représentons dans la figure B.32 le diagramme de phase du système binaire eau/*Triton X-100*, réalisé pour des concentrations en surfactant variant entre 0.1 et 5% massique.

Tel que cela est généralement décrit dans la littérature pour les alcools polyéthoxylés, la courbe de point de trouble obtenue présente un aspect pointu dans la région à faibles concentrations en tensioactif, qui serait due à une quantité appréciable d'alcool de départ n'ayant pas réagi lors de la synthèse [87]. En se solubilisant dans la palissade et à la périphérie des micelles, les molécules d'alcool hydrophiles accroissent en effet l'affinité du tensioactif pour l'eau (à travers l'établissement de liaisons hydrogène), ce qui conduit à l'élévation de la température de trouble.

Nous remarquons par ailleurs que la courbe présente, dans la région des concentrations en *Triton X-100* variant entre 0.5 et 5% massique, une allure en forme de cloche à point critique inférieur, coïncidant avec celles prévues pour les surfactants non ioniques polyéthoxylés de la série des *Triton X* [57, 157]. En deçà de cette courbe, une seule phase liquide homogène existe, alors qu'au delà, il y'a coexistence de deux phases liquides hétérogènes. Notons aussi, que la température de trouble la plus élevée, obtenue à 71.5°C, est enregistrée pour une concentration massique en surfactant égale à 0.6%, alors qu'une concentration de 3% massique correspond au point critique inférieur, égal à 63°C. Le point de trouble égal à 67°C, obtenu pour une concentration de 1% en surfactant, concorde enfin totalement avec ceux rapportés par *J. P. Mata* et d'autres auteurs ayant travaillé dans ce domaine [158].

B.III.1.1.2. Diagramme de phase du système ternaire (eau / *Triton X-100* / sel)

Les électrolytes comptent parmi les additifs ayant le plus d'influence sur le point de trouble d'une solution de tensioactif non ionique polyéthoxylé. De nombreux travaux sont en effet évoqués dans la littérature, selon lesquels, l'ajout de tels additifs peut, selon leurs natures, abaisser ou augmenter le point de trouble (chapitre B.I) [159, 160].

Les électrolytes lyotropes (NaCl, KCl, Na₂SO₄,...) abaissent par exemple la température de trouble des tensioactifs non ioniques, en raison de la déshydratation des enchainements oxyde d'éthylène. De tels électrolytes possèdent en effet des propriétés

structurantes de l'eau, qui la rendent moins disponible pour l'hydratation des agrégats micellaires, à travers le phénomène dit "*de relargage*" ou "*salting-out*".

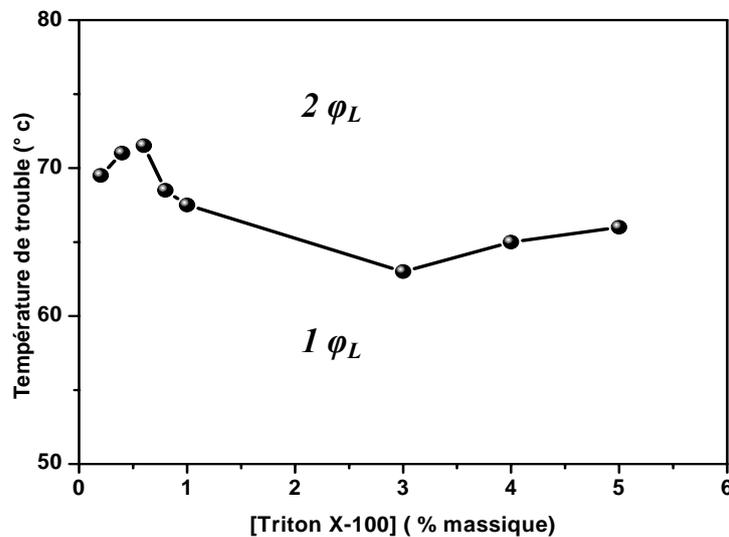


Figure B.32 : Courbe de point de trouble du Triton X-100

Les électrolytes hydrotropes (NaSCN, KSCN,...) quant à eux, élèvent la température de trouble, du fait de leurs propriétés destructurantes de l'eau, la rendant ainsi plus disponible pour hydrater les micelles. L'augmentation de la solubilité du surfactant non ionique dans l'eau est ainsi attribuée à la formation de liaisons hydrogène entre sa partie polaire (oxydes d'éthylène) et les molécules d'eau d'hydratation. Ce phénomène est couramment appelé "*salting-in*" [78-84].

Outre les données bibliographiques concernant l'influence avérée et notable du sulfate de sodium sur le point de trouble des tensioactifs non ioniques en général, l'utilisation d'un tel électrolyte comme additif dans notre cas, se justifie par le fait que l'ensemble de nos opérations d'extraction ont été réalisées en milieu sulfate.

En effet, l'influence de l'ajout de Na₂SO₄ sur la température de trouble du Triton X-100 a été explorée, en faisant varier sa concentration de 0.07M à 0.5M, pour différentes concentrations en Triton X-100. Les différentes courbes obtenues sont regroupées sur la figure B.33.

Cette figure montre clairement que l'ajout du Na₂SO₄ a pour effet d'abaisser de façon notable les points de troubles des différentes solutions de tensioactif étudiées (effet *salting out*), ce qui est en accord avec de nombreux travaux évoqués dans la littérature, dont notamment ceux de H. Schott et coll. [78-80, 159-162].

L'ajout de 0.5M de Na_2SO_4 s'avère par ailleurs capable d'abaisser de façon notable le point de trouble d'une solution 5% massique en *Triton X-100*, de 66°C à 13.5°C. Ceci justifie le choix d'une telle concentration dans les différentes opérations d'extraction à réaliser.

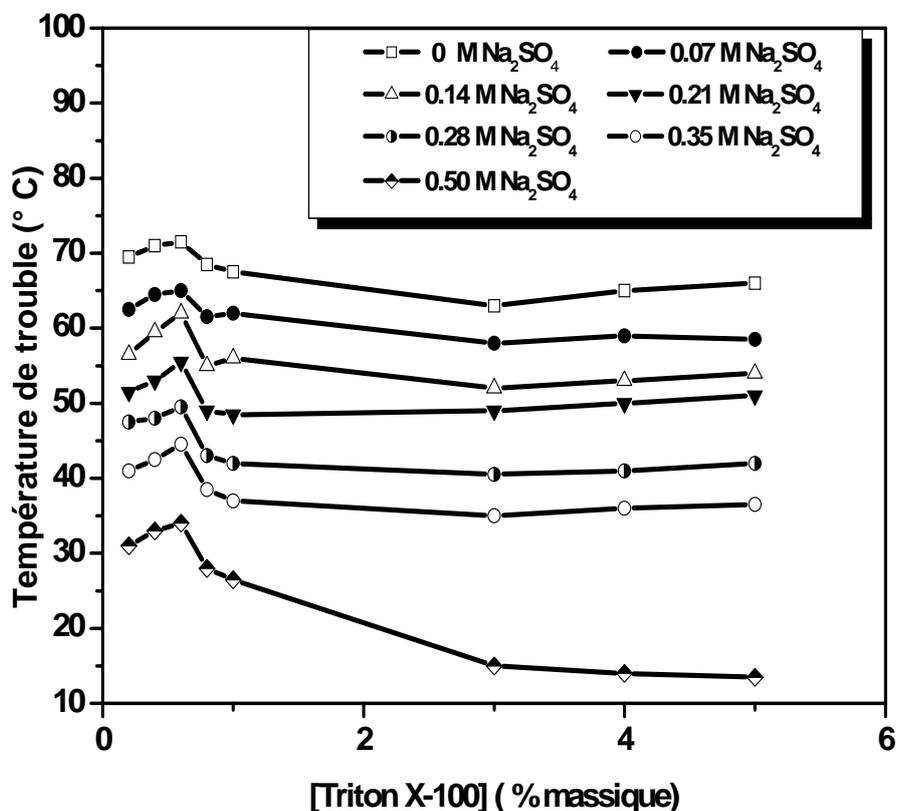


Figure B.33 : Influence de la concentration en Na_2SO_4 sur le point de trouble du Triton X-100

B.III.1.2. Optimisation des paramètres d'extraction

L'exploration du mode d'extraction des trois bases de Schiff (L_1 , L_3 et L_4) a été entamée par l'optimisation des paramètres les plus importants qui la régissent dont notamment, la température de séparation, le pH , la concentration en extractant et en tensioactif.

B.III.1.2.1. Température de séparation

Tel que cela a préalablement été évoqué, la température constitue un paramètre clé, régissant le comportement des systèmes contenant les tensioactifs non ioniques. L'élévation de la température rend en effet le tensioactif plus hydrophobe, en déshydratant sa chaîne polyéthoxylée, délivrant ainsi les gouttelettes d'eau qui constitueront la phase diluée, ce qui

engendre le phénomène de séparation. La température de séparation demeure toutefois fortement dépendante de la quantité et de la structure du surfactant utilisé.

Dans ce cadre, une série d'expériences préliminaires a été réalisée, dans laquelle, l'évolution de la décantation a été suivie en fonction du temps, pour chacun des trois agents extractants utilisés. Ceci nous a permis d'établir pour chaque ligand la meilleure température, assurant un compromis idéal entre le phénomène de séparation, la quantité minimale de surfactant à utiliser et le temps de décantation : **(meilleure séparation : bonne clarification des phases - quantité minimum de surfactant correspondant à une concentration de 0.5M en Na_2SO_4 - meilleur temps de décantation)**.

Il a été établi les résultats suivants :

- $T = 60\text{ °C}$; $[TX-100] = 3\%$ (massique) ; $t = 6$ heures de décantation pour L_1
- $T = 65\text{ °C}$; $[TX-100] = 5\%$ (massique) ; $t = 3$ heures de décantation pour L_3 et L_4

Il est à noter que les températures de séparation ainsi obtenues (60 et 65°C pour L_1 , L_3 et L_4 respectivement) s'avèrent être supérieures d'environ 45°C aux températures de trouble préalablement établies, à travers le diagramme de phase de la figure B.33 (températures égales à 15 et 13,5°C, pour des quantités de 3 et 5% massique en *Triton X-100* respectivement et des concentrations 0.5 M en sel).

Eu égard aux différences évoquées dans la littérature entre les températures de trouble et celles de séparation, et qui ne dépassent guère 15 à 20°C, celles observées dans notre cas s'avèrent en fait relativement élevées. Bien que rarement évoquées, de telles différences ont tout de même été rapportées par *M. Fernanda Silva* et coll. et par *D. Wu* et coll., à propos de l'extraction de scandium et d'yttrium(III) en présence du *Triton X-114* et de l'extraction de l'erbium(III) en présence du tensioactif non ionique *PONPE 7.5* [163, 164]. Un tel phénomène a été attribué à l'effet de l'éthanol, en évoquant des raisons purement thermodynamiques, se rapportant à la réaction de complexation elle-même dans le milieu extractif. En effet, étant endothermique, une telle réaction absorbe d'avantage de chaleur et nécessite un chauffage plus intense.

Nous avons enfin entrepris l'exploration du pouvoir extractant des trois ligands L_1 , L_3 et L_4 vis-à-vis du cuivre(II), en étudiant l'influence d'un certain nombre de paramètres sur leurs efficacités d'extraction dont, le pH , la concentration en extractant ainsi que la concentration en tensioactif. Nous avons en outre clos cette étude, par l'établissement et la

discussion d'un certain nombre de facteurs importants (F_c , φ_c et $[Triton X-100]$), régissant la performance du procédé d'extraction par point de trouble à l'échelle industrielle.

L'exploitation des vertus extractantes du ligand L_2 nous a été impossible à réaliser et cela pour des raisons purement expérimentales inhérentes au caractère hydrophile de ce ligand (solubilité totale dans l'eau induisant une faible distribution vers la phase riche en surfactant ainsi que sa basse température de fusion égale à 68°C).

B.III.1.2.2. Effet du pH

Il est admis que la distribution d'une espèce métallique entre la phase diluée et le cocervat est fortement influencée par le pH de la solution micellaire [69, 135, 148-150, 164, 165]. Les interactions extractant-micelles s'avèrent être par ailleurs, fortement influencées par la charge des ions générés par la dissociation de l'extractant acide [166].

Dans cet ordre d'idée, et afin de déterminer le domaine du pH d'extraction du cuivre(II) par chacun des trois extractants utilisés, nous avons réalisé une série d'extractions, dans lesquelles nous avons fait varier le pH des solutions micellaires, en maintenant constants les paramètres restants (concentrations en *Triton X-100*, en extractant, en Na_2SO_4 , en Cu(II) ainsi que la température de séparation). La figure B.34 représente, pour chacun des trois extractants, l'évolution de l'efficacité d'extraction ($E\%$) en fonction du pH .

Les courbes obtenues indiquent que pour chaque ligand, l'efficacité d'extraction augmente avec le pH , jusqu'à atteindre un maximum de 100%, révélant ainsi des processus d'extraction se faisant via des échanges cationiques [167, 168].

Les pH correspondants aux maximums d'efficacité sont par ailleurs de 9 et 7.2 pour L_3 et L_4 respectivement et se situent dans la gamme 7-8 pour le ligand L_1 . Au delà de ces maximums, une diminution de l'efficacité est constatée pour chacun des trois ligands, du fait de la formation probable d'hydroxydes métalliques aux fortes valeurs de pH [169].

On observe par ailleurs, que les efficacités établies dans la région des pH acides ($2 < pH < 6$) sont relativement faibles ($10\% < E < 50\%$), par suite d'une compétition probable entre la protonation des ligands et leurs coordination du cation métallique [142].

Il est enfin à noter que sur le plan bibliographique, des domaines de pH d'extraction similaires ont été signalés, lors de l'extraction du cuivre(II) par divers ligands usuels tels, le 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (*PAN*), l'isoleucine et le pyrogallol [110, 170-172].

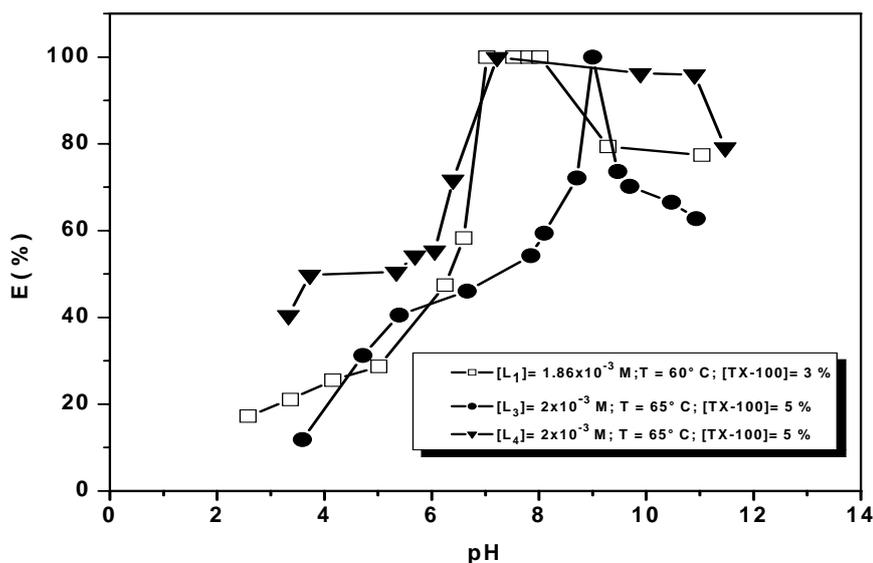


Figure B.34: Effet du pH sur l'extraction de Cu(II) en présence du Triton X-100

B.III.1.2.3. Effet de la concentration en extractant

Sachant que la complexation constitue un phénomène intrinsèque à l'extraction, l'efficacité de celle-ci doit être fortement régie par la concentration en agent complexant.

Pour cela, et afin de mettre en exergue l'influence de la concentration en L_1 , L_3 et L_4 , nous avons entrepris une série d'expériences, dans lesquelles nous avons suivi l'évolution de l'efficacité d'extraction en fonction de la concentration de chaque ligand, en maintenant constants les paramètres restants (tels qu'ils ont été évoqués précédemment) (figures B.35). L'étude de chacune des trois courbes obtenues indique que l'efficacité a tendance à augmenter, pour chaque ligand, avec la concentration de celui-ci. L'extraction totale du cuivre(II) est atteinte aux concentrations en extractants égales à $1.86 \times 10^{-3} \text{ M}$ pour L_1 et à $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ pour L_3 et L_4 .

Tel que cela ressort des différentes courbes obtenues, l'utilisation d'un excès en extractant génère une légère baisse d'efficacité pour chacun des trois extractants utilisé. Ceci pourrait être dû à l'encapsulation des molécules d'extractant dans les micelles tensioactives, réduisant la quantité de complexe métallique formé. Des résultats similaires ont déjà été mentionnés par *F. Shemirani* et coll., lors de l'extraction du cuivre(II), du chrome(III) et du chrome(VI) par des bases de *Schiff* polydentées analogues [140].

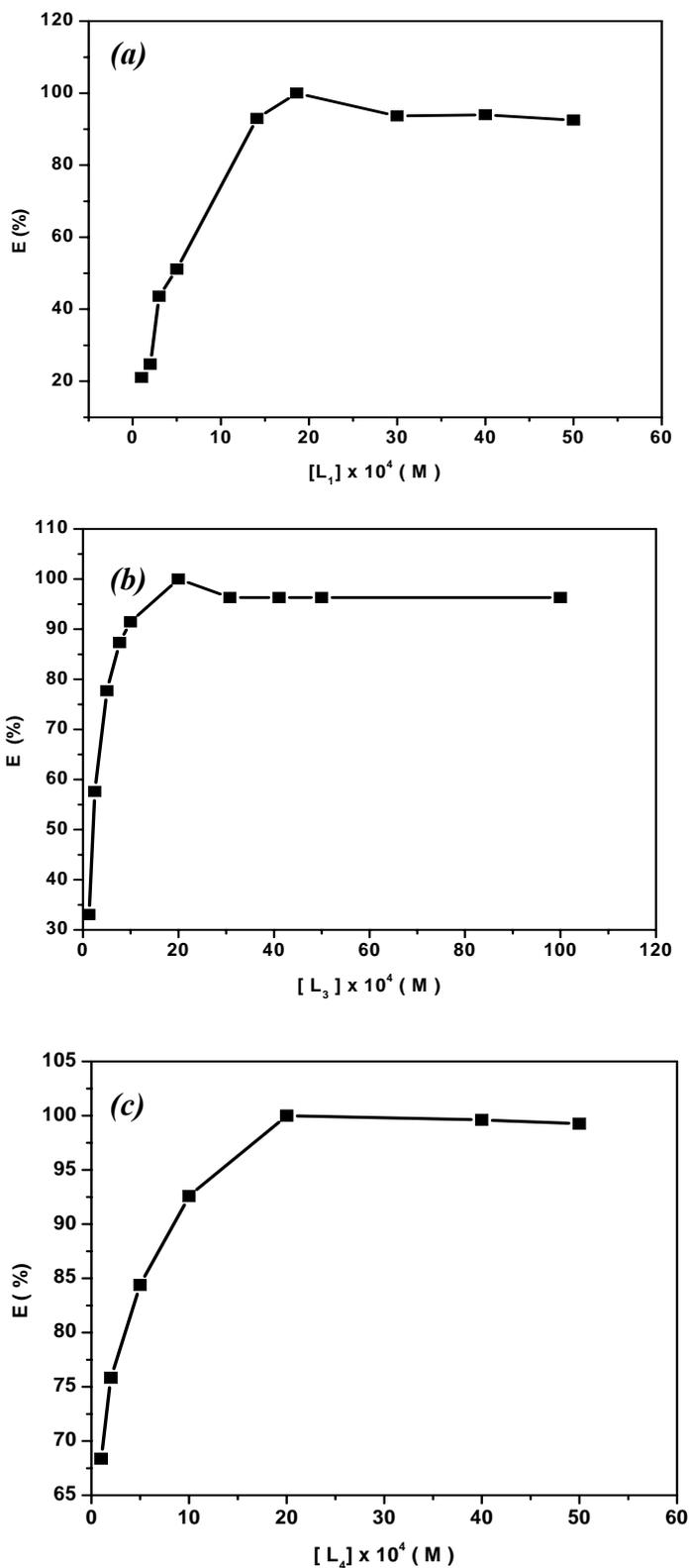


Figure B.35 : Effet de la concentration en extractant sur l'efficacité d'extraction du cuivre(II). $[Cu(II)] = 100 \text{ ppm}$.

(a) $[Triton X-100] = 3\% \text{ massique}$; $pH = 8$; $T_s = 60 \pm 2^\circ C$

(b) $[Triton X-100] = 5\% \text{ massique}$; $pH = 9$; $T_s = 65 \pm 2^\circ C$

(c) $[Triton X-100] = 5\% \text{ massique}$; $pH = 7.2$; $T_s = 65 \pm 2^\circ C$

B.III.1.2.4. Effet de la concentration en *Triton X-100*

La concentration en agent surfactant constitue un autre paramètre à prendre en considération lors d'une opération d'extraction par point de trouble, étant donné son influence sur l'efficacité d'extraction, elle-même liée à la fraction volumique de coacervat.

Il serait donc impératif de travailler dans des régions correspondant au meilleur compromis entre l'efficacité et le volume de coacervat (*efficacité maximale - volume de coacervat minimal*), conduisant à un facteur de concentration (F_c) acceptable [87].

La concentration en *Triton X-100* variant de 0.8 et 7% (% massique), son influence sur l'efficacité d'extraction du cuivre(II), par chacun des trois extractants polydentés, est représentée dans la figure B.36.

L'analyse des courbes obtenues reflète une augmentation des efficacités d'extraction du cuivre(II) avec la quantité en tensioactif, jusqu'à atteindre un maximum de 100% pour des concentrations en *TX-100* de l'ordre de 3% massique pour L_1 et 5% pour L_3 et L_4 .

Pour les faibles concentrations en surfactant, l'efficacité d'extraction se situe, logiquement, dans la gamme 30-60%, compte tenu de la faible quantité en tensioactif disponible, qui serait incapable de piéger la totalité des molécules de complexe hydrophobe formé.

Par ailleurs, la chute d'efficacité d'environ 10 à 25% observée pour chacun des trois extractants, à des concentrations en surfactant situées au-delà des maximums déjà évoqués (3% pour L_1 et 5% pour L_3 et L_4), demeure en accord avec certaines données bibliographiques [137, 142, 146, 173]. Ces dernières l'attribuent en effet à une augmentation du volume du coacervat (φ_c), réduisant le facteur de concentration du métal extrait (F_c) et donc l'efficacité d'extraction, qui lui est liée proportionnellement (expressions (2) et (3), pages 156 et 157, chapitre B.I).

D'autre part, il est probable que les chaînons oxyde d'éthylène, plus volumineux que l'extractant, couvrent progressivement la totalité de la surface des micelles, défavorisant ainsi l'attraction électrostatique entre le cation métallique et le ligand. Autrement dit, alors que les molécules d'oxyde d'éthylène se situent dans la palissade et à la périphérie des micelles, le ligand se situerait plus profondément dans la palissade de la micelle (plus proches du cœur micellaire), ce qui explique l'accès difficile des cations métalliques aux groupements chargés de ces extractants [174].

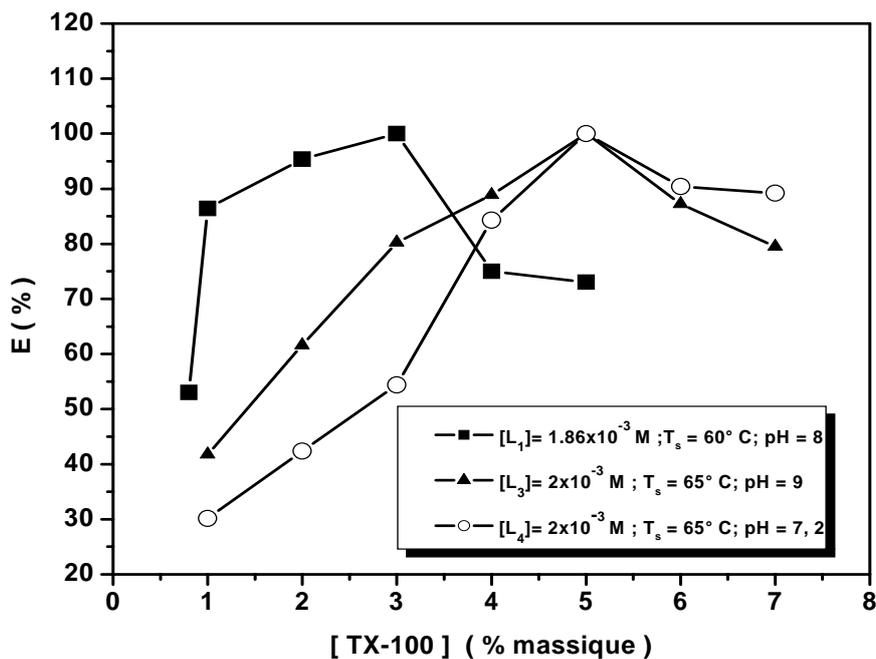


Figure B.36 : Effet de la concentration en surfactant sur l'efficacité d'extraction du cuivre(II). ($[Cu(II)] = 100 \text{ ppm}$)

B.III.1.2.5. Étude des paramètres régissant la performance du procédé d'extraction à l'échelle industrielle (F_c , φ_c et $[Triton X-100]$)

Nous discuterons dans ce qui suit, de la fraction volumique du coacervat (φ_c), du facteur de concentration du métal extrait (F_c), de l'efficacité d'extraction ($E\%$) et de la manière dont ils évoluent, en fonction de la concentration en *Triton X-100*, lors de l'extraction du cuivre(II) par chacun des trois ligands polydentés. L'exploration de ces paramètres est d'autant plus justifiée, qu'ils sont généralement utilisés à l'échelle industrielle, pour évaluer la performance du procédé d'extraction des cations métalliques par point de trouble.

Il s'agit donc d'établir dans ce qui suit, pour chacun des trois extractants, la meilleure combinaison des paramètres F_c , φ_c et $[Triton X-100]$, permettant d'engendrer la meilleure efficacité d'extraction, dans les conditions les plus propres et les plus respectueuses de l'environnement. Ceci ne peut évidemment se réaliser, qu'à travers l'utilisation des concentrations en surfactants les plus faibles, conduisant aux facteurs de concentration du métal extrait les plus élevés et donc aux meilleures efficacités d'extraction (avec des fractions volumiques de coacervat situées entre 0.1 et 0.02, correspondant à un volume minimal de solution polluée) [175].

L'évolution de φ_c , F_c et de l'efficacité ($E\%$) a donc été suivie, en faisant varier la concentration en *Triton X-100*, dans le cas de l'extraction du cuivre(II) par L_1 , L_3 et L_4 respectivement, par utilisation des expressions (1 à 3) (chapitre B.I, pages 156 et 157) (tableaux B.2 à B.4).

Les trois tableaux reflètent des valeurs de φ_c , toutes situées dans l'intervalle 0.02 – 0.1, confirmant ainsi la fiabilité du procédé d'extraction [175, 176].

Il est à constater que le volume de coacervat formé est d'autant plus réduit que les concentrations en tensioactif sont faibles. Néanmoins, une diminution excessive de ces concentrations limiterait par ailleurs la capacité du surfactant à piéger le maximum de complexe hydrophobe et réduirait son transfert vers le coacervat.

Par ailleurs, et en accord avec de nombreux travaux évoqués dans la littérature, la fraction volumique (φ_c) s'avère augmenter avec la concentration en *Triton X-100*, quel que soit la nature de l'extractant utilisé. Ceci serait probablement l'effet de l'enrichissement progressif du coacervat en micelles [163, 177].

Il est à constater en outre, qu'au delà des concentrations massiques en *Triton X-100*, générant le maximum d'efficacité (3% pour L_1 et 5% pour L_3 et L_4), une diminution du facteur de concentration (F_c) est obtenue, ce qui va de pair avec de nombreuses données de la littérature [178, 179].

L'analyse des différents résultats obtenus, nous permet enfin d'établir pour chaque extractant, les valeurs des paramètres assurant le meilleur compromis : concentration en surfactant/efficacité d'extraction/fraction volumique du coacervat/facteur de concentration : ***(Concentration en Triton X-100 minimale - meilleur efficacité d'extraction - fraction volumique du coacervat minimale - facteur de concentration maximal)***.

Il s'agit en l'occurrence de :

- $[TX-100] = 1\%$; $\varphi_c = 0.03$; $F_c = 28.81$; $E\% = 86\%$; $T_s = 60^\circ C$ pour L_1
- $[TX-100] = 3\%$; $\varphi_c = 0.05$; $F_c = 16.05$; $E\% = 80.24\%$; $T_s = 65^\circ C$ pour L_3
- $[TX-100] = 5\%$, $\varphi_s = 0.07$, $F_c = 14.28$, $E\% = 100\%$; $T_s = 65^\circ C$ pour L_4

Tableau B.2 : Effet de la concentration en Triton X-100 sur le facteur de concentration (F_c) et sur la fraction volumique du coacervat (φ_c), dans l'extraction du cuivre(II) par L_1 . $[L_1] = 1.86 \times 10^{-3} M$; $[Na_2SO_4] = 0.5M$; $pH = 8$; $T_s = 60 \pm 2^\circ C$

$[TX-100]$ (%massique)	0.8	1	2	3	4	5
φ_c	0.02	0.03	0.04	0.06	0.07	0.09
F_c	26.50	28.81	23.85	16.67	10.72	8.12
$E(\%)$	53.00	86.42	95.40	100.00	75.07	73.06

Tableau B.3 : Effet de la concentration en Triton X-100 sur le facteur de concentration (F_c) et la fraction volumique du coacervat (φ_c), dans l'extraction du cuivre(II) par L_3 . $[L_3] = 2 \times 10^{-3} M$; $[Na_2SO_4] = 0.5M$; $pH = 9$; $T_s = 65 \pm 2^\circ C$

$[TX-100]$ (%massique)	1	2	3	4	5	6	7
φ_c	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.09	0.10
F_c	13.93	15.40	16.05	14.81	14.29	9.70	7.95
$E(\%)$	41.80	61.60	80.24	88.87	100.00	87.26	79.48

Tableau B.4 : Effet de la concentration en Triton X-100 sur le facteur de concentration (F_c) et la fraction volumique du coacervat (φ_c), dans l'extraction du cuivre(II) par L_4 . $[L_4] = 2 \times 10^{-3} M$; $[Na_2SO_4] = 0.5M$; $pH = 7.2$; $T_s = 65 \pm 2^\circ C$

$[TX-100]$ (%massique)	1	2	3	4	5	6	7
φ_c	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.10
F_c	10.05	10.60	10.88	12.95	14.29	11.30	08.92
$E(\%)$	30.16	42.40	54.40	84.30	100	90.43	89.20

B.III.1.3. Stœchiométries des complexes métalliques extraits

Nous procéderons dans ce qui suit à la détermination des stœchiométries des complexes de cuivre(II) extraits dans le coacervat, par chacune des trois bases de Schiff, en présence du Triton X-100, en milieu sulfate. Nous utiliserons pour cela la méthode dite des rapports molaires ou de Yoe-Jones, présentée en partie annexes B, pages 220 [180].

Nous avons pour cela, suivi la variation de l'efficacité d'extraction en fonction du rapport $[L]/[Cu(II)]$ (rapport de la concentration en ligand extractant, variant entre 10^{-4} et $10^{-2}M$, sur celle du cuivre(II) maintenue constante) (figures B.37).

La courbe obtenue pour chaque extractant se présente sous formes de deux droites concourantes en un point d'intersection voisin de 1, indiquant un rapport molaire $[L]/[Cu(II)]$ égal à 1. Il s'ensuit donc que le cuivre(II) est extrait par chacune de nos bases de *Schiff* sous forme d'un complexe de stœchiométrie [1:1].

Un tel résultat joint à celui établi lors de l'étude de l'effet du pH , indiquant que l'extraction a lieu via un mécanisme d'échange cationique dans la gamme des pH considérée, permettent de suggérer la libération de deux protons phénoliques (ou naphtholiques) par chaque base de *Schiff* et donc la formation de complexes neutres du type $[ML]$, selon le processus de complexation suivant :



La stœchiométrie de telles espèces extraites par point de trouble s'avère en outre identique à celle préalablement établie en solution, par utilisation de la méthode de *Benesi-Hildebrand* (partie du travail ayant fait l'objet d'une publication internationale, voir partie A) [181].

Nous signalons enfin que la stœchiométrie de tels complexes neutres, extraits dans notre cas par point de trouble, demeure analogue a celles établies par *R. A. RICHARDSON*, par *D. EMADI* et coll. ainsi que par *M. R. YAFTIAN* et coll., lors de l'extraction à deux phases aqueuse-organique, d'ions métalliques de transition divers, à l'aide de bases de *Schiff* analogues, dont le *H₂salen (L₁)* [182-184].

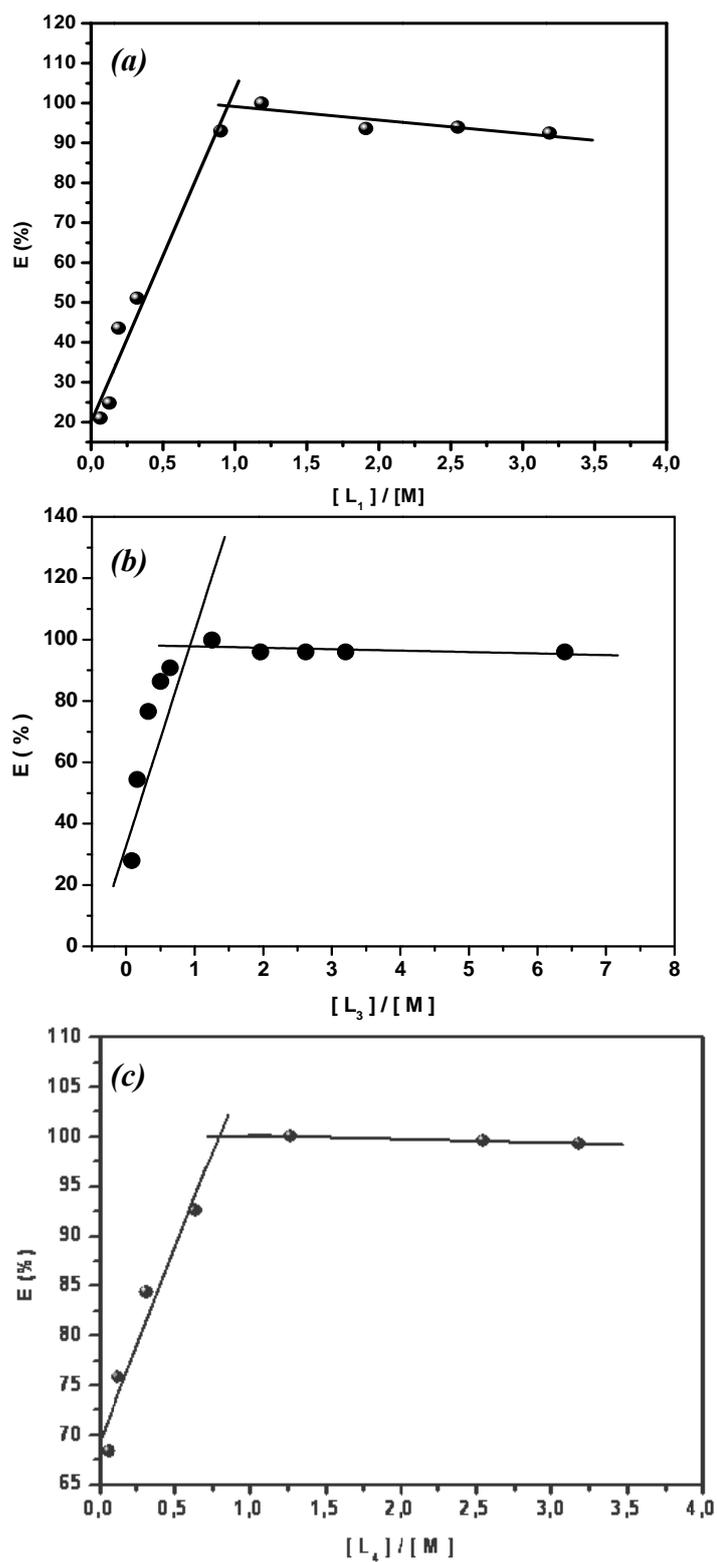


Figure B.37 : Méthode des rapports molaires. Variation de l'efficacité, $E(\%)$ en fonction du rapport [extractant]/[Cu(II)].

(a) [Triton X-100] = 3% massique ; $pH = 8$; $T_s = 60 \pm 2^\circ C$

(b) [Triton X-100] = 5% massique ; $pH = 9$; $T_s = 65 \pm 2^\circ C$

(c) [Triton X-100] = 5% massique ; $pH = 7.2$; $T_s = 65 \pm 2^\circ C$

B.III.2. EXTRACTION PAR POINT DE TROUBLE DE Cu(II) PAR LES TROIS BASES DE SCHIFF EN PRÉSENCE DU *TERGITOL-15-S-7*

Nous entamerons dans ce qui suit l'étude de l'extraction par point de trouble du cuivre(II) par chacune des trois bases de *Schiff* déjà évoquées, en utilisant le *Tergitol 15-S-7* comme agent tensioactif non ionique. Le choix d'un tel surfactant se justifie principalement par son point trouble relativement bas (37°C pour une solution de concentration 1% massique) ainsi que par ses propriétés écotoxicologiques reconnues [155]. En dépit des nombreux avantages qu'il présente, l'utilisation du *Tergitol 15-S-7* dans l'extraction de cations métalliques par point de trouble demeure originale et n'a à notre connaissance jamais été évoquée dans la littérature. Une des rares données bibliographiques rapportées, concerne son utilisation dans l'extraction par point de trouble, de polluants organiques de type composés aromatiques polycycliques [185].

B.III.2.1. caractérisation du système micellaire

B.III.2.1.1. Diagramme de phase du système binaire eau / *Tergitol 15-S-7*

La figure B.38 illustre la courbe de point de trouble du système eau / *Tergitol 15-S-7*, pour des concentrations en surfactant variant entre 1 et 10% massique.

Nous remarquons que la température de trouble augmente avec la concentration en tensioactif. La température de trouble égale à 37.5°C, correspondant à la concentration en *Tergitol 15-S-7* de 1% s'avère par ailleurs en parfait accord avec les résultats de la littérature [155]. Les températures de trouble variant dans ce cas entre 37 et 45°C demeurent enfin nettement plus basses que celles préalablement établies avec le système eau/*Triton X-100*.

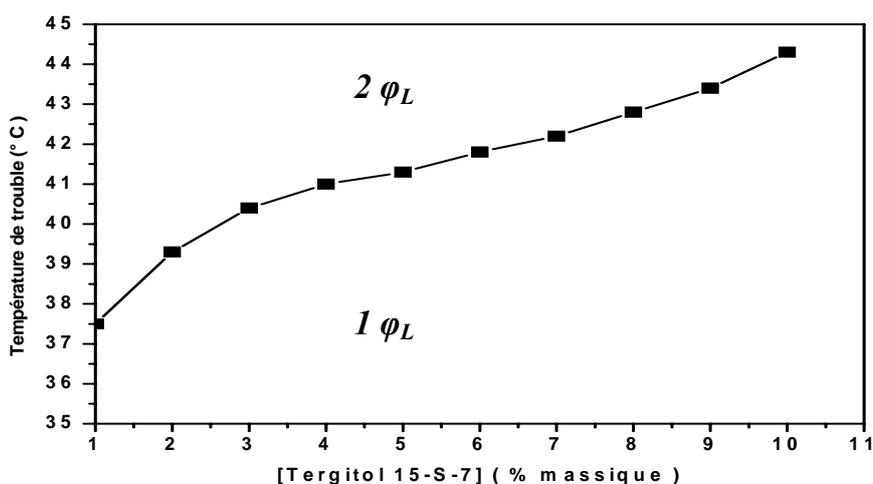


Figure B.38 : Courbe de point de trouble du *Tergitol 15-S-7*

B.III.2.1.2. Diagramme de phase du système ternaire (eau/*Tergitol 15-S-7*/sel)

a) *Effet des électrolytes sur le point de trouble du Tergitol 15-S-7*

Contrairement aux tensioactifs non ioniques de type alkylphénol polyéthoxylés (*Triton X-100* par exemple), l'effet des électrolytes sur les températures de trouble des tensioactifs alkyl polyéthoxylés (*Tergitol 15-S-7*) a rarement été étudié.

Afin de mettre en évidence l'effet de tels additifs sur les températures de trouble du *Tergitol 15-S-7*, nous avons réalisé une série d'expériences qui consiste à étudier l'influence de trois types d'électrolytes dont, $MgCl_2$, Na_2SO_4 et $NaCl$, de concentrations variant entre 0.05 et 1M, pour une concentration en *Tergitol 15-S-7* de 1% massique. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure B.39.

Les températures de trouble du *Tergitol 15-S-7* semblent diminuer avec l'augmentation de la concentration en sel, quelque soit la nature de ce dernier. Ceci confirme les données de la littérature, indiquant que ce type d'électrolytes possède des propriétés structurantes de l'eau, la rendant moins disponibles à l'hydratation des agrégats micellaires (phénomène de relargage préalablement évoqué en chapitre B.I).

Nous constatons par ailleurs, que parmi les trois électrolytes utilisés, le sulfate de sodium semble engendrer la diminution la plus importante de la température de trouble. A titre d'exemple, pour des concentrations 1% massique en surfactant et 0.4M en sel, les points de trouble du *Tergitol 15-S-7* ont été établis comme suit :

- 15.8°C avec Na_2SO_4
- 31.2°C avec $NaCl$
- 33.4°C avec $MgCl_2$

Un tel résultat justifie le choix du sulfate de sodium comme électrolyte dans les opérations d'extraction ultérieures. Ce choix est d'autant plus judicieux qu'il nous permet de travailler dans les mêmes conditions de milieu qu'avec le système base de *Schiff / Triton X-100* / sel précédent.

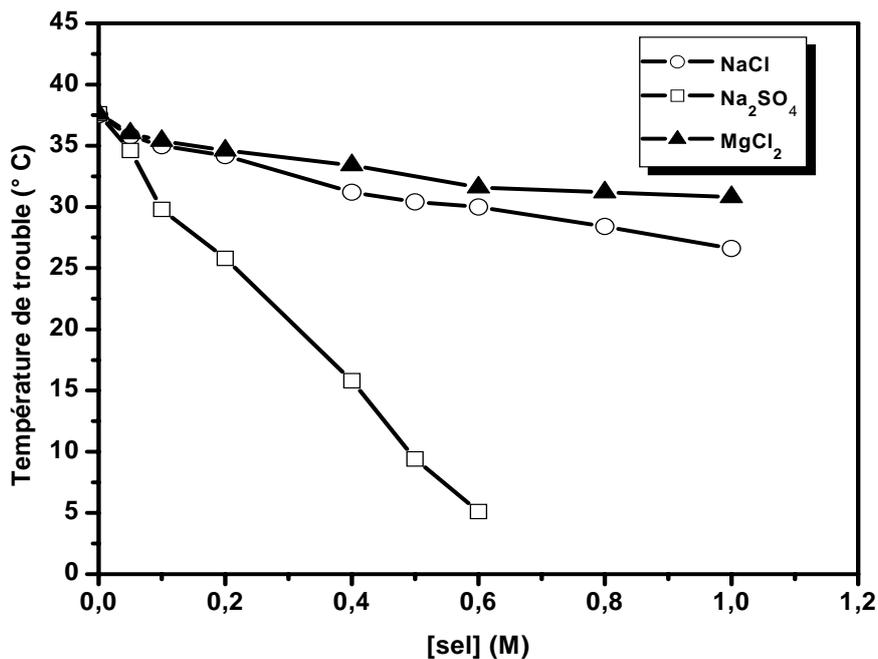


Figure B.39 : Effet des électrolytes sur le point de trouble pour une concentration de 1% en Tergitol 15-S-7

b) Étude du diagramme de phase du système eau/Tergitol 15-S-7/Na₂SO₄

Afin d'étudier l'effet de la concentration du sel sur la température de trouble du Tergitol 15-S-7, une série d'expériences a été réalisée, en faisant varier la concentration en surfactant de 1 à 10% massique (figure B.40).

Les courbes obtenues indiquent clairement que les températures de trouble du Tergitol 15-S-7 diminuent lors de l'augmentation de la concentration en Na₂SO₄. A titre d'exemple, l'ajout d'une concentration de 0.6 M de Na₂SO₄ à une de solution de Tergitol 15-S-7 de 3% massique abaisse sa température de trouble de 40.4 à 4.6°C, facilitant ainsi notablement l'opération d'extraction.

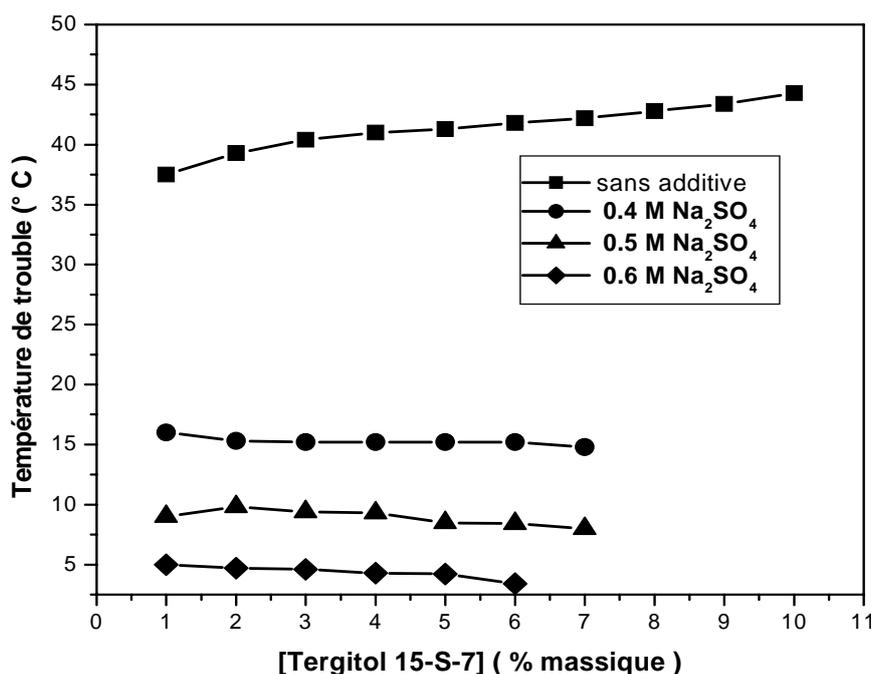


Figure B.40 : Effet de la concentration en Na_2SO_4 sur la courbe de point de trouble du Tergitol 15-S-7

c) Effet de l'éthanol sur le point de trouble

Pour les mêmes raisons qu'avec le Triton X-100 préalablement, et du fait de la solubilité partielle des extractants L_1 et L_4 dans le Tergitol 15-S-7, de l'éthanol a été utilisé comme co-solvant dans les différentes opérations d'extraction réalisées. Il convient de souligner par ailleurs, que contrairement au Triton X-100, l'effet de l'ajout d'alcools sur le point de trouble du Tergitol 15-S-7 demeure inexploré et n'a à notre connaissance jamais été rapporté dans la littérature.

Une série d'expériences a donc été réalisée dans ce cadre, et qui nous a permis de suivre l'évolution du point de trouble d'une solution de Tergitol 15-S-7 1% massique en fonction de la concentration en éthanol (tableau B.5).

Tel que cela est reflété par le tableau B.5, l'addition d'une quantité croissante en éthanol génère une augmentation de la température de trouble du Tergitol 15-S-7. Des résultats similaires ont été rapportés par Galera-Gomez et coll. ainsi que par Kahlweit et coll., lors de l'étude de l'effet d'une série d'alcools, dont l'éthanol, sur le point de trouble du Triton X-100 et autres tensioactifs non ioniques [89, 186, 187].

Tableau B.5 : Effet de l'éthanol sur le point de trouble d'une solution de Tergitol 15-S-7 1% massique

[Ethanol](M)	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.4
Température de trouble (°C)	38	40	43	44	47	54

B.III.2.2. optimisation des paramètres d'extraction

B.III.2.2.1. Température de séparation

Une étude analogue à celle préalablement menée en présence de *Triton X-100* a été réalisée dans ce qui suit et dont le but est d'établir au milieu extractif, sa température de séparation en présence du *Tergitol 15-S-7*, pour chacun des trois extractants organiques utilisés. Il s'agit en effet d'établir le compromis idéal entre la meilleure séparation et la concentration la plus adéquate à utiliser en surfactant, pour une concentration de 0.5 M en sulfate de sodium.

Les températures de séparation (T_s) établies après deux heures de décantation, pour une concentration de 0.5M en Na_2SO_4 et de 100 ppm en Cu(II) sont :

- $T_s = 45^\circ\text{C}$; [*Tergitol 15-S-7*] = 3% avec L_1
- $T_s = 50^\circ\text{C}$; [*Tergitol 15-S-7*] = 5% avec L_3
- $T_s = 50^\circ\text{C}$; [*Tergitol 15-S-7*] = 4% avec L_4

Une observation importante est à signaler à propos des deux systèmes (L_3 /*Tergitol 15-S-7*) et (L_4 /*Tergitol 15-S-7*), pour lesquels une séparation des phases a été observée à température ambiante ($T_s = 26^\circ\text{C}$), au bout d'environ cinq heures d'équilibre, pour des concentrations en tensioactif, en ligand et en extractant analogues.

L'ensemble des résultats établis et leur comparaison avec ceux issus du digramme de phase préalablement établi au *Tergitol 15-S-7* en présence de Na_2SO_4 0.5 M ont été regroupés dans le tableau B.6.

Tableau B.6 : Valeurs comparées des températures de trouble et de séparation lors de l'extraction du cuivre(II) par L_1 , L_2 et L_3 en présence de Tergitol 15-S-7

	L_1	L_3	L_4
[Tergitol 15-S-7] (% massique)	3	5	4
Température de trouble (°C)*	9.40	8.50	9.30
Température de séparation (°C)	45	50	50**
		26	26***

* valeurs issues du digramme de phase (figure B.40) en absence d'extractant

** séparation observée après 02 heures de décantation

*** séparation observée après 05 heures de décantation

Il ressort d'une manière générale, que l'extraction en présence de *Tergitol 15-S-7* offre, par rapport à celle en présence de *Triton X-100*, l'avantage de séparer les deux phases à des températures nettement moindres (voire à température ambiante pour L_3 et L_4).

Les mêmes observations sont à mettre en exergue à propos des températures de séparation et de celles de trouble, et qui seraient inhérents à l'aspect thermodynamique de la complexation et / ou à l'effet de l'éthanol en tant qu'additif (effets déjà discutés en présence de *Triton X-100* et dans le chapitre B.I).

Afin de dégager pour chaque système extractant les conditions d'extraction optimales, nous avons entrepris une série d'études visant l'exploration de l'influence du *pH*, des concentrations en extractant et en tensioactif sur leurs modes d'extraction.

B.III.2.2.2. Effet du *pH*

Une série d'expériences a initialement été réalisée, dans le but d'étudier l'influence du *pH* des solutions micellaires sur l'extraction du cuivre(II) par L_1 , L_3 et L_4 , en présence du *Tergitol 15-S-7*, à une concentration de 0.5 M en Na_2SO_4 .

Les courbes de la figure B.41 reflètent l'évolution de l'efficacité d'extraction, $E(\%)$, en fonction du *pH*, aux températures de séparation de 45°C avec L_1 et de 50°C avec L_3 et L_4 .

L'examen des courbes obtenues permet de dégager les points forts suivants :

- L'efficacité d'extraction croît avec le *pH* jusqu'à atteindre un maximum, indiquant l'existence d'un échange cationique entre chacun de nos extractants acides et le cation métallique lors de l'opération d'extraction [167].

- La totalité du Cu(II) est extraite aux pH optimums de 7.25; 8.60 et 8.73 avec les trois ligands L_1 , L_3 et L_4 respectivement.

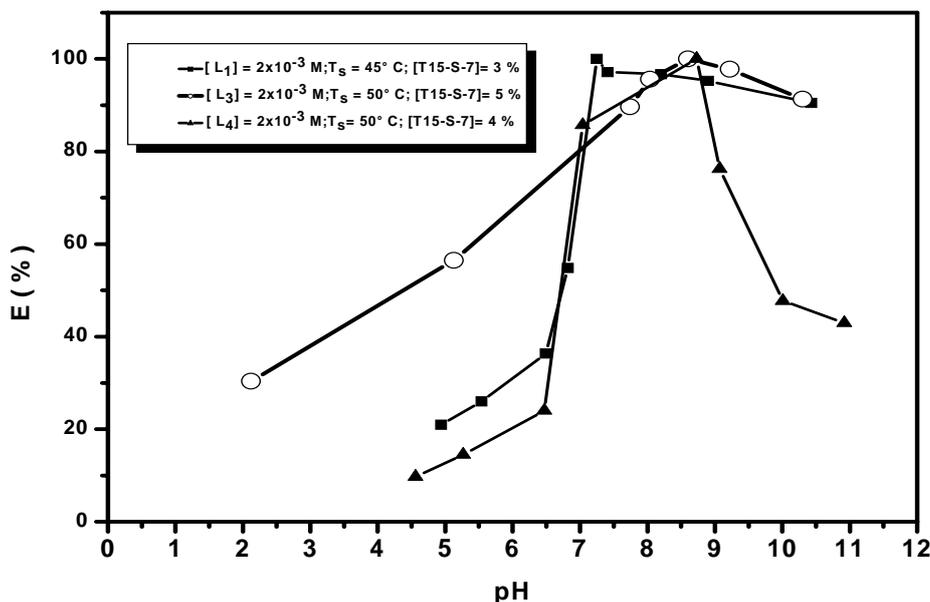


Figure B.41 : Effet du pH sur l'extraction de Cu(II) en présence du Tergitol 15-S-7

Nous avons représenté par ailleurs, l'évolution de l'efficacité d'extraction du cuivre(II) en fonction du pH , pour les deux extractants pentadentés L_3 et L_4 , à la température de 26°C (figure B.42). Comparés aux pH préalablement établis à 50°C et qui correspondent à l'extraction totale de Cu(II) par L_3 et L_4 , celui obtenu à 26°C pour L_3 s'avère croître de 8.60 à 9.22, alors qu'un pH quasi-invariable et égal à 8.70 est établi pour L_4 . Des pH de mêmes ordres de grandeur sont cependant évoqués dans la littérature, à propos de l'extraction de cations métalliques de transition divers par de nombreux extractants usuels tels le PAN et le pyrogallol [110, 170-172, 183, 184].

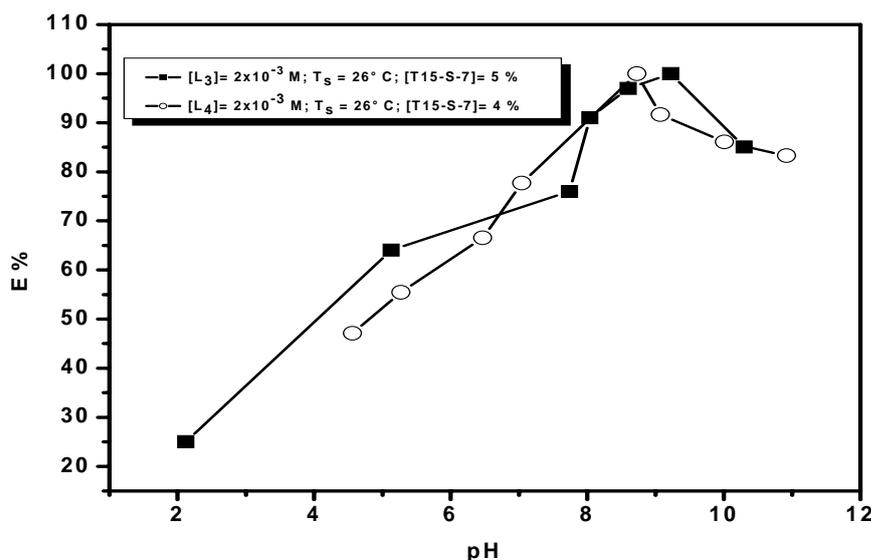


Figure B.42 : Effet du pH sur l'extraction de Cu(II) par les extractants pentadentés L_3 et L_4 en présence du Tergitol 15-S-7 à $T_s = 26 \pm 2^\circ\text{C}$

B.III.2.2.3. Effet de la concentration en extractant :

L'étude de l'influence de la concentration de chacun des trois extractants sur l'efficacité d'extraction du cuivre(II) a été effectuée à des températures de séparation de 45°C avec L_1 et de 50°C avec L_3 et L_4 , les concentrations en extractant variant entre 10^{-4}M et 10^{-2}M . Les paramètres restants (pH, concentrations en tensioactif et en sel) ont été maintenus constants (figure B.43).

Les courbes obtenues reflètent toutes un maximum d'extraction ($E=100\%$) à une concentration égale à $2 \times 10^{-3}\text{M}$ en ligand, quelque soit la nature de ce dernier. Au delà de cette concentration, l'efficacité a tendance à diminuer. Un tel phénomène a déjà été décrit dans la littérature, lors de l'extraction de cations métalliques divers, aussi bien par des bases de Schiff analogues que par d'autres extractants usuels tel le PAN [110, 140].

Notons enfin que les chutes d'efficacité observées au-delà de la concentration optimale en ligand ($2 \times 10^{-3}\text{M}$) se sont avérées plus importantes avec le Tergitol 15-S-7 qu'avec le Triton X-100, ce qui pourrait s'expliquer par le plus grand pouvoir solubilisant de ce dernier (la valeur de sa HLB étant plus élevée que celle du Tergitol 15-S-7: 13.5 contre 12.1 respectivement [188]).

Les mêmes expériences réalisées parallèlement avec les extractants pentadentés L_3 et L_4 à 26°C et dans des conditions opératoires analogues ont conduit aux mêmes constatations quant à l'évolution de l'efficacité en fonction de la concentration du ligand (figure B.44).

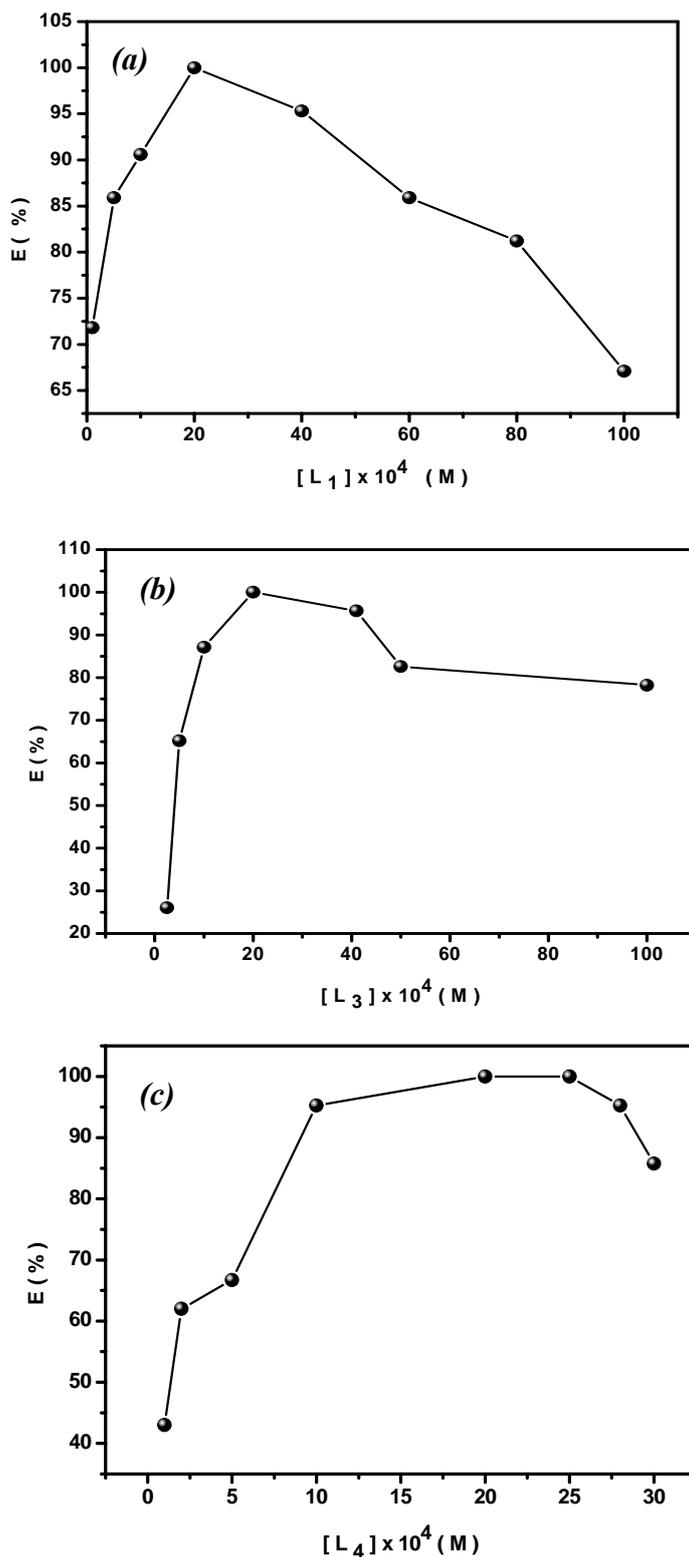


Figure B.43 : Effet de la concentration en extractant sur l'efficacité d'extraction du cuivre(II). [Cu(II)] = 100 ppm

(a) [Tergitol 15-S-7] = 3% massique ; pH = 7.25 ; T_s = 45 ± 2°C

(b) [Tergitol 15-S-7] = 5% massique ; pH = 8.60 ; T_s = 50 ± 2°C

(c) [Tergitol 15-S-7] = 4% massique ; pH = 8.73 ; T_s = 50 ± 2°C

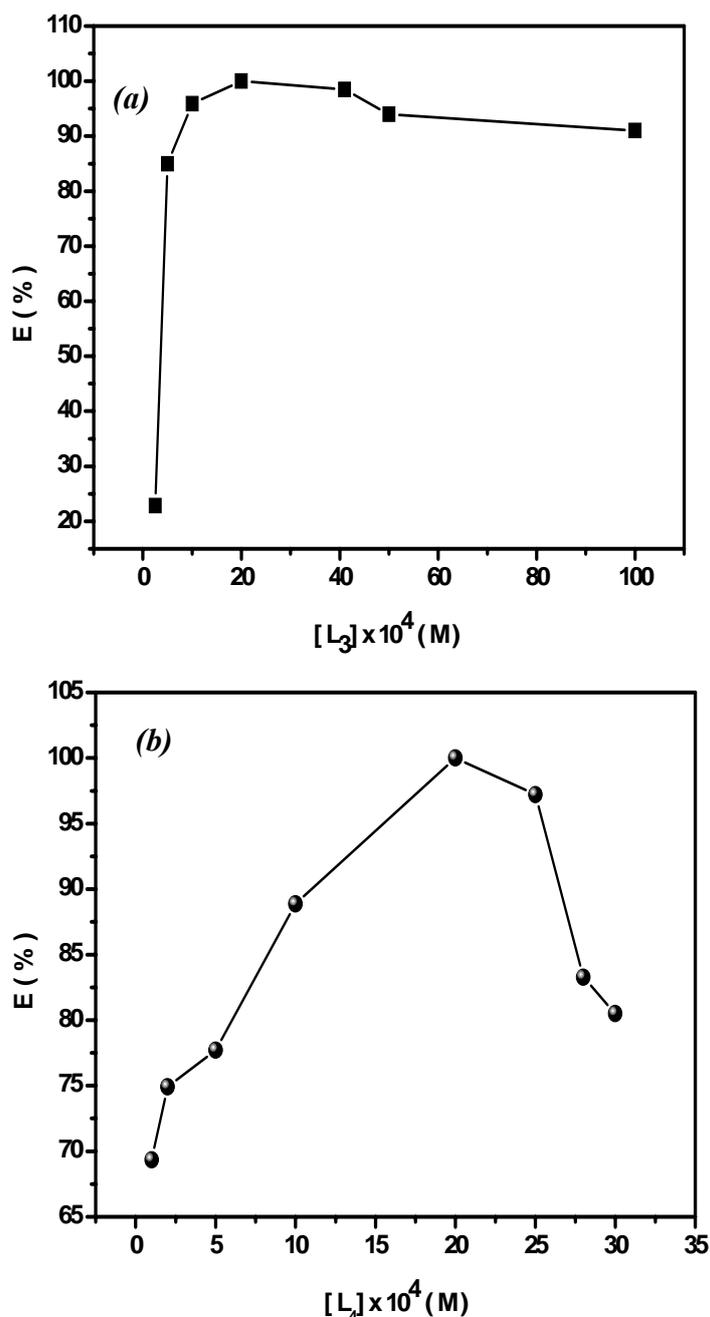


Figure B.44 : Effet de la concentration en extractant sur l'efficacité d'extraction du cuivre(II). $[Cu(II)] = 100$ ppm à $T_s = 26 \pm 2^\circ C$
 (a) [Tergitol 15-S-7] = 5% massique ; pH = 9.22
 (b) [Tergitol 15-S-7] = 4% massique ; pH = 8.7

B.III.2.2.4. Effet de la concentration en tensioactif

Après l'effet du *pH* et de la concentration en extractant, des études similaires ont été entreprises, dans le but d'explorer l'influence de la concentration en tensioactif sur l'évolution de l'efficacité d'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par nos différents ligands.

Pour cela, une série d'expériences a d'abord été réalisée, en utilisant différentes concentrations en *Tergitol 15-S-7*, aux températures de séparation de 45 et 50°C respectivement, en maintenant constants les paramètres restants (figure B.45).

L'analyse des courbes obtenues indique une augmentation de l'efficacité avec la concentration en tensioactif, jusqu'à atteindre une valeur maximale de 100%, pour des concentrations de 3%, 5% et 4% massique en surfactant, avec L_1 , L_3 et L_4 respectivement. Une telle augmentation pourrait avoir pour cause l'enrichissement progressif du coacervat en agrégats micellaires, favorisant ainsi la solubilisation du complexe hydrophobe formé.

La diminution de l'efficacité observée au delà de ces maximums s'avère enfin similaire à celle précédemment obtenue avec le *Triton X-100*, corroborant ainsi les résultats de nombreux travaux décrits dans la littérature [137, 140, 146, 165].

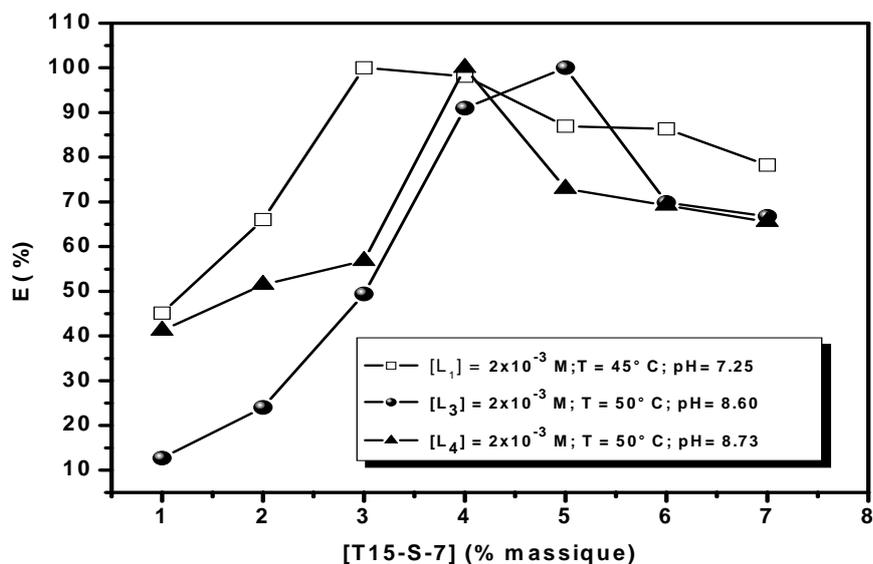


Figure B.45 : Effet de la concentration en surfactant sur l'efficacité d'extraction du cuivre(II)

La figure B.46 reflète quant à elle, les mêmes courbes obtenues pour les deux extractants pentadentés L_3 et L_4 , à $T_s = 26^\circ \text{ C}$, dans des conditions expérimentales identiques.

Le système à base du ligand L_4 subit la même évolution que celles observées avec le *Tergitol 15-S-7* et le *Triton X-100* précédemment. Une augmentation de l'efficacité est par ailleurs enregistrée avec l'extractant L_3 , jusqu'à atteindre 100% pour une concentration de 5% en tensioactif et qui demeure constante au delà.

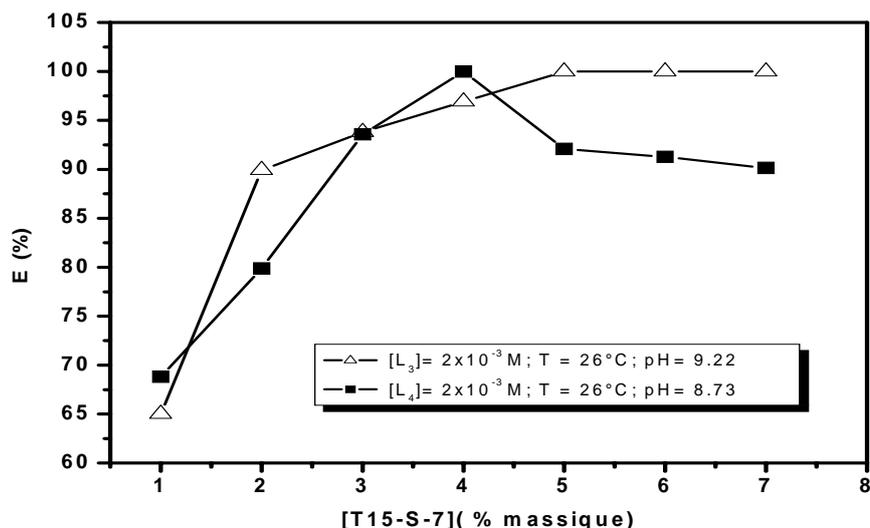


Figure B.46 : Effet de la concentration en surfactant sur l'efficacité d'extraction du cuivre(II) par les ligands L₃ et L₄ à T_s = 26 ± 2°C

B.III.2.2.5. Etude des paramètres régissant la performance du procédé d'extraction à l'échelle industrielle

Tel que cela a été précédemment évoqué et réalisé en présence de *Triton X-100*, la détermination des paramètres $E\%$ (pourcentage d'extraction), φ_c (fraction volumique de coacervat) et F_C (facteur de concentration du soluté) revêt sur le plan industriel une importance cruciale, étant donné qu'ils contrôlent l'efficacité d'un procédé d'extraction par coacervat. En outre, il serait nécessaire selon *W. L. Hinze*, de travailler dans des conditions expérimentales conduisant à des valeurs de fraction volumique situées entre 0.1 et 0.02 et ayant pour effet de générer le minimum de solution polluée [175].

Pour cela, et afin d'établir la combinaison des paramètres assurant le compromis idéal entre l'efficacité d'extraction, la concentration en tensioactif, la fraction volumique du coacervat et le facteur de concentration (*meilleure efficacité d'extraction - concentration minimale en tensioactif - φ_c minimale - F_c maximal*), une série d'expériences a été réalisée, et qui consiste à suivre l'influence de la concentration en *Tergitol 15-S-7* sur les paramètres déjà cités, pour chacun des quatre extractants utilisés.

L'examen des résultats obtenus et rapportés dans les tableaux B.7 à B.11, permet de mettre en exergue les points forts suivants :

- La fraction volumique du coacervat s'avère augmenter progressivement avec la teneur en *Tergitol 15-S-7*. Ceci semble corroborer les résultats de nombreux

travaux récents cités dans la littérature et qui portent sur l'extraction par point de trouble en présence de divers tensioactifs non ioniques [172, 189-191].

- Les extractions réalisées aux fortes concentrations en tensioactif, avec les ligands pentadentés L_3 et L_4 notamment, s'avèrent conduire à des fractions volumiques supérieures à 0.1.
- Les extractions réalisées à température ambiante conduisent à des valeurs de φ_c évoluant en sens inverse de celles de F_c .
- Les facteurs de concentration les plus importants s'obtiennent aux faibles concentrations en tensioactif, ce qui est en accord avec les résultats issus des travaux de Carabias-Martinez et coll. [178, 179].
- Au delà des concentrations massiques en Tergitol 15-S-7 générant le maximum d'efficacité (3% pour L_1 , 5% pour L_3 et 4% pour L_4), une diminution du facteur de concentration (F_c) est enregistrée. L'élévation de la concentration initiale en tensioactif engendre une augmentation du volume de coacervat, ce qui réduirait la concentration du complexe de cuivre(II) dans le coacervat.

Nous pouvons établir en conclusion pour chaque extractant, les paramètres assurant le meilleur compromis préalablement cité :

[Tergitol 15-S-7] = 3% ; $\varphi_c = 0.05$; $F_c = 20$; $E\% = 100\%$; $T_s = 45^\circ\text{C}$ pour L_1

[Tergitol 15-S-7] = 4% ; $\varphi_c = 0.10$; $F_c = 9.10$; $E\% = 91\%$; $T_s = 50^\circ\text{C}$ pour L_3

[Tergitol 15-S-7] = 2% ; $\varphi_c = 0.06$; $F_c = 14.98$; $E\% = 90\%$; $T_s = 26^\circ\text{C}$ pour L_3

[Tergitol 15-S-7] = 4% ; $\varphi_c = 0.05$; $F_c = 20$; $E\% = 100\%$; $T_s = 50^\circ\text{C}$ pour L_4

[Tergitol 15-S-7] = 2% ; $\varphi_c = 0.06$; $F_c = 13.31$; $E\% = 80\%$; $T_s = 26^\circ\text{C}$ pour L_4

Tableau B.7 : Effet de la concentration en Tergitol 15-S-7 sur le facteur de concentration (F_c) et la fraction volumique du coacervat (φ_c), dans l'extraction du cuivre(II) par L_1 . $[L_1] = 2 \times 10^{-3} \text{M}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.5 \text{M}$; $\text{pH} = 7.25$; $T_s = 45 \pm 2^\circ\text{C}$

<i>[Tergitol 15-S-7] (%massique)</i>	1	2	3	4	5	6	7
φ_c	0.02	0.03	0.05	0.06	0.07	0.09	0.13
F_c	22.56	22.20	20	16.35	14.50	9.60	6.02
$E\%$	45.12	66.05	100	98.12	87.00	86.35	78.25

Tableau B.8 : Effet de la concentration en Tergitol 15-S-7 sur le facteur de concentration (F_c) et la fraction volumique du coacervat (φ_c), dans l'extraction du cuivre(II) par L_3 . $[L_3] = 2 \times 10^{-3} M$; $[Na_2SO_4] = 0.5 M$; $pH = 8.6$; $T_s = 50 \pm 2^\circ C$

[Tergitol 15-S-7] (%massique)	1	2	3	4	5	6	7
φ_c	0.03	0.05	0.08	0.10	0.13	0.14	0.17
F_C	4.23	4	6.18	9.10	7.70	5	3.93
$E\%$	12.70	24	49.41	91	100	69.89	66.80

Tableau B.9 : Effet de la concentration en Tergitol 15-S-7 sur le facteur de concentration (F_c) et la fraction volumique du coacervat (φ_c), dans l'extraction du cuivre(II) par L_4 . $[L_4] = 2 \times 10^{-3} M$; $[Na_2SO_4] = 0.5 M$; $pH = 8.73$; $T_s = 50 \pm 2^\circ C$

[Tergitol 15-S-7] (%massique)	1	2	3	4	5	6	7
φ_c	0.02	0.03	0.04	0.05	0.10	0.12	0.14
F_C	20.60	17.17	14.20	20	7.30	5.76	4.68
$E\%$	41.20	51.50	56.80	100	73	69.20	65.60

Tableau B. 10 : Effet de la concentration en Tergitol 15-S-7 sur le facteur de concentration (F_c) et la fraction volumique du coacervat (φ_c), dans l'extraction du cuivre(II) par L_3 . $[L_3] = 2 \times 10^{-3} M$; $[Na_2SO_4] = 0.5 M$; $pH = 9.22$; $T_s = 26 \pm 2^\circ C$

[Tergitol 15-S-7] (%massique)	1	2	3	4	5	6	7
φ_c	0.03	0.06	0.13	0.14	0.16	0.18	0.21
F_C	32.50	14.98	7.22	6.92	6.25	5.55	4.76
$E\%$	65.00	89.92	93.80	96.93	100	100	100

Tableau B.11 : Effet de la concentration en Tergitol 15-S-7 sur le facteur de concentration (F_c) et la fraction volumique du coacervat (φ_c), dans l'extraction du cuivre(II) par L_4 . $[L_4] = 2 \times 10^{-3} M$; $[Na_2SO_4] = 0.5 M$; $pH = 8.73$; $T_s = 26 \pm 2^\circ C$

[Tergitol 15-S-7] (%massique)	1	2	3	4	5	6	7
φ_c	0.03	0.06	0.10	0.22	0.26	0.28	0.31
F_C	22.94	13.31	9.36	4.45	3.54	3.26	2.90
$E\%$	68.82	79.86	93.57	100	92.07	91.26	90.14

B.III.2.3. Stœchiométries des complexes métalliques extraits

Afin de mieux circonscrire le mode d'extraction du cuivre(II) en présence du *Tergitol 15-S-7* par les différents systèmes, nous avons entamé l'étude de la stœchiométrie des différents complexes métalliques extraits en partie coacervat, par utilisation de la méthode des rapports molaires, dite méthode de *Yoe-Jones* [180] (partie annexe, page 220).

A l'instar de ce qu'on a fait avec le *Triton X-100*, nous avons suivi la variation de l'efficacité, $E(\%)$, en fonction du rapport $[L]/[Cu(II)]$ (concentration en extractant, variant de $10^{-4}M$ à $10^{-2}M$ sur celle du cuivre(II), maintenue constante). L'évolution de l'efficacité a d'abord été suivie pour chacun des trois ligands L_1 , L_3 et L_4 , dans les conditions de tensioactif, de pH et de température de séparation préalablement établies (figures B.47).

Les mêmes expériences ont ensuite été entreprises avec les deux extractants pentadentés L_3 et L_4 , à la température de séparation de $26^\circ C$ déjà évoquée (figures B.48).

Les deux droites concourantes aux points d'abscisse voisins de 1, dans chacune des figures obtenues, renvoient à la formation de complexes de type ML avec l'ensemble des bases de *Schiff* utilisées et cela, quelque soit la température de séparation. Ceci concorde avec les résultats préalablement établis avec le *Triton X-100* et qui concernent le même processus de complexation. Une telle stœchiométrie va de paire avec celles déjà établies aux mêmes complexes étudiés en solution par la méthode dite de *Benesi-Hildebrand* ainsi qu'avec certaines données bibliographiques inhérentes à d'autres complexes analogues [181-184].

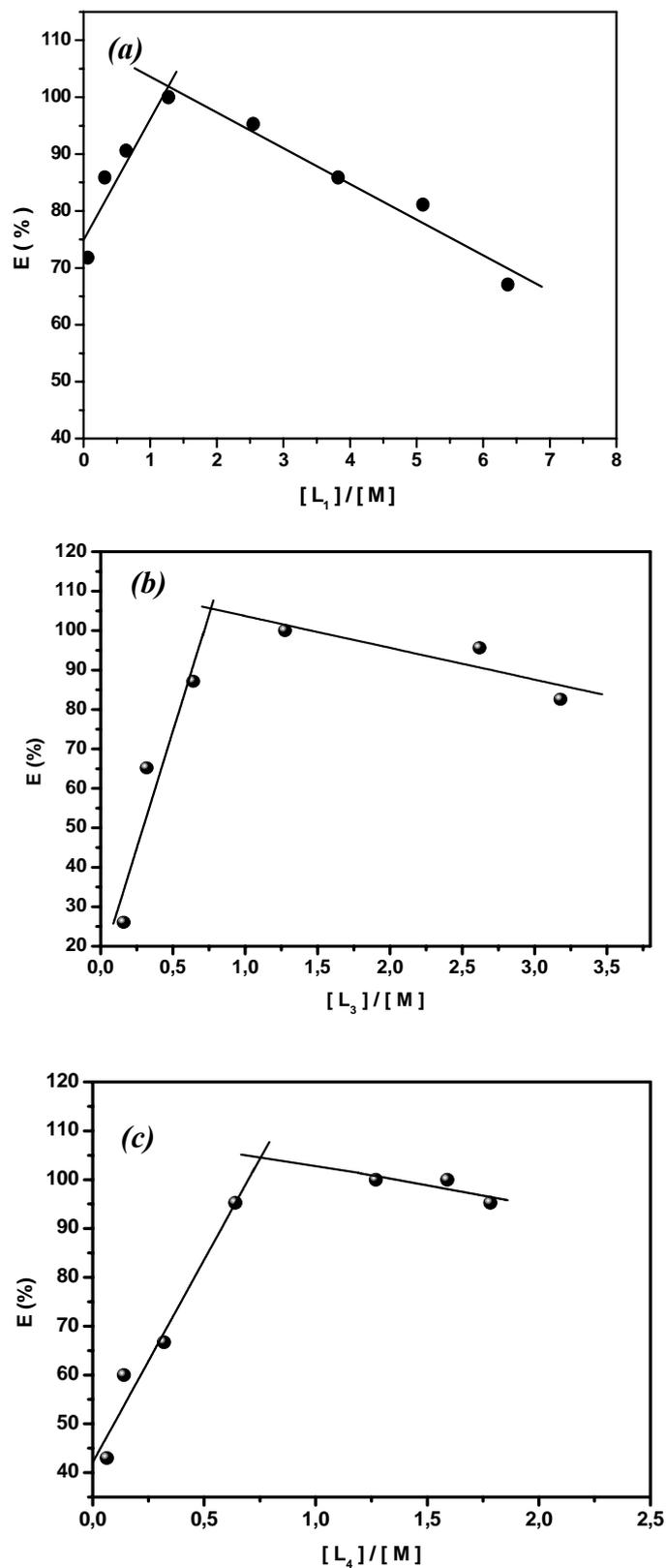


Figure B.47 : Méthode des rapports molaires. Variation de l'efficacité, $E(\%)$ en fonction du rapport [extractant] / $[Cu(II)]$

(a) [Tergitol 15-S-7] = 3% massique ; $pH = 7.25$; $T_s = 45 \pm 2^\circ C$

(b) [Tergitol 15-S-7] = 5% massique ; $pH = 8.60$; $T_s = 50 \pm 2^\circ C$

(c) [Tergitol 15-S-7] = 4% massique ; $pH = 8.73$; $T_s = 50 \pm 2^\circ C$

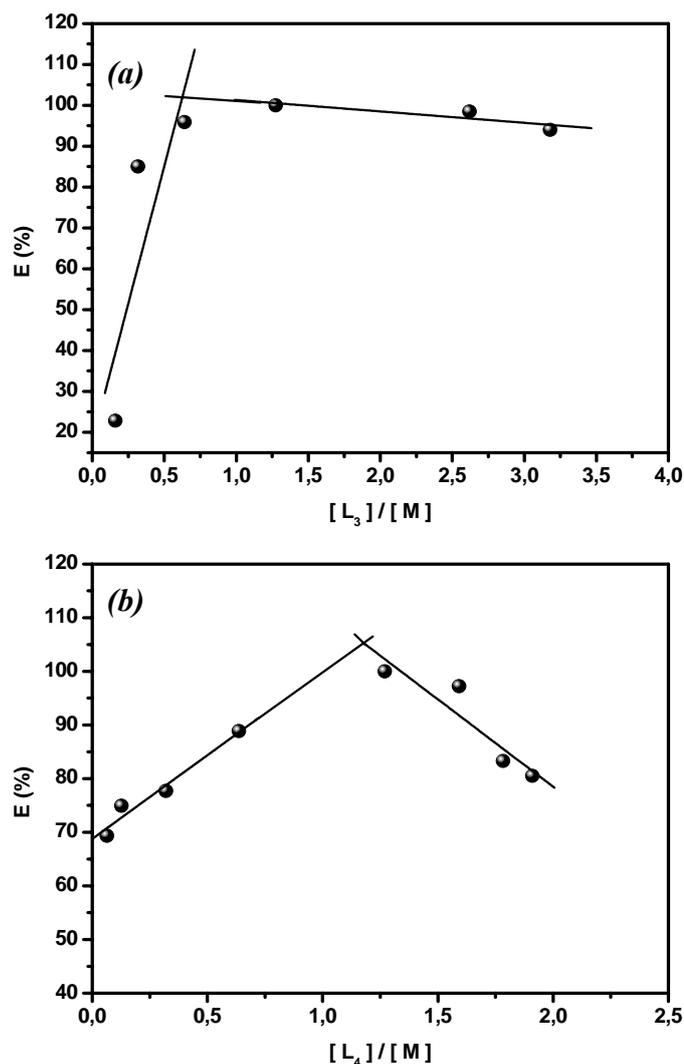


Figure B.48 : Méthode des rapports molaires. Variation de l'efficacité, $E(\%)$ en fonction du rapport [extractant]/[Cu(II)] à température ambiante ($T_s = 26 \pm 2^\circ\text{C}$)
 (a) $[Tergitol\ 15-S-7] = 5\%$ massique ; $pH = 9.22$
 (b) $[Tergitol\ 15-S-7] = 4\%$ massique ; $pH = 8.73$

B.III.3. COMPARAISON DE LA PERFORMANCE DES SYSTÈMES EXTRACTANTS *BASE DE SCHIFF* / *SURFACTANT NON-IONIQUE* VIS-A-VIS DU CUIVRE(II)

Fort de l'ensemble des résultats préalablement établis, nous avons décidé de clore cette deuxième partie, en résumant l'ensemble des paramètres optimisés (pH , température, concentrations en extractant et en tensioactif) et en menant, pour chacune des trois bases de *Schiff* extractantes utilisée, une étude comparative concernant les performances des deux systèmes extractants : *base de Schiff / Triton X-100* et *base de Schiff / Tergitol 15-S-7*. Les performances de chacun des systèmes extractants utilisés seront d'abord mises en exergue à

travers leurs comparaisons entre eux et avec quelques autres systèmes extractants usuels rapportés dans la littérature ensuite.

B.III. 3.1. Comparaison des performances des systèmes extractants : bases de Schiff / Triton X-100 et bases de Schiff / Tergitol 15-S-7

Afin de mettre en évidence le système extractant base de Schiff / surfactant non-ionique le plus performant dans l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par chacune des trois bases de Schiff, nous avons résumé dans les tableaux B.12 à B.13, les valeurs optimales préalablement établies aux différents paramètres régissant l'extraction (paramètres générant une efficacité maximale de 100%) dont, la température de séparation (T_s), le facteur de concentration (F_c) et la fraction volumique (φ_c), en présence de chacun des deux tensioactifs non-ioniques utilisés.

Tableau B.12 : Valeurs optimales des paramètres T_s , F_c , φ_c et pH régissant l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate, par les trois bases de Schiff utilisées, en présence du Triton X-100 et du Tergitol 15-S-7

Base de Schiff	Triton X-100				Tergitol 15-S-7			
	pH	T_s (°C)	F_c	φ_c	pH	T_s (°C)	F_c	φ_c
L_1	8.00	60	16.67	0.06	7.25	45	20.00	0.05
L_3	9.00	65	14.29	0.07	8.60	50	7.70	0.13
L_4	7.22	65	14.29	0.07	8.70	50	20.00	0.05

Tableau B.13 : Valeurs optimales des paramètres F_c , φ_c et pH régissant l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate, par les bases de Schiff L_3 et L_4 , en présence du Tergitol 15-S-7 à $T_s = 26 \pm 2^\circ\text{C}$

Base de Schiff	pH	F_c	φ_c
L_3	9.22	6.25	0.16
L_4	8.70	4.45	0.22

L'examen comparatif des valeurs établies aux paramètres régissant l'extraction du cuivre(II) par les différents systèmes extractants permet de mettre en exergue les points forts suivants :

- L'ensemble des systèmes extractants explorés s'avère extraire la totalité du cuivre(II) en milieu sulfate à des pH optimums basiques ($pH > 7$).
- Quelle que soit la nature du surfactant utilisé, les systèmes L_1 / Triton X-100 et L_1 / Tergitol 15-S-7 s'avèrent être les plus performants, compte tenu de leurs

températures de séparations les plus basses et qui conduisent aux facteurs de concentration les plus élevés et aux fractions volumiques les plus faibles.

- Dans des conditions analogues, le système $L_1 / \text{Tergitol } 15\text{-S-7}$ semble être plus performant pour l'extraction du cuivre(II) que son analogue $L_1 / \text{Triton } X\text{-100}$. Le premier requiert en effet une température de séparation moindre (45°C et 60°C pour les systèmes à base de *Tergitol 15-S-7* et de *Triton X-100* respectivement) et génère un facteur de concentration plus élevé ($F_c = 20$ pour le premier système et 17 pour le second).
- L'extraction appréciable observée à température ambiante ($T_s = 26^\circ\text{C}$) avec les ligands L_3 et L_4 en présence de *Tergitol 15-S-7* semble toutefois générer de plus faibles facteurs de concentrations et des fractions volumiques plus élevées. Ceci défavoriserait ces deux systèmes pour une application éventuelle à l'échelle industrielle, au dépend de leurs analogues $L_1 / \text{Tergitol } 15\text{-S-7}$ et $L_1 / \text{Triton } X\text{-100}$.

B.III.3.2. Comparaison avec quelques systèmes extractants analogues décrits dans la littérature

Outre la comparaison de nos différents systèmes extractants entre eux, nous avons procédé à une étude comparative de leurs performances avec celles de quelques systèmes extractants analogues rapportés dans la littérature, dans le but de justifier le choix du système le plus performant à adopter pour une application industrielle à venir.

Le tableau B.14 résume les valeurs des efficacités d'extraction, des pH optimums, des températures de séparation ainsi que des facteurs de concentration des systèmes extractants élaborés et celles de quelques systèmes usuels décrits dans la littérature, dans le cadre d'opérations d'extraction par point de trouble du cuivre(II), réalisées par utilisation de ligands organiques et de tensioactifs non-ioniques divers.

Tableau B.14 : Efficacité d'extraction, E (%), température de séparation, T_s , facteur de concentration, F_c et pH d'extraction optimum de nos systèmes extractants, comparés à ceux de quelques systèmes usuels rapportés dans la littérature

Système extractant *		E (%)	pH	T_s (°C)	F_c	Référence
MPKO / Triton X-114		100	10.00	45	30.00	[192]
PTSC / Triton X-114		97	9.00	50	25.00	[193]
Thiamine / Triton X-114		97	12.00	40	10.00	[194]
Isoleucine / Triton X-100		96	9.00	65	22.00	[171]
PAN / Triton X-114		96	8.50	50	16.00	[170]
Me-BDBD / Triton X-114		95	7.00	45	14.00	[195]
DAD / Triton X-114		80	10.00	45	18.00	[133]
<i>B. S bidentée</i> / Lutensol A7N	HSA	100	5.90	45	5.56	[196, 197]
	HNA	100	6.35	80	11.00	
<i>B. S polydentée</i> / Triton X-100	L_1	100	8.00	60	16.67	** [198-200]
	L_3	100	9.00	65	14.29	
	L_4	100	7.22	65	14.29	
<i>B. S polydentée</i> / Tergitol 15-S-7	L_1	100	7.25	45	20.00	**
	L_3	100	8.60	50	7.70	
	L_4	100	8.70	50	20.00	

*MPKO : Méthyl-2-pyridylketoneoxime ; PTSC : 1-Phénylthiosemicarbazide ; PAN : 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol ; Me-BDBD : Acide 6-[2-(6-méthyl-benzothiazolylazo)]-1,2-dihydroxy-3,5-benzenedisulfonique ; DAD : N, N'-bis(1-éthyl-2-hydroxyethyl)éthanediamide ; HSA : N-salicylidèneaniline ; HNA : N-(2-hydroxy-1-naphthalidène)aniline.

** Systèmes utilisés dans le cadre de ce travail

L'examen comparatif des valeurs des différents paramètres permet de mettre en exergue les points forts suivants :

- Des efficacités d'extraction maximales sont obtenues avec nos différents systèmes à base de Triton X-100 et de Tergitol 15-S-7. Ces efficacités s'avèrent en effet supérieures à celles de bien d'autres systèmes usuels dont, DAD / Triton X-114, Me-BDBD / Triton X-114, PAN / Triton X-114, Thiamine / Triton X-114 ou PTSC / Triton X-114. Nos systèmes s'avèrent toutefois être dotés d'efficacités analogues à celles d'autres systèmes usuels tels, MPKO / Triton X-114 ou certaines bases de Schiff bidentées / Lutensol A7N (HSA / Lutensol A7N et HNA / Lutensol A7N).
- Le système L_1 / Tergitol 15-S-7 s'avère en outre induire une séparation des phases à une température de 45°C, inférieure ou égale à celles de nombreux autres systèmes usuels tels, MPKO / Triton X-114, Me-BDBD / Triton X-114,

DAD / Triton X-114, *Thiamine / Triton X-114*, *HSA / Lutensol A7N* et *HNA / Lutensol A7N*. Les systèmes $L_3 / \textit{Tergitol 15-S-7}$ et $L_4 / \textit{Tergitol 15-S-7}$ révèlent quant à eux, une température de séparation de 50°C, égale à celle décrite pour les systèmes *PTSC / Triton X-114* et *PAN / Triton X-114* et qui est de loin inférieure à celles observées pour *HNA / Lutensol A7N* et *Isoleucine / Triton X-100* (80°C et 65°C respectivement).

- Le facteur de concentration observé avec nos deux systèmes $L_1 / \textit{Tergitol 15-S-7}$ et $L_4 / \textit{Tergitol 15-S-7}$ ($F_c = 20$) s'avère certes, inférieur à ceux décrits pour *MPKO / Triton X-114*, *PTSC / Triton X-114* et *Isoleucine / Triton X-100* ($F_c = 30, 25$ et 22 respectivement), mais bien supérieur à ceux de bien d'autres systèmes usuels dont, *Thiamine / Triton X-114*, *PAN / Triton X-114*, *Me-BDBD / Triton X-114* ou bases de *Schiff* bidentées / *Lutensol A7N*. La même observation pourrait être faite à propos du système $L_1 / \textit{Triton X-100}$, dont le facteur de concentration appréciable de 16.67 s'avère supérieur à ceux de bien d'autres systèmes usuels.
- A l'instar de l'ensemble des systèmes décrits dans la littérature, nos propres systèmes extractants conduisent à une efficacité d'extraction maximale [$E(\%) = 100\%$], pour des pH optimums alcalins.

Il ressort enfin à la lumière des différents résultats établis, que parmi nos différents systèmes élaborés, ceux qui s'avèrent les plus intéressants et les plus indiqués pour une éventuelle application à l'échelle industrielle, seraient les deux systèmes $L_1 / \textit{Tergitol 15-S-7}$ et $L_4 / \textit{Tergitol 15-S-7}$, du fait de leur meilleures performances, leur meilleure biodégradabilité et de la biocompatibilité de leur surfactant non-ionique (le *Tergitol 15-S-7* étant doté d'une meilleure biocompatibilité par rapport à bien d'autres surfactants, dont le *Triton X-100* notamment).

CONCLUSION

Le travail réalisé dans cette partie B porte sur l'exploration des vertus extractantes de trois de nos ligands (L_1 , L_3 et L_4) vis-à-vis du sulfate de cuivre(II), en milieu aqueux et en présence de deux tensioactifs non ioniques à savoir, le *Triton X-100* et le *Tergitol 15-S-7*.

Avant d'entamer les études extractives, les digrammes binaires et tertiaires des deux tensioactifs non-ioniques utilisés ont été établis dans le but de leur circonscrire les régions d'immiscibilité favorables au phénomène de séparation.

Les opérations d'extraction du cuivre(II) ont permis d'établir les points suivants :

- L'ensemble des systèmes extractants explorés s'avère extraire la totalité du cuivre(II) en milieu sulfate à des *pH* optimums basiques.
- Des efficacités d'extraction maximales sont obtenues avec nos différents systèmes à base de *Triton X-100* et de *Tergitol 15-S-7*. Ces efficacités s'avèrent en effet supérieures à celles de bien d'autres systèmes usuels.
- En vue d'une éventuelle application à l'échelle industrielle, l'analyse des résultats obtenus nous a permis d'établir pour chaque extractant, les valeurs des paramètres assurant le meilleur compromis : *Concentration en surfactant minimale - meilleur efficacité d'extraction - fraction volumique du coacervat minimale - facteur de concentration maximal*, il s'agit de :
 - $[TX-100] = 1\%$; $\varphi_c = 0.03$; $F_c = 28.81$; $E\% = 86\%$; $T_s = 60^\circ C$ (L_1)
 - $[TX-100] = 3\%$; $\varphi_c = 0.05$; $F_c = 16.05$; $E\% = 80.24\%$; $T_s = 65^\circ C$ (L_3)
 - $[TX-100] = 5\%$; $\varphi_s = 0.07$; $F_c = 14.28$; $E\% = 100\%$; $T_s = 65^\circ C$ (L_4)
 - $[Tergitol\ 15-S-7] = 3\%$; $\varphi_c = 0.05$; $F_c = 20$; $E\% = 100\%$; $T_s = 45^\circ C$ (L_1)
 - $[Tergitol\ 15-S-7] = 4\%$; $\varphi_c = 0.10$; $F_c = 9.10$; $E\% = 91\%$; $T_s = 50^\circ C$ (L_3)
 - $[Tergitol\ 15-S-7] = 2\%$; $\varphi_c = 0.06$; $F_c = 14.98$; $E\% = 90\%$; $T_s = 26^\circ C$ (L_3)
 - $[Tergitol\ 15-S-7] = 4\%$; $\varphi_c = 0.05$; $F_c = 20$; $E\% = 100\%$; $T_s = 50^\circ C$ (L_4)
 - $[Tergitol\ 15-S-7] = 2\%$; $\varphi_c = 0.06$; $F_c = 13.3$; $E\% = 80\%$; $T_s = 26^\circ C$ (L_4)

$L_1 / Tergitol\ 15-S-7$ et $L_4 / Tergitol\ 15-S-7$ semblent donc être les systèmes les plus indiqués pour une future application à l'échelle industrielle.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES (B)

- [1] A. MATHIS, *Bulletin de l'Union des Physiciens*. **86**(749), 1487(1992).
- [2] N. NOIRET, T. BENVEGNO et D. PLUSQUELLEC, N. NOIRET, T. BENVEGNO et D. PLUSQUELLEC, Surfactants from renewable resources. *Actualité Chimique*. **70**,11(2002).
- [3] Dossier Tensioactifs, information chimie, **67**, 347 (1993).
- [4] <http://www.icis.com/Articles/2011/05/09/9457923/development-and-demand-for-sugar-based-surfactants-are-on-the.html>.
- [5] Market study: Surfactants report, Ceresana Research (2012).
- [6] www.celic.be/cesio/, *Statistiques CESIO* (2007).
- [7] F. E. BAILEY et J. V. KOLESKE; Poly (ethyleneoxide). New York: Academic Press, (1976).
- [8] G. BOGNOLO, *Nonionic Surfactants in Lipid Technologies and Applications*, éd. Gunstone, F.D. et Padley, F.B., Marcel Dekker, New York, 633(1997).
- [9] G. BOGNOLO, *Tensioactifs non ioniques : Mise en oeuvre industrielle*. Techniques de l'ingénieur, Paris, J2265 (2004).
- [10] K. HOLMBERG, B. JONSSON, B. KRONBERG, B. LINDMAN, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. 2a Ed., John Wiley & Sons Ltd (2003).
- [11] E. LOMAX, *Amphoteric Surfactants*. 2e ed. Surfactant Science Series: 59. New York: Dekker (1996).
- [12] J. R. STOKES et D. F. EVANS, *Fundamentals of Interfacial Engineering*. New York: Wiley-Vch (1997).
- [13] B. CABANE et S. HENON, *Liquides, Solutions, Dispersions, Emulsions, Gels*. Paris: Belin, (2003).
- [14] D. F. EVANS, H. WENNERSTROM, *The Colloidal Domain*. Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet. 2ed., Willey-VCH, New York, (1999).
- [15] G. S. HARTLEY, *Aqueous solutions of paraffin chain salts*. Paris; Hermann (1936).
- [16] J. MCBAIN, *Colloid science*. Boston: Heath (1950).
- [17] I. N. LEVINE, *Physical Chemistry*. Mac Graw Hill (1978).
- [18] M. MENGER, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 111 (1979).
- [19] C. R. CANTOR et P.R SCHIMMEL, *Biophysical Chemistry*. San Francisco: W.H. Freeman (1980).
- [20] L. STYER, *Biochemistry*, W.H. Freeman, (1988).
- [21] R. A. MEYERS, *Molecular biology and biotechnology*. London : Wiley, (1995).
- [22] P.W. ATKINS, *Physical Chemistry*. London: Oxford University Press, (1998).
- [23] P. FROMHERZ, *Chem. Phys. Lett.*, **77** (3),460 (1981).

- [24] A. PACKTER, M. DOMBROW, *J. Pharm. Pharmacol.* **15**, 317 (1963).
- [25] P. MUKERJEE, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1**(3), 241 (1967).
- [26] E. W. ANACKER, *J. Phys. Chem.*, **62**(1), 41 (1958).
- [27] M. L. CORRIN, W. D. HARKINS, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**(3), 683 (1947).
- [28] K. BIJMA, J. B. F. N. ENGBERTS, *Langmuir*, **13**(18), 4843 (1997).
- [29] E. TOMLINSON, D. E. DUVELI, S. S. DAVIS, J. B. KAYES, *Solution Chemistry of Surfactants*, Mittal, K. L ed., Plenum Press, New York, **1**, 355 (1979).
- [30] T. TOKKUHRO et G. L. IONESCU, *Solution Chemistry of Surfactants*, Mittal, K. L ed., Plenum Press, New York, **1**, 497 (1979).
- [31] M. PRASAD, S. P. MOULIK, A. MACDONALD et R. PALEPU, *J. Phys. Chem. B.* **108** (1), 355 (2004).
- [32] D. BLANKSCHTEIN, G.M.THURSTON et G.B. BENEDEK, *Physical Review Letters*, **54** (9), 955 (1985).
- [33] L. A.M. RUPERT, *J. Colloid Interface Sci.*, **153**, 92 (1992).
- [34] W. I. MORTADA, M. M. HASSANIEN et A. A. EL- ASMY, *Egypt. J. Bas. Appl. Sc.*, **1**, 184 (2014).
- [35] M. CORT, C. MINERO et V. DEGIORGIO, *J. Phys. Chem.*, **88**, 309 (1984).
- [36] W. L. HINZE et E. PRAMAURO, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **24** (2), 133(1993).
- [37] R. D. RODGERS et M. A. EITEMAN, *Aqueous Biphasic Systems: Biomolecules to Metal Ions*. NewYork: Plenum Press, (1995).
- [38] R. A. MACKAY, *Solubilization, in Nonionic Surfactants: Physical Chemistry*, ed. Surfactant Science Series 23; Marcel Dekker: New York, chap. 6. (1987)
- [39] M.J. ROSEN, *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 2. Ed., John Wiley & Sons. (1989).
- [40] M. J. ROSEN et M. DAHANAYAKE, *Industrial Utilization of Surfactants: Principles and Practice*, AOCS Press, Champaign, (2000).
- [41] J. L. Li et B. H. CHEN, *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 2825 (2002).
- [42] C. L. ZHANG, K. T. VALSARAJ, W. D. CONSTANT et D. ROY, *Wat. Res.*,**33**(1), 115, (1999).
- [43] N. MANIASSO, *Quím. Nova*, **24** (1), 87 (2001).
- [44] L. KRAVETZ, *Amer. Assoc. Textile Chemists*, **57**, 23 (1983).
- [45] J. F. SCAMEHORN and J. H. HARWELL, *Surfactant-based treatment of aqueous process stream, dans surfactant in chemical process*, Surfactant Science Series, Marcel Dekker, New York, Vol.**28**, 77 (1989).

- [46] C. SOLANS and H. KUNIEDA, *Industrial Applications of Microemulsions*, Surfactant Science Series, Vol.66, Marcel Dekker, New York, (1997).
- [47] R. D. RODGERS et M. A. EITEMAN, *Aqueous Biphasic Systems: Biomolecules to Metals Ions*, Plenum Press, New York, (1995).
- [48] M. J. ROSEN et M. DAHANAYAKE, "*Industrial Utilization of Surfactants: Principles and Practice*", AOCS Press, Champaign, (2000).
- [49] M. J. SCHWUGER et K. STICKDORN, *Chem. Rev.*, **95**, 849 (1995).
- [50] C.SOLANS et H. KUNIEDA, *Industrial Applications of Microemulsions, Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, New York éd., **66** (1997).
- [51] J. L. SALAGER, R. ANTON, J. M. ANDEREZ et J.M. AUBRY, *Formulation des microémulsions par la méthode du HLD*. Techniques de l'Ingénieur, Paris, J2157 (2001).
- [52] H. WATARI, *J. Chromatography A*, **780**, 93 (1997).
- [53] F. J. OVEJERO-ESCUADERO, Thèse de doctorat, INP Toulouse (1987).
- [54] K. R. FORTE, Thèse de Magister. PPGEQ, UFRN, Natal, Brasil, (1998).
- [55] G. E. P. BREJZA et E. S. P. ORTIZ, *J. Colloid Interface Sci.*, **227**, 244 (2000).
- [56] T. N. CASTRO DANTAS, A.A. NETO, M. C. A. P. MOURA, E. L. BARROS NETO, K. R. FORTE et R. H. L. LEITE, *Water Research*, **37**, 2709 (2003).
- [57] E. PRAMAURO, A. B. PREVOT, *Pure Appl. Chem.*, **67** (4), 551 (1995).
- [58] M. SYAMAL, S. DE et P. K. BHATTACHARYA, *J. Membrane Science*, **137**, 99 (1997).
- [59] H. ADAMCZAC, K. MATERNA, R. URBANSKI, J. SZYMANOWSKI, *J. Colloid Interface Sci.*, **218**, 359 (1999).
- [60] S. SAKULXONGYAI, P. TRAKULTAMUPATAM, J. F. SCAMEHORN, S. OSUWAN et S. D. CHRISTIAN, *Langmuir*, **16**, 8226 (2000).
- [61] K. MATERNA, E. GORALSKA, A. SOBCZYNSKA et J. SZYMANOWSKI, *Green. Chemistry*, **6** (3), 176 (2004).
- [62] S. AKITA, L. YANG et H. TAKEUCHI, *J. Membrane Science*, **133**, 189 (1997).
- [63] B. R. FILLIPI, L. W. BRANT, J. F. SCAMMEHORN, et S. D. CHRISTIAN, *J. Colloid Interface Sci.*, **213**, 68 (1999).
- [64] C. C. TUNG, Y. M. YANG, C. H. CHANG et J. R. MAA, *Water Management*, **22**, 695 (2002)
- [65] A. L. CREAGH, B.B.E. HASSENACK, A. VAN DER PADT, E. J. R. SUDHOLTER et K. VAN'T RIET, *Biotechnology and Bioengineering*, **44**, 690 (1994).
- [66] P. E. M. OVERDEVEST et A. VAN DER PADT, *J. Chemetech*, 17 (1999).

- [67] T. J. M. DE BRUIN, A. T. M. MARCELIS, H. ZUILHOF, L. M. RODENBURG, H. A. G. NIEDERLANDER, A. KOUDIJIS, P. E. M. OVERDEVEST, A. VAN DER PADT et E. J. R. SUDHOLTER, *Chirality*, **12**, 627 (2000).
- [68] I. JOHNSON, G. OLOFSSON, M. LANDGREN. B. JOENSSON, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, **85**, 4211 (1989).
- [69] H. WATANABE et H. TANAKE, *Talanta*, **25**, 585 (1978).
- [70] J. F. SCAMEHORN, J. H. HARWELL, *Surfactant-based treatment of aqueous process stream, surfactant in chemical process engineering*. ed. par Wasan D.T., Gim M.E., Shah D.O., Surfactant Science Series, New York: Marcel Dekker, **28**, 77 (1989).
- [71] G. COTE, *Extraction liquide-liquide : Bases physico-chimiques des procédés. Techniques de l'Ingénieur*, Paris, J2761. (1998)
- [72] M. J. SCHICK, S. M. ATLAS et F.R. EIRICH, *J. Phys. Chem.*, **66** (7), 1326 (1962).
- [73] T. NAKAGAWA, *Nonionic surfactants*. ed. Schick, New York: Marcel Dekker, 163 (1966).
- [74] V. DEGIORGIO, *Physics of amphiphiles: micelles, vesicles and micro-émulsions*; 5e .ed., ed. par Corti, M. and Digeorgio. Amsterdam: North-Holland, 303 (1985).
- [75] J. D. THURSTON, *Science and practice of liquid-liquid extraction*. Vol.1, New York: Oxford University Press, (1992).
- [76] D. BLANKSCHTEIN, G. M. THURSTON, G. B. BENEDEK, *J. Chem. Phys.*, **85** (12), 7268 (1986).
- [77] B. LINDMAN, H. WENNERSTROM, *J. Phys. Chem.*, **95** (15), 6053 (1991).
- [78] H. SCHOTT, A.E. ROYCE, S.K. HAN, *J. Pharm. Sci.*, **73**(6), 793 (1984).
- [79] H. SCHOTT, A.E. ROYCE, S.K. HAN, *J. Colloid Interface Sci.*, **98**(1), 196 (1984).
- [80] H. SCHOTT, *J. Colloid Interface Sci.*, **173**, 265 (1995).
- [81] B. S. VALAULIKAR et C. MANOHAR, *J. Colloid Interface Sci.*, **108**(2), 403 (1985).
- [82] K. MATERNA, J. SZYMANOWSKI, *J. Colloid Interface Sci.*, **255**, 195 (2002).
- [83] J. L. CHAI et J.H. MU, *Tens. Surf. Det.*, **39**, 42 (2002).
- [84] S. K. SHARMA, S. R. PATIL, A. K. RAKSHIT, *Phys. Eng. Asp.*, **219**, 67(2003).
- [85] A. S. SADAGHIANIA, A. KHAN, *J. Colloid Interface Sci.*, **144**, 191(1991).
- [86] S. K. GOEL, *J. Colloid Interface Sci.*, **212**, 604 (1999).
- [87] L. J. N. DUARTE, *Thèse de Doctorat*, INP, Toulouse, (2005).
- [88] Y. DIAZ-FERNANDEZ, S. RODRIGUEZ-CALVO, A. PEREZ-GRAMATGES, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 5004 (2002).

- [89] T. GU et P.A. GALERA-GOMEZ, *Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Asp.*, **147**, 365 (1999).
- [90] A.V. BOMMEL et R.M. PALEPU, *Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Asp.*, **233**, 109(2004).
- [91] E. J. KIM et D.O. SHAH, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 8689 (2003).
- [92] N. DHARAIYA et P. BAHADUR, *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects.*, **410**, 81 (2012).
- [93] J.G. HUDDLESTON, H.D. WILLAUER, S.T.GRIFFIN, R.D. ROGERS, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 2523 (1999).
- [94] F. H. QUINA et W. L. HINZE, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 4150 (1999).
- [95] K.S.M.S.RAGHAVARAO, T.V. RANGANATHAN, N.D.SRINIVAS et R.S. BARHATE *Clean Technol. Environ. Policy*, **5**(2), 136 (2003).
- [96] Z.S. FERRERA, C.P. SANZ, C.M. SANTANA et J. J.S. RODRIGUEZ, *Trends Anal. Chem.*, **23** (7), 479 (2004).
- [97] J. SZYMANOWSKI et W. APOSTOLUK, *J. Colloid and Interface Sci.*, **228**, 178 (2000).
- [98] A.G. MASSEY, Copper. Dans : *Comprehensive inorganic chemistry*. Vol.3, J.C. BAILAR, JR., H.J. EMELÉUS, SIR RONALD NYHOLM ET A.F. TROTMAN-DICKINSON. Pergamon Press. Oxford, P.1 (1973).
- [99] G. E. WOOD, Copper. Dans : *Canadian minerals year book*, 1975. Ministère de l'énergie, des Mines et des Ressources, Ottawa (1976).
- [100] E. BROWNING, *Toxicity of industrial metals*. 2nd edition. Butterworths, London (1969).
- [101] M.C.C. OLIVEROS, O.J. DE BLAS, J.L.P. PAVON, B.M. CORDERO, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 547 (1998).
- [102] C.C. NASCENTES et M.A.Z. ARRUDA, *Talanta*, **61**, 759 (2003).
- [103] A. PEREZ-GRAMAEGES et A. CHATT, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **269**, 491 (2006).
- [104] J. L. MANZOORI et G. KARIM-NEZHAD, *Anal. Sci.*, **19**, 579 (2003).
- [105] W.B. QI, *Kao Teng Hsueh Hsiao Hua Hsueh Pao*, **2**, 385 (1981).
- [106] W.B. Qi et K. FU, *Fenxi Huaxue*, **9**, 696 (1981).
- [107] M.E.F. LAESPEDA, J.L.P. PAVON et B.M. CORDERO, *Analyst*, **118**, 209 (1993).
- [108] A. PEREZ-GRAMATGES et A. CHATT, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **294**, 163 (2012).
- [109] J. CHEN, K.C. TEO, *Anal. Chim. Acta*, **434**, 325 (2001).
- [110] J. CHEN, K.C. TEO, *Anal. Chim. Acta*, **450**, 215 (2001).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES (B)

- [111] K.C. TEO, *J. Chen, Analyst*, **126**, 534 (2001).
- [112] H. ISHII, J. MIURA et H. WATANABE, *Benseki Kagaku*, **26**, 252 (1977).
- [113] T. SAITOH, Y. KIMURA, T. KAMIDATE, H. WATANABE, K. HARAGUCHI, *Anal. Sci.*, **5**, 577 (1989).
- [114] M.A. M. SILVA, V.L.A. FRESCURA, F.J.N. AGUILERA, A.J. CURTIUS, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 1369 (1998).
- [115] J.L. MANZOORI et A. BAVILI-TABRIZI, *Anal. Chim. Acta*, **470**, 215 (2002).
- [116] D.L.G. BORGES, M.A.M. SILVA DA VEIGA, V.L.A. FRESCURA, B. WELZ et A.J. CURTIUS, *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 501 (2003).
- [117] T. A. MARANHAO, E. MARTENDAL, D.L.G. BORGES, E. CARASEK, B. WELZ, A.J. CURTIUS, *Spectrochim. Acta Part B*, **62**, 1019 (2007)
- [118] M.F. GINE, A.F. PATREZE, E.L. SILVA, J.E.S. SARKIS et M.H. KAKAZU, *J. Braz. Chem. Soc.*, **19**, 471 (2008).
- [115] N. DEJONG, M. DRAYE, A. FAVRE-REGUILLON, G. LEBUZIT, G. COTE et J. FOOS, *J. Colloid Interface Sci.*, **291**, 303 (2005).
- [116] A. OHASHI, H. ITO, C. KANAI, H. IMURA et K. OHASHI, *Talanta*, **65**, 525 (2005).
- [117] M.A. FARAZDEH, M.R. FALLAHI, *Anal. Sci.*, **22**, 635 (2006).
- [118] A. FAVRE-REGUILLON, D. MURAT, G. COTE, J. FOOS, M. DRAYE, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **81**, 1872 (2006).
- [119] E.K. PALEOLOGOS, C.D. STALIKAS, S.M. TZOUWARA-KARAYANIS, G.A. PILIDIS et M.I. KARAYANIS, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 287 (2000).
- [120] M.A. SALEHI, S.A. MILANI, N. RAHGAZAR, *Aust. J. Basic and Appl. Sci.*, **5**, 1008 (2011).
- [121] S.M. SHAH, H.N. WANG et X.G. SU, *Chem. Res. Chinese Universities.*, **27**, 366 (2011).
- [122] J. L. MANZOORI, G. KARIM-NEZHAD, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **24**, 47 (2007).
- [123] J. L. MANZOORI, G. KARIM-NEZHAD, *Anal. Chim. Acta.*, **521**, 173 (2004).
- [124] M.A. BEZERRA, S.M.N. MAEDA, E.P. OLIVEIRA, M.F.B. CARVALHO, R.E. SANTELLI, *Spectrochim. Acta Part B*, **62**, 985 (2007).
- [125] J. L. MANZOORI, G. KARIM-NEZHAD, *Anal. Chim. Acta.*, **484**, 155 (2003).
- [126] M. GARRIDO, M.S. DINEZIO, A.G. LISTA, M. PALOMEQUE et B.S. FERNANDEZ, *Anal. Chim. Acta.*, **502**, 155 (2004).
- [127] X. WEN, Q. DENG, S. JI, S. YANG et L. PENS, *Microchem. J.*, **100**, 31 (2012).

- [128] S.A. KULICHENKO, V.O. DOROSCHUK et S.O. LELYUSHOK, *Talanta*, **59**, 767 (2003).
- [129] S.A. KULICHENKO et V.O. DOROSSCHUK, *J. Anal. Chem.*, **28**, 524 (2003).
- [130] E. PRAMAURO, C. MINERO et E. PELIZZETTI, *Ordered Media in chemical Separation*. W.L. HINZE and D.W. ARMSTRONG .Eds. ACS Symp.Ser. **342**, American Chemical Socitey. Washington D.C. 152 (1987).
- [131] A. MUSTAPHINA, J. ELISTRATOVA, A. BURILOV, I. KNYAZEVA, R. ZAIROV, R. AMIROV, S. SOLOVIEVA et A. KONOVALOV, *Talanta*, **68**, 863 (2006).
- [132] A. OHASHI, T. HASHIMOTO, H. IMURA et K. OHASHI, *Talanta*, **73**, 893 (2007).
- [133] E. KILINC, A. CETIN, M. TOGRUL et H. HOSGOREN, *Anal. Sci.*, **24**, 763 (2008).
- [134] F. SHEMIRANI, R.R. KOZANI, Y. ASSADI, *Michrochim. Acta*, **157**, 81 (2007).
- [135] P. LIANG, H. SANG et Z. SUN, *J. Colloid Interface Sci.*, **304**, 486 (2006).
- [136] Y. WEI, Y. LI, X. QUAN, W. LIAO, *Michrochim. Acta.*, **169**, 297 (2010).
- [137] N.N. MEERAVALI, M.A. REDDY, S.J. KUMAR, *Anal. Sci.*, **23**, 351 (2007).
- [138] P.H. LIAO, S.J. JIANG et A.C. SAHAYAM, *J. Anal. At. Spectrom.*, **27**, 1518 (2012).
- [139] Z. SUN, P. LIANG, Q. DING et J. CAO, *Anal. Sci.*, **22**, 911 (2006).
- [140] F. SHEMIRANI, S. D. ABKENAR, A.A. MIRROSHANDEL, M.S. NIAZARI et R.R. KOZANIA, *Anal. Sci.*, **19**, 1453 (2003).
- [141] F. SHEMIRANI S. D. ABKENAR, R.R. KOZANIA, M.S. NIAZARI et A.A. MIRROSHANDEL, *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.*, **49**, 31 (2004).
- [142] F. SHEMIRANI, M.R. JAMALI, R.R. KOZANIA,, M.S. NIAZARI, *Sep. Sci. Technol.*, **41**, 3077 (2006).
- [143] F. SHEMIRANI, M.R. JAMALI, R.R. KOZANIA,, M.S. NIAZARI, *J. Anal. Chem.*, **61**, 124 (2006).
- [144] K. SUVARDHAN, D. REDHA, K.S. KUMAR, P.R. PRASAD, J.D. KUMAR, B. JAYARAJ et P. CHIRANJEEVI, *J. Hazard. Mater.*, **144**, 126 (2007).
- [145] K. KIRAN, K.S. KUMAR, B. PRASAD, K. SUVARDHAN, L.R. BARU et K. JANADHANAM, *J. Hazard. Mater.*, **150**, 582 (2008).
- [146] S.A.M. FATHI et M.R.YAFTIAN, *J. Colloid Interface Sci.*, **334**, 167 (2009).
- [147] S. DADFARNIA, H. ASHKNANI, A.M. H. SHABANI, F. TAMADDON, *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.*, **54**, 83 (2009).
- [148] N. BAGHBAN, A.M. H. SHABANI, S. DADFARNIA et A.A. JAFARI, *J. Braz. Chem. Soc.*, **20**, 832 (2009).

- [149] N. BAGHBAN, A.M. H. SHABANI, S. DADFARNIA,, A.A. JAFARI, *Croat. Chim. Acta*, **85**, 85 (2012).
- [150] R. GOLBEDAGHI, S. JAFARI, M.R.YAFTIAN, R. AZADBAKHT, B. JALEH et S. SALEHZADEH , *J. Iran. Chem. Soc.*,**9**, 251 (2012).
- [154] L.QIAO, *Thèse de Doctorat*, University of AUCKLAND (1996).
- [155] J. L. LI, R. B. BAI et B. H. CHEN., *Langmuir*, **20**, 6068 (2004).
- [156] N. M. VAN OS, *Nonionic surfactants: Organic chemistry*. Ed.New York: Marcel-Dekker, (1998).
- [157] W. L. HINZE et E. PRAMAURO, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **24** (2), 133 (1993).
- [158] J. P. MATA, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **2**, 49 (2006).
- [159] H. SCHOTT et S. K. HAN, *J. Pharm.Sci.*, **64**, 658 (1975).
- [160] K. DEGUCHI K. MEGURO, *J. Colloid Interface Sci.*, **50**, 223 (1975).
- [161] H. SAITO, K. SHINODA, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **108**, 403 (1985).
- [162] E. PRAMAURO, *Ann. Chim.*, **80**, 101 (1990).
- [163] M. F. SILVA, L. FERNANDEZ, R.A. OLSINA et D. STACCHIOLA, *Anal. Chim. Acta.*, **342**, 229 (1997).
- [164] D. WU, Q. WU, R. BIAN et Y. WANG, *Sep. Sci. Technol.*, **42**, 2693 (2007).
- [165] A. MUSTAFINA, J. ELISTRATOVA, A. BURILOV, I. KNYAZEVA, R. ZAIROV, R. AMIROV, S. SOLOVIEVA et A. KONOVALOV, *Talanta*, 68, 863 (2006).
- [166] J. H. FENDLER, *Chem. Rev.*, **87**, 877 (1987).
- [167] A. BUCH, *Thèse de doctorat*, Université de Paris 6, Paris, France, (2001).
- [168] A. BUCH, D. PAREAU, M. STAMBOULI et G. DURAND, *Solvent Extr. Ion Exch*, 19, 277 (2001).
- [169] H. TAVALLALI, S. YAZDANDOUST et M. YAZDANDOUST, *Clean-Soil, Air, Water*, **38**(3), 242 (2010).
- [170] A.N. TANG, D. O. JIANG et X. P. YANG, *Anal. Chim. Acta.*, **507**, 199 (2004).
- [171] P. LIANG et J. YANG, *J. Food. Comp. Analysis.*, **23**, 95 (2010).
- [172] F. SHEMIRANI, S. D. ABKENAR et A. KHATOUNI, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **25**, 1133 (2004).
- [173] H. GIVIANRAD, K. LARIJANI, S. JAMILI et B. ADELI, *Indian J. Mar. Sci.* **43**, 825 (2014).
- [174] F. TOKIWA et K. TSUJII, *J. Phys. Chem.*, **75**(23), 3560 (1971).

- [175] W. L. HINZE, Annual Report No92-269, Wake Forest University, North Carolina, 36 (1992).
- [176] M. A. FARAJZADEH et M. R. FALLAHI, *Anal. Sci.*, 22, 635 (2006).
- [177] D.SICILIA, S. RUBIO, D. PEREZ-BENDITO, N. MANIASSO et E. A. G. ZAGATTO, *Anal. Chim. Acta*, 392, 173, (1999).
- [178] R. CARABIAS-MARTINEZ, E. RODRIGUEZ-GONZALO, B. MORENO-ORDERO, J. L. PEREZ-PAVON; C. GARCIA-PINTO; E.F. LAESPADA, *J. Chromatography A*, 902, 251 (2000).
- [179] R. CARABIAS-MARTINEZ, E. RODRIGUEZ-GONZALO, J.DOMINGUEZ-ALVAREZ, C.GARCIA-PINTO, J. HERNADEZ-MENDEZ, *J. Chromatography A*, 1005, 23 (2003).
- [180] J. H. YOE et A. L. JONES, *Anal. Chem.*, 16, 111 (1944).
- [181] BENABDALLAH, A. H. AL-TIAR et H. REFFAS, *S. Afr. J. Chem.*, 57, 28 (2004).
- [182] R.A. RICHARDSON, *Thèse de Doctorat (PHD)*, Université d'Auckland (Nouvelle Zélande) (1972).
- [183] D. EMADI, M. R. YAFTIAN et S. RAYATI, *Turk. J. Chem.*, 31, 423 (2007).
- [184] S. A. M. FATHI M. PARINJAD et M. R. YAFTIAN, *Sep. Purif. Technol.* 49, 71 (2006).
- [185] D. BAI, J.L. LI, S. B. CHEN et B-H. CHEN, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3936 (2001).
- [186] M. KAHLWEIT, R. STREY et G. BUSSE, *J. Phys. Chem.*, 95(13), 5344 (1991).
- [187] M. KAHLWEIT, G. BUSSE et B. FAULHABER, *Langmuir*, 11(9), 3382 (1995).
- [188] M. E. FREIDERICH, *Thèse de Doctorat*, WASHINGTON State University (2011).
- [189] S. R. SIRIMANE, J. R. BARR, D. G. PATTERSON and L. MA, *Anal. Chem.*, 68, 1556 (1996).
- [190] N. D. GULLICKSON, J. F. SCAMEHORN and J. H. HARWELL, "Liquid-Coacervate Extraction, in *Surfactant-Based Separation Processes*", ed., Marcel Dekker, NewYork, Vol.33, p.139-153 (1989).
- [191] M. K. PRKAIT, S. BANERJEE, S. MEWARA, S. DASGUPTA et S. DE, *Water Res.*, 39, 3885 (2005).
- [192] M. GHAEDI, A. SHOKROLLAHI, F. AHMADI, H.R. RAJABI et M. SOYLAK, *J. Hazard. Mater.*, 150, 533 (2008).
- [193] D. CITAK et M. TUZEN, *Food and Chem. Toxicol.*, 48, 1399 (2010).
- [194] A. BAVILI-TABRIZI, *J. Hazard. Mater. B*, 139, 260 (2007).
- [195] V.A. LEMOS, M.S. SANTOS, M.J.S. SANTOS, D.R. VIEIRA, C.G. NOVAES, *Microchim. Acta*, 157, 215 (2007).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES (B)

- [196] M. HADJ-YOUCHEF, T. BENABDALLAH et H. ILLIKTI, *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.*, **51**, 267 (2006).
- [197] M. HADJ YOUCEF, *Thèse de doctorat en sciences*, USTOMB, (2014).
- [198] H. REFFAS, T. BENABDALLAH, M. HADJ-YOUCHEF et H. ILLIKTI, *Tenside . Surf. Det.*, **46**, 361 (2009).
- [199] H. REFFAS, T. BENABDALLAH, M. HADJ-YOUCHEF et H. ILLIKTI, *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 912 (2010).
- [200] H. REFFAS, T. BENABDALLAH, M. HADJ-YOUCHEF et H. ILLIKTI *J. Surfact. Deterg.*, **17**, 27 (2014).

TABLE DES ILLUSTRATIONS

TABLE DES ILLUSTRATIONS

LISTE DES FIGURES

Figure B.1 : Structure simplifiée d'un tensioactif	134
Figure B.2 : Structures de quelques tensioactifs anioniques.....	135
Figure B.3 : Structure du tensioactif cationique <i>CTAB</i>	135
Figure B.4 : Tensioactifs amphotères.....	136
Figure B.5 : Structure de quelques tensioactifs non-ioniques, <i>Brij 35</i> et <i>APG</i>	137
Figure B.6 : Tension superficielle en fonction du Log de la concentration en tensioactif.	139
Figure B.7 : Adsorption de tensioactifs anioniques à l'interface eau-air.....	139
Figure B.8 : Micelles directes et micelles inverses.....	141
Figure B.9 : Structures des agrégats : (A) micelles sphériques; (B) micelles cylindriques; (C) phase lamellaire plane ; (D) ; micelles inverses.....	141
Figure B.10 : Point de <i>Krafft</i>	145
Figure B.11 : Diagramme de phases d'un système eau-tensioactif non-ionique.....	146
Figure B.12 : Localisation des solubilisés dans la micelle.....	147
Figure B.13 : Principe de l'ultrafiltration micellaire.....	151
Figure B.14 : Principe d'extraction par coacervat.....	152
Figure B.15 : Structure simplifiée d'une molécule d'alcool polyéthoxylé (C_iE_j)	154
Figure B.16 : Le 2-(2-pyridylazo)-2-naphthol (<i>PAN</i>).....	159
Figure B.17 : Le 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol (<i>TAN</i>).....	159
Figure B.18 : <i>DDTPA</i> , dérivée de l'acide dithiophosphorique.....	160
Figure B.19 : Quelques hydroxyquinolines utilisés comme extractants.....	160
Figure B.20 : La dithizone complexante utilisée comme agent extractant.....	161
Figure B.21 : Les acides monocarboxyliques extractants.....	161
Figure B.22 : Bases de <i>Schiff</i> utilisées dans l'extraction du chrome.....	162
Figure B.23 : Bases de <i>Schiff</i> tétra- et hexadentées renfermant des groupements thiol et oxime respectivement.....	163
Figure B.24 : Mono-Base de <i>Schiff</i> utilisée par <i>K. Suvardhan</i> et coll.....	163
Figure B.25 : Di-base de <i>Schiff</i> extractante issue de la thio-urée.....	164
Figure B.26 : <i>N, N'</i> -bis(2-hydroxyacétophénone)-1,2-propanediimine utilisée dans l'extraction de $Cu(II)$	164
Figure B.27 : <i>N, N'</i> -bis(salicylidène)éthylènediamine, dite <i>Salen</i>	164
Figure B.28 : <i>MPMP</i> utilisé comme extractant dans la séparation de $Co(II)$	165

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure B.29 : L_{22pysa} utilisée pour l'extraction de Cd(II).....	165
Figure B.30 : <i>Triton X-100</i>	167
Figure B.31 : <i>Tergitol 15-S-7</i>	167
Figure B.32 : Courbe du point de trouble du <i>Triton X-100</i>	171
Figure B.33 : Influence de la concentration en Na_2SO_4 sur la courbe du point de trouble du <i>Triton X-100</i>	172
Figure B.34 : Effet du pH sur l'extraction du Cu(II) en présence du <i>Triton X-100</i>	175
Figure B.35 : Effet de la concentration en extractant sur l'efficacité d'extraction du cuivre(II). $[Cu(II)] = 100$ ppm	
(a) [<i>Triton X-100</i>] = 3% massique ; $pH = 8$; $T_s = 60 \pm 2^\circ C$	
(b) [<i>Triton X-100</i>] = 5% massique ; $pH = 9$; $T_s = 65 \pm 2^\circ C$	
(c) [<i>Triton X-100</i>] = 5% massique ; $pH = 7.2$; $T_s = 65 \pm 2^\circ C$	176
Figure B.36 : Effet de la concentration en surfactant sur l'efficacité d'extraction du cuivre(II)	178
Figure B.37 : Méthode des rapports molaires. Variation de l'efficacité, E (%) en fonction du rapport [extractant] / [Cu(II)].	
(a) [<i>Triton X-100</i>] = 3% massique; $pH = 8$; $T_s = 60 \pm 2^\circ C$	
(b) [<i>Triton X-100</i>] = 5% massique; $pH = 9$; $T_s = 65 \pm 2^\circ C$	
(c) [<i>Triton X-100</i>] = 5% massique ; $pH = 7.2$; $T_s = 65 \pm 2^\circ C$	182
Figure B.38 : Courbe du point de trouble du <i>Tergitol 15-S-7</i>	183
Figure B.39 : Effet des électrolytes sur le point de trouble du <i>Tergitol 15-S-7</i>	185
Figure B.40 : Effet de la concentration en Na_2SO_4 sur la courbe du point de trouble du <i>Tergitol 15-S-7</i>	186
Figure B.41: Effet du pH sur l'extraction du Cu(II) en présence du <i>Tergitol 15-S-7</i>	189
Figure B.42 : Effet du pH sur l'extraction de Cu(II) par les extractants pentadentées L_3 et L_4 , en présence du <i>Tergitol 15-S-7</i> à $T_s = 26 \pm 2^\circ C$	190
Figure B.43 : Effet de la concentration en extractant sur l'efficacité d'extraction du cuivre(II). $[Cu(II)] = 100$ ppm	
(a) [<i>Tergitol 15-S-7</i>] = 3% massique; $pH = 7.25$; $T_s = 45 \pm 2^\circ C$	
(b) [<i>Tergitol 15-S-7</i>] = 5% massique; $pH = 8.60$; $T_s = 50 \pm 2^\circ C$	
(c) [<i>Tergitol 15-S-7</i>] = 4% massique; $pH = 8.73$; $T_s = 50 \pm 2^\circ C$	191

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure B.44 : Effet de la concentration en extractant sur l'efficacité d'extraction du cuivre(II). [Cu(II)] = 100 ppm à $T_s = 26 \pm 2^\circ\text{C}$	
(a) [Tergitol 15-S-7] = 5% massique; $pH = 9.22$	192
(b) [Tergitol 15-S-7] = 4% massique; $pH = 8.7$	
Figure B.45 : Effet de la concentration en surfactant sur l'efficacité d'extraction du cuivre(II).....	193
Figure B.46 : Effet de la concentration en surfactant sur l'efficacité d'extraction du cuivre(II) par les ligands L_3 et L_4 à $T_s = 26 \pm 2^\circ\text{C}$	194
Figure B.47 : Méthode des rapports molaires. Variation de l'efficacité, E (%) en fonction du rapport [extractant] / [Cu(II)].	
(a) [Tergitol 15-S-7] = 3% massique; $pH = 7.25$; $T_s = 45 \pm 2^\circ\text{C}$	
(b) [Tergitol 15-S-7] = 5% massique; $pH = 8.6$; $T_s = 60 \pm 2^\circ\text{C}$	
(c) [Tergitol 15-S-7] = 4% massique ; $pH = 8.73$; $T_s = 60 \pm 2^\circ\text{C}$	198
Figure B.48 : Méthode des rapports molaires. Variation de l'efficacité, E (%) en fonction du rapport [extractant] / [Cu(II)] à t température ambiante ($T_s = 26 \pm 2^\circ\text{C}$)	
(a) [Tergitol 15-S-7] = 5% massique; $pH = 9.22$	
(b) [Tergitol 15-S-7] = 4% massique; $pH = 8.73$	199

LISTE DES TABLEAUX

Tableau B.1 : Production européenne des différentes classes de tensioactifs durant l'année 2007	134
Tableau B.2 : Effet de la concentration en <i>Triton X-100</i> sur le facteur de concentration (F_c) et sur la fraction volumique du coacervat (φ_c), dans l'extraction du cuivre(II) par L_1 . $[L_1] = 1.86 \times 10^{-3}\text{M}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.5\text{M}$; $pH = 8$; $T_s = 60 \pm 2^\circ\text{C}$	180
Tableau B.3 : Effet de la concentration en <i>Triton X-100</i> sur le facteur de concentration (F_c) et la fraction volumique du coacervat (φ_c), dans l'extraction du cuivre(II) par L_3 . $[L_3] = 2 \times 10^{-3}\text{M}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.5\text{M}$; $pH = 9$; $T_s = 65 \pm 2^\circ\text{C}$	180
Tableau B.4 : Effet de la concentration en <i>Triton X-100</i> sur le facteur de concentration (F_c) et la fraction volumique du coacervat (φ_c), dans l'extraction du cuivre(II) par L_4 . $[L_4] = 2 \times 10^{-3}\text{M}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.5\text{M}$; $pH = 7.2$; $T_s = 65 \pm 2^\circ\text{C}$	180
Tableau B.5 : Effet de l'éthanol sur le point de trouble d'une solution de <i>Tergitol 15-S-7</i> 1% massique	187

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Tableau B.6 : Valeurs comparées des températures de trouble et de séparation lors de l'extraction du cuivre(II) par L_1 , L_2 et L_3 en présence de <i>Tergitol 15-S-7</i>	188
Tableau B.7 : Effet de la concentration en <i>Tergitol 15-S-7</i> sur le facteur de concentration (F_c) et la fraction volumique du coacervat (φ_c), dans l'extraction du cuivre(II) par L_1 . [L_1] = 2×10^{-3} M ; [Na ₂ SO ₄] = 0.5M ; $pH = 7.25$; $T_s = 45 \pm 2^\circ\text{C}$	195
Tableau B.8 : Effet de la concentration en <i>Tergitol 15-S-7</i> sur le facteur de concentration (F_c) et la fraction volumique du coacervat (φ_c), dans l'extraction du cuivre(II) par L_3 . [L_3] = 2×10^{-3} M ; [Na ₂ SO ₄] = 0.5M ; $pH = 8.6$; $T_s = 50 \pm 2^\circ\text{C}$	196
Tableau B.9 : Effet de la concentration en <i>Tergitol 15-S-7</i> sur le facteur de concentration (F_c) et la fraction volumique du coacervat (φ_c), dans l'extraction du cuivre(II) par L_4 . [L_4] = 2×10^{-3} M ; [Na ₂ SO ₄] = 0.5M ; $pH = 8.73$; $T_s = 50 \pm 2^\circ\text{C}$	196
Tableau B.10 : Effet de la concentration en <i>Tergitol 15-S-7</i> sur le facteur de concentration (F_c) et la fraction volumique du coacervat (φ_c), dans l'extraction du cuivre(II) par L_3 . [L_3] = 2×10^{-3} M ; [Na ₂ SO ₄] = 0.5M; $pH = 9.22$; $T_s = 26 \pm 2^\circ\text{C}$	196
Tableau B.11 : Effet de la concentration en <i>Tergitol 15-S-7</i> sur le facteur de concentration (F_c) et la fraction volumique du coacervat (φ_c), dans l'extraction du cuivre(II) par L_4 . [L_4] = 2×10^{-3} M ; [Na ₂ SO ₄] = 0.5M ; $pH = 8.73$; $T_s = 26 \pm 2^\circ\text{C}$	196
Tableau B.12 : Valeurs optimales des paramètres T_s , F_c , φ_c et pH régissant l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate, par les trois bases de <i>Schiff</i> utilisées, en présence du <i>Triton X-100</i> et du <i>Tergitol 15-S-7</i>	200
Tableau B.13 : Valeurs optimales des paramètres F_c , φ_c et pH régissant l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate, par les bases de <i>Schiff</i> L_3 et L_4 , en présence du <i>Tergitol 15-S-7</i> à $T_s = 26 \pm 2^\circ\text{C}$	200
Tableau B.14 : Efficacité d'extraction, E (%), température de séparation, T_s , facteur de concentration, F_c et pH d'extraction optimum de nos systèmes extractants, comparés à ceux de quelques systèmes usuels rapportés dans la littérature.....	202

ANNEXE B
METHODE DE *YOE-JONES*
FORMALISME MATHÉMATIQUE

- **Détermination de la stoechiométrie d'un complexe par la méthode des rapports molaires (méthode de Yoe-Jones)**

La méthode des rapports molaires, introduite par *Yoe* et *Jones* constitue une méthode de choix permettant la détermination des stœchiométries des complexes métalliques dotés d'une stabilité élevée. Nous développons dans ce qui suit le formalisme mathématique inhérent à cette méthode.

Soit l'équilibre de formation du complexe ML_n à partir d'un ion métallique de départ, M et d'un ligand, L :



Soit C_M , C_L et C_{ML_n} les concentrations molaires du métal, du ligand, et du complexe métallique formé, respectivement.

L'utilisation de la loi de *Beer-Lambert* ainsi que celle de l'additivité des absorbances permet d'écrire :

$$A = \ell(\varepsilon_M C_M + \varepsilon_L C_L + \varepsilon_{ML_n}) \quad (2)$$

A : absorbance du mélange à l'équilibre.

ε_M , ε_L et ε_{ML_n} : coefficients d'extinction molaire du métal, du ligand et du complexe métallique respectivement.

ℓ : épaisseur de la cuve.

Dans le cas d'un complexe ML_n stable et à fortes liaisons de coordination, et si la concentration du ligand est limitante, les équations suivantes peuvent être établies :

$$C_M = C_M^0 - C_{ML_n} \quad (3)$$

$$C_L = C_L^0 - nC_{ML_n} = 0 \quad (4)$$

C_M^0 et C_L^0 : concentrations initiales du métal et du ligand respectivement.

En maintenant la concentration du métal constante lors de la variation de la concentration en ligand et en substituant les équations (3) et (4) dans (2), on obtient :

$$A = (\varepsilon_{ML_n} - \varepsilon_M)\ell C_{ML_n} + \varepsilon_M \ell C_M^0 \quad (5)$$

Or :

$$C_{ML_n} = \frac{C_L^0}{n} = \left(\frac{C_L^0}{C_M^0} \right) \frac{C_L^0}{n}$$

La substitution de cette égalité dans (5) conduit à :

$$A_I = (\varepsilon_{MLn} - \varepsilon_M) \frac{\ell C_M^0}{n} \left(\frac{C_L^0}{C_M^0} \right) + \varepsilon_L \ell C_M^0 \quad (6)$$

Par ailleurs, lorsque le ligand est en excès, le métal devient limitant, ce qui conduit à :

$$\begin{aligned} C_M &= 0 \\ C_{MLn} &= C_M^0 \\ C_L &= C_L^0 - nC_{MLn} \end{aligned}$$

La substitution de ces égalités dans (2) permet d'écrire :

$$A_{II} = (\varepsilon_{MLn} - n\varepsilon_L) \ell C_M^0 + \varepsilon_L \ell C_L^0 \quad (7)$$

En multipliant le deuxième terme de cette équation par la quantité $\left(\frac{C_M^0}{C_M^0} \right)$ on obtient :

$$A_{II} = (\varepsilon_{MLn} - n\varepsilon_L) \ell C_M^0 + \varepsilon_L \ell C_M^0 \left(\frac{C_L^0}{C_M^0} \right) \quad (8)$$

Au point d'intersection les droites décrites par les équations (6) et (8) s'égalisent :

$$A_I = A_{II}$$

La résolution de cette égalité conduit enfin au nombre de ligands (n) coordonnés au cation métallique :

$$n = \frac{C_L^0}{C_M^0}$$

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Ce travail a eu pour objectif dans sa partie A, la synthèse, la caractérisation, l'étude structurale et l'étude du mode de coordination d'une série de bases de *Schiff* multidentées vis-à-vis des chlorure de nickel(II), cuivre(II) et fer(III), en solution et à l'état solide. Il s'agit de la *N,N'*-bis(salicylidèneamino)éthane (L_1), la *N,N'*-bis(2-pyridylméthylidèneamino)éthane (L_2), la *N,N'*-bis(salicylidèneaminoéthyl)amine (L_3) et la *N,N'*-bis(2-hydroxy-1-naphthalidène aminoéthyl)amine (L_4).

La partie B quant à elle, concerne l'étude des propriétés extractantes de ces mêmes ligands vis-à-vis du cuivre(II), par la technique d'extraction à deux phases aqueuses, dite aussi extraction par point de trouble, en présence de deux tensioactifs non ioniques, le *Triton X-100* et le *Tergitol 15-S-7*.

En effet, après la synthèse et la caractérisation des quatre bases de *Schiff*, leurs complexes de nickel(II), cuivre(II) et fer(III) ont été élaborés et leurs structures élucidées par utilisation de différentes méthodes d'analyse telles, l'analyse élémentaire, l'ATG et les spectroscopies infrarouge et électronique.

L'ensemble des complexes obtenus s'avèrent être dotés dans la région du visible par des modes d'absorption (fréquences et coefficients d'extinction molaires) correspondant à un entourage pseudo-octaédrique (symétrie D_{4h}) autour du métal central, aussi bien en solution (quelque soit le solvant de dilution utilisé) qu'à l'état solide.

Les résultats issus des différentes analyses thermogravimétriques s'avèrent par ailleurs corroborer ceux de l'analyse élémentaire, confirmant les structures proposées aux différents complexes solides.

Le comportement des mêmes ligands élaborés a ensuite été étudié en solution dans le méthanol, vis-à-vis du cuivre(II), par le biais de la spectroscopie électronique et par utilisation de la méthode de calcul dite de *Benesi-Hildebrand*.

Les résultats les plus importants issus de cette étude se sont avérés comme suit :

- Les constantes K^{AD} des complexes dérivés des quatre ligands L_1 , L_2 , L_3 et L_4 sont respectivement égales à 1677, 1218, 761 et 785 l.mole⁻¹. L'examen de ces valeurs indique que les complexes dérivés de L_3 et L_4 sont moins stables que ceux issus de leurs analogues tétradentés L_1 et L_2 . Ceci serait dû aux configurations spatiales différentes des deux types de complexes.

En effet, contrairement aux complexes les plus stables, issus des ligands tétradentés plans L_1 et L_2 , la coordination axiale de l'amine secondaire dans les complexes

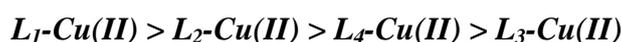
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

dérivés des ligands pentadentés L_3 et L_4 conduirait à une distorsion du ligand, diminuant la stabilité du complexe correspondant.

Par ailleurs, le complexe issu du ligand tétradenté L_1 (dérivé de l'aldéhyde salicylique) s'avère nettement plus stable, comparé à son analogue dérivé de la pyridinecarboxaldéhyde. Par comparaison aux azotes pyridiniques, les hydroxyles phénoliques semblent donc coordiner plus fortement le cation métallique central.

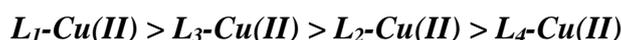
La stabilité quasi-analogue des complexes dérivés des ligands pentadentés L_3 et L_4 semble enfin indiquer que la substitution du groupement aldéhyde salicylique par son analogue hydroxy-naphthaldéhyde affecte peu la sphère de coordination du métal central.

- Les coefficients d'extinction molaire, ε^{AD} , dans les complexes des ligands L_1 à L_4 ont pour valeurs respectives 598, 471, 402 et 937 l.mole⁻¹.cm⁻¹. Le complexe dérivé du ligand pentadenté L_4 semble être plus sensible à la lumière du visible, par rapport à ses analogues. La présence du groupement hydroxynaphthaldéhyde, fortement aromatique dans ce complexe, pourrait être à l'origine d'une telle sensibilité.
- Les variations des enthalpies libres des réactions de formation des quatre complexes, ΔG° , calculées à partir des valeurs des constantes K^{AD} sont de -18.6 ; -17.8 ; -16.6 et -16.7 KJ.mole⁻¹ pour les complexes des ligands L_1 à L_4 respectivement. La comparaison de ces valeurs permet d'établir, pour les réactions de formation des quatre complexes, l'ordre de spontanéité décroissant suivant :



- Les études cinétiques des réactions de complexation des ligands L_2 , L_3 et L_4 , réalisées à 28°C dans le méthanol, ont permis d'établir les valeurs des constantes de vitesse des réactions de complexation directes, k_1 et inverses, k_{-1} .

La comparaison des valeurs de k_1 permet d'établir pour les vitesses de formation des quatre complexes, l'ordre décroissant suivant :



L'ensemble des études réalisées en solution, constituant un apport original en la matière, ont enfin donné lieu à une publication internationale.

Les différents ligands organiques synthétisés ont par ailleurs été utilisés dans des opérations d'extraction par point de trouble, du cuivre(II) en milieu sulfate, en présence des tensioactifs non-ioniques, *Triton X-100* et *Tergitol 15-S-7*. Une telle étude a eu pour objectif,

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

l'exploration de leurs propriétés extractantes en solution, dans divers milieux micellaires à deux phases aqueuses. Ce genre de systèmes présente en effet, le précieux avantage d'éviter l'utilisation des solvants organiques, souvent nocifs et onéreux, et de travailler en milieu purement aqueux.

Les opérations d'extraction réalisées avec les différents ligands, en faisant varier différents paramètres tels, le *pH* du milieu aqueux, les concentrations en extractant et en agent tensioactif, etc... ont permis d'établir les points forts suivants :

- La stœchiométrie des complexes extraits dans le coacervat a été établie par utilisation de la méthode des rapports molaires, dite aussi méthode de *Yoe-Jones*. La stœchiométrie de type *ML* établie pour les trois ligands polydentés utilisés en présence des deux tensioactifs, *Triton X-100* et *Tergitol 15-S-7* confirme d'une part la formation de complexes soluble neutres et indique d'autre part la participation d'une seule molécule de ligand dans la sphère de coordination du cuivre(II).
- L'ensemble des systèmes extractants explorés à base de *Triton X-100* et de *Tergitol 15-S-7* se sont avérés extraire la totalité du cuivre(II) en milieu sulfate, à des *pH* optimums basiques. Ces efficacités s'avèrent analogues, voire supérieures à celles de bien d'autres systèmes usuels décrits dans la littérature.
- Quelle que soit la nature du surfactant utilisé, les systèmes $L_1 / \text{Triton X-100}$ et $L_1 / \text{Tergitol 15-S-7}$ s'avèrent être les plus performants, compte tenu de leurs températures de séparations les plus basses et qui conduisent aux facteurs de concentration les plus élevés et aux fractions volumiques les plus faibles.
- Les systèmes $L_3 / \text{Tergitol 15-S-7}$ et $L_4 / \text{Tergitol 15-S-7}$ révèlent quant à eux, une température de séparation de 50°C, égale ou inférieure à celles décrites pour de différents systèmes analogues.
- L'extraction appréciable observée à température ambiante ($T_s = 26^\circ\text{C}$) avec les ligands L_3 et L_4 en présence de *Tergitol 15-S-7* semble toutefois générer de plus faibles facteurs de concentrations et des fractions volumiques plus élevées. Ceci défavoriserait ces deux systèmes pour une application éventuelle à l'échelle industrielle, au dépend de leurs analogues $L_1 / \text{Tergitol 15-S-7}$ et $L_1 / \text{Triton X-100}$.
- Le facteur de concentration observé avec nos deux systèmes $L_1 / \text{Tergitol 15-S-7}$ et $L_4 / \text{Tergitol 15-S-7}$ ($F_c = 20$), à des températures de séparation de 45 et 50°C respectivement, s'avère inférieur à ceux décrits pour des systèmes tels *MPKO / Triton X-114*, *PTSC / Triton X-114* et *Isoleucine / Triton X-100*, mais bien supérieur à ceux

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

d'autres systèmes usuels dont, *Thiamine / Triton X-114*, *PAN / Triton X-114*, *Me-BDBD / Triton X-114* ou bases de *Schiff* bidentées / *Lutensol A7N*. La même observation pourrait être faite à propos du système $L_1 / Triton X-100$, dont le facteur de concentration appréciable de 16.67 s'avère supérieur à ceux de bien d'autres systèmes usuels.

- L'analyse des différents résultats obtenus nous a enfin permis d'établir pour chaque extractant, les valeurs des paramètres assurant le meilleur compromis : *Concentration en surfactant minimale - meilleur efficacité d'extraction - fraction volumique du coacervat minimale - facteur de concentration maximal*, pour une éventuelle future application à l'échelle industrielle.
- Il ressort de toutes ces études que $L_1 / Tergitol 15-S-7$ et $L_4 / Tergitol 15-S-7$ constituent les systèmes les plus intéressants et les plus indiqués pour une éventuelle application à l'échelle industrielle. Ceci se justifie par leurs meilleures performances, leur meilleure biodégradabilité et la biocompatibilité de leur surfactant non-ionique.

Au terme de ce travail et à la lumière des résultats établis, un certain nombre de perspectives peut être dégagé pour l'avenir dont :

- Les structures des différents complexes isolés à l'état solide peuvent être confirmées par utilisation d'autres techniques d'analyse appropriées telles, la susceptibilité magnétique, la *RPE*, etc...
- La coordination d'autres métaux par nos différents ligands organiques pourrait être envisagée tels, les lanthanides et autres métaux lourds.
- L'élaboration d'autres agents extractants de type bases de *Schiff* pourrait être envisagée et dont les structures plus appropriées pourraient améliorer leur solubilité dans les tensioactifs utilisés et éviteraient par conséquent l'ajout d'un solvant organique.
- L'extraction par coacervat pourrait être généralisée à d'autres cations métalliques tels, les métaux de transition (Ni(II), Cr(III), Fe(III),...), les lanthanides, etc....
- Des extractions sélectives de mélanges de plusieurs cations métalliques pourraient être réalisées et les paramètres d'extraction optimisés.
- L'utilisation du *Tergitol 15-S-7*, doté d'un point de trouble relativement bas (37°C, pour des solutions de 1% massique), biodégradable et respectueux de l'environnement pourrait enfin être généralisée à l'ensemble des opérations d'extraction à venir.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Nous soulignons enfin que le présent travail, dans ses deux parties, a fait l'objet de 05 publications dans des revues de renommée internationale :

1. T. BENABDALLAH, A.H. AL TAIAR and **H. REFFAS**, « *Spectrophotometric studies of the behavior of multidentate Schiff base ligands with copper (II) in methanol solution* » *S. Afr. J. Chem.*, **57**, 28-31 (2004).
2. **H. REFFAS**, T. BENABDALLAH, A.H. AL TAIAR and M. HADJ YUCEF, « *Spectrophotometric studies of the formation of charge transfer complex of iron(III) with N,N'-bis(2- pyridylmethylidene)-1,2-diiminoethane di-Schiff base ligand in methanol* » *Phys. Chem. Liq.*, **45** (6),641-648 (2007).
3. **H. REFFAS**, T. BENABDALLAH, M. HADJ YUCEF and H. ILIKTI, « *Extraction of copper(II) from sulphate aqueous medium with N,N'-bis(2-hydroxy-1-naphthalideneaminoethyl)amine polydentate Schiff base in aqueous two-phase micellar of non-ionic surfactant* » *Tenside Surf. Det.*, **46** (6), 361-367 (2009).
4. **H. REFFAS**, T. BENABDALLAH, M. HADJ YUCEF and H. ILIKTI, « *Study on the cloud point extraction of copper(II) from an aqueous sulphate medium with N,N'-bis(salicylideneaminoethyl)amine polydentate Schiff base into an nonionic surfactant phase* » *J. Chem. Eng. Data.*, **55**, 912-918 (2010).
5. **H. REFFAS**, T. BENABDALLAH, M. HADJ YUCEF and H. ILIKTI, « *Removal of Copper(II) from Concentrated Sulphate Medium by Cloud Point Extraction Using N, N'-Bis(salicylaldehyde)ethylenediimine Di-Schiff Base Chelating Ligand* » *J. Surf. Deter.*, **17**, 27-35 (2014).

Résumé

Ce travail porte sur l'élaboration de quatre bases de Schiff polydentées à savoir, la N,N'-bis(salicylidèneamino)éthane, la N,N'-bis(2-pyridylméthylidèneamino)éthane, la N,N'-bis(salicylidèneaminoéthyl)amine et la N,N'-bis(2-hydroxy-1-naphthalidèneaminoéthyl)amine. La synthèse et la caractérisation de ces ligands ont été suivies par l'élaboration de leurs complexes métalliques avec les chlorures de nickel(II), de cuivre(II) et de fer(III), en solution et à l'état solide. Le mode de coordination de l'ensemble des complexes élaborés a été discuté, à la lumière des résultats analytiques obtenus (analyse élémentaire, l'ATG et les spectroscopies infrarouge et électronique) et de ceux de la littérature qui s'y rapporte.

Le comportement en solution dans le méthanol, à 28°C, des complexes de cuivre(II) a été suivi par spectroscopie électronique. L'utilisation de l'équation de Benesi-Hildebrand a permis de leur établir un certain nombre de grandeurs physiques les caractérisant telles, K^{AD} , ϵ^{AD} , ΔG , E et I^D . L'étude cinétique de leur formation a permis par ailleurs d'évaluer l'ordre des réactions de complexation directe et inverse ainsi que les constantes de vitesse.

Les différents ligands organiques synthétisés ont par ailleurs été utilisés dans des opérations d'extraction par point de trouble (dite par coacervat), du cuivre(II) en milieu sulfate, en présence des tensioactifs non-ioniques, Triton X-100 et Tergitol 15-S-7. Une telle étude a eu pour objectif l'exploration de leurs propriétés extractantes en solution, dans divers milieux micellaires à deux phases aqueuses. Différents paramètres régissant l'extraction ont ainsi été optimisés tels, les températures de séparation, le pH d'extraction et les concentrations en ligands et en tensioactifs.

Les stœchiométries des différentes espèces métalliques extraites ont enfin été établies par utilisation de la méthode des rapports molaires, dite méthode de Yoe-Jones. L'analyse des résultats obtenus a permis d'établir pour chaque extractant, les meilleures conditions expérimentales à adopter, lors d'une éventuelle application à l'échelle industrielle.

Mots Clés : Bases de Schiff ; Complexes métalliques ; Métaux de transition ; Equation de Benesi-Hildebrand ; méthode de Yoe-Jones ; Triton X-100 ; Tergitol 15-S-7 ; Extraction par point de trouble.

Abstract

This work concerns the elaboration of four polydentate Schiff bases namely, N, N'-bis (salicylidèneamino) ethane, N, N'-bis (2-pyridylméthylidèneamino) ethane, N, N'-bis (salicylidèneaminoéthyl) amine and N, N'-bis (2-hydroxy-1-naphthalidèneaminoethyl) amine. The synthesis and characterization of these ligands were followed by the preparation of their metal complexes with the nickel (II), copper (II) and iron (III) chlorides, in solution and in solid state. The coordination mode of the all elaborated complexes was discussed in the light of the obtained analytical results (elemental analysis, ATG and infrared and electronic spectroscopies) and those of the relevant literature.

The solution behavior of the copper(II) complexes was investigated in methanol at 28 ° C by electron spectroscopy. The utilization of the Benesi-Hildebrand equation allowed establishing some of their characterizing physical parameters such as K^{AD} , ϵ^{AD} , ΔG , E and I^D . The kinetic study of their formation allowed also evaluating the forward and reverse order of the complexation reactions and the rate constants.

On the other hand, the different synthesized organic ligands have also been used in cloud point extraction of copper (II) from sulphate medium, in the presence of nonionic surfactants, Triton X-100 and Tergitol 15 -S-7. This study was aimed to explore their extracting properties in various micellar aqueous two-phase systems. Various parameters governing the extraction have been optimized such as the separation temperatures, the pH and the concentrations of ligands and surfactants.

The stoichiometries of the different extracted metal species were finally determined by using the molar ratios method (called also Yoe-Jones method). The analysis of the obtained results allowed establishing for each extractant, the best experimental conditions to be adopted for possible application at industrial scale.

Keywords: Schiff bases ; Metal complexes ; Transition metals ; Benesi-Hildebrand equation ; Yoe-Jones method ; Triton X-100 ; Tergitol 15-S-7 ; Cloud point extraction.