



PUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie de l'environnement

Par :

Melle Bouchenak khelladi djazila

Mme Hadj slimane hidayet

Sur le thème

Elimination des métaux lourds par un ligand base de schiff en vue de dépollution de l'eau

Soutenu publiquement le 5 juin 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme BELFILALI Imane	MCA	Université de Tlemcen	Encadrante
Mme BOUKLI- HACENE Leila	Professeur	Université de Tlemcen	Examinatrice

Année Universitaire : 2022 ~ 2023

Dédicace

Je dédie ce travail à la personne la plus chère à mes yeux ma maman chérie qui m'a toujours soutenu et je la remercie pour tous les sacrifices de tous genres qu'elle a fait pour mon présent et mon avenir afin de faire de moi ce que je suis.

- ***À mon cher Frère ABDERAHIM***
- ***À mes sœurs du cœur SOUMIA MESLEM, NARIMEN MESLEM NIHEL BENZERJEB.***
- ***À tous ceux qui me sont chers Je ne saurai oublier toutes personnes qui ont contribué de loin ou de prêt pour la réalisation de ce travail.***

BOUCHENAK KHELLADI DJAZILA

Dédicace

Je dédie ce travail à l'homme de ma vie mon exemple éternel mon soutien moral et source de joie et de bonheur, que DIEU te garde dans son vaste paradis à toi papa.

À la lumière de mes jours, la flamme de mon cœur ma maman que j'adore.

A mon mari ISMAT

A ma fille NOUHA qui est ma vie et ma raison de vivre.

A mes très chers frères IMAD ET ALAA

A mes collègues et mes amies

HADJ SLIMANE HIDAYET

REMERCIEMENTS

*Ce travail de master a été réalisé au Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) à l'université Abou bekr Belkaid Tlemcen, sous la direction de Madame **BELFILALI Imane**, Professeure à l'Université AboubekrBelkaid de Tlemcen.*

Qu'elle trouve ici l'expression de nos gratitudee pour les conseils et les encouragements qu'elle nous a toujours prodigués et son aide précieuse pour la réalisation de ce travail.

*On remercie vivement Monsieur **BENGUELLA BELKACEM**, professeur à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il nous a fait en présidant le jury de ce travail.*

*On tient à exprimer nos vifs remerciements à Madame **BOUKLI HACENE LEILA**, Professeure à l'Université de Tlemcen pour l'acceptation d'être examinatrice de ce mémoire.*

*On tient à remercier aussi le technicien du LCIE Monsieur **BOUZIANI Mohammed** pour son aide au laboratoire.*

Table des Matières

<i>Dédicace</i>	i
<i>Dédicace</i>	ii
REMERCIEMENTS.....	iii
Table des Matières.....	iv
Liste des figures.....	vii
Liste des tableaux	viii
Liste des abréviations.....	ix
Introduction Générale.....	1
INTRODUCTION.....	1
Chapitre I.....	2
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	2
I. les bases de Schiff	3
I.1 Introduction	3
I.2 Définition	3
I.3 Synthèse	4
I.4. Classification des ligands bases de Schiff	4
<i>1.4.1 Base de Schiff monodentate</i>	5
<i>1.4.2 Base de Schiff bidentate</i>	5
<i>1.4.3 Base de Schiff tridentate</i>	6
<i>1.4.4 Base de Schiff tetradentate</i>	7
<i>1.4.5 Base de Schiff pentadentate</i>	8
<i>1.4.6 Base de Schiff hexadentate</i>	8
I.5 Les complexes métalliques dérivés des ligands bases de schiff.....	9
<i>1.5.1 Définition des complexes</i>	9
<i>1.5.2 Types des complexes</i>	9
I.6 Applications des bases de schiff	12
II. Métaux et environnement	13
II-1 Introduction.....	13
II.2 définition.....	13
<i>II.2.1 Métaux essentiels</i>	14
<i>II.2.2 Métaux toxiques (non essentiels)</i>	14

II.3. Effet sur la santé	14
II.4. Effet sur l'environnement.....	14
II.5. Normes.....	14
II.6 Le Cuivre	15
II.6.1 Définition.....	15
II.6.2 Toxicité.....	16
II.6.3 Impact sur l'environnement.....	16
II.7 Le cadmium.....	17
II.7.1 Définition.....	17
II.7.2 Toxicité.....	17
II.7.3 Impact sur l'environnement.....	18
II.8 Le plomb	18
II.8.1 Définition.....	18
II.8.2 Toxicité.....	19
II.8.3 Impact sur l'environnement.....	19
Chapitre II	20
Matériels et Méthodes.....	20
CHAPITRE II : Matériels et Méthodes	21
i. Synthèse du ligand L1	21
ii. Cinétique d'adsorption : Mode opératoire	21
iii. Caractérisation	22
1) Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN	22
2) Spectroscopie Infra-Rouge IR.....	22
3) Spectroscopie UV-Visible	23
4) Spectroscopie d'absorption atomique	24
Chapitre III	25
Résultats et Discussions	25
I. Le ligand L1.....	26
I.1 Isolation et caractérisation du ligand L1	26
I.2 Résultats des études spectrales du ligand L1.....	26
I.2.1 Analyse du spectre IR.....	26
I.2.2. Analyse du spectre RMN ¹ H.....	29
II. Etude cinétique.....	31
II.1 Effet du temps de contact	31

<i>II.2 Influence du pH</i>	33
<i>II.3 Influence de la température</i>	35
<i>II.4 Déterminations du type d'interaction métal – ligand : Paramètres thermodynamiques</i>	38
Conclusion	41
Conclusion	42
Liste des Références	44

Liste des figures

figure 1: Structure générale d'une base de Schiff	3
figure 2: Réaction générale de formation d'une base de Schiff	3
figure 3: Représentation de la base de schiff monodentate	5
figure 4: Représentation d'un complexe dérivé de la base de schiff bidentate	6
figure 5: Représentation des complexes dérivés des ligands base de schiff tridentates	7
figure 6: Représentation de la synthèse du ligand base de Schiff tétradentate	7
figure 7: Représentation de la structure du complexe de Fer(III) dérivé du ligand Base de Schiff pentadentate.....	8
figure 8: Représentation de la structure du complexe de Ru(III) dérivé du ligand Base de Schiff hexadentate.....	9
figure 9: Représentation du complexe mononucléaire de cuivre (II)	10
figure 10: Représentation du complexe binucléaire de zinc (II)	11
figure 11: Représentation ORTEP du complexe trinucléaire de zinc (II).....	11
figure 12: Représentation ORTEP du complexe tetranucléaire de cuivre (II)	12
figure 13: Structure du ligand L1	21
figure 14: Domaine de l'IR dans le spectre électromagnétique.....	23
figure 15: Spectre IR du ligand L1.....	28
figure 16: Spectre RMN du ligand L1.....	30
figure 17: Cinétique de la complexation du Cd (II) par le ligand L1	31
figure 18: Cinétique de la complexation du Cu (II) par le ligand L1	31
figure 19: Cinétique de la complexation du Zn (II) par le ligand L1	32
figure 20: Cinétiques de la complexation du cadmium, cuivre et zinc sur L1	32
figure 21: Effet du pH sur la cinétique de la complexation du Cd(II) par le ligand L1	33
figure 22: Effet du pH sur la cinétique de la complexation du Cu(II) par le ligand L1	34
figure 23: Effet du pH sur la cinétique de la complexation du Cu(II) par le ligand L1	34
figure 24: Effet du pH sur la cinétique de la complexation des métaux lourd par le ligand L1	35
figure 25: Effet de température sur la quantité complexée du cadmium à l'équilibre par le ligand L1.	36
figure 26: Effet de température sur la quantité complexée du cuivre à l'équilibre par le ligand L1.....	36
figure 27: Effet de température sur la quantité complexée du zinc à l'équilibre par le ligand L1	37
figure 28: Effet de température sur la quantité complexée des trois métaux à l'équilibre par le ligand L1	37
figure 29: Détermination des enthalpies et des entropies d'adsorption des métaux lourds par notre ligand L1	39

Liste des tableaux

Tableau 1: Normes de rejet d'effluent en Algérie	15
Tableau 2: Normes de rejets industriels de quelques pays industriels	15
Tableau 3: Caractéristiques physico-chimiques du cuivre	16
Tableau 4: Caractéristiques physico-chimiques du cadmium.....	17
Tableau 5: Caractéristiques physico-chimiques du plomb.....	19
Tableau 6: Propriétés physiques du ligand L1.....	26
Tableau 7: Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du ligand L1	27
Tableau 8: Données du spectre RMN ^1H pour le ligand L1	29
Tableau 9: Quantités complexées des métaux lourds à 20°, 40° et 60°C par le ligand L1	38
Tableau 10: Paramètres thermodynamiques de la complexation des métaux lourds par le ligand L1 ...	39

Liste des abréviations

DPPH : 2,2-diphényl 1-picrylhydrazyle

ETM: éléments traces métalliques

EtOH : Ethanol

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier

Ins : insoluble

IR : infrarouge

L1 : Ligand base de schiff

LCIE : Laboratoire de chimie inorganique et environnement

MeOH : Méthanol

MS : Spectroscopie de masse

ppm : Partie par million

QI : Quotient intellectuel

RMN : Résonance magnétique nucléaire

S : soluble

SAA : spectrométrie d'adsorption atomique

Sc : soluble à chaud

UV-Vis : UV visible

Introduction Générale

INTRODUCTION

L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, par exemple les industries situées à proximité du cours d'eau y ont rejeté leurs effluents. A ce phénomène, il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées. En effet dans le cas des métaux, comme pour d'autres composés, celle-ci favorise de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les introduire dans les chaînes alimentaires (poisson, algues, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de trace, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bio-accumulation dans les organismes.

Au cours de ces dernières années, plusieurs techniques de dépollution ont été développées pour réduire l'impact de ces métaux. Parmi ces méthodes : l'électrolyse, les procédés d'oxydations avancées, les séparations biologiques et la complexation qui présente une importance majeure pour la décontamination de l'eau des métaux lourds.

Ainsi, le but de notre travail est de la décontamination de l'eau par complexation des métaux lourds et ceci en utilisant un nouveau ligand base de schiff.

Dans ce mémoire, notre travail sera divisé en trois parties :

- La première partie fait l'objet d'une étude bibliographique sur les ligands de type base de schiff et leurs complexes et d'un résumé sur les métaux lourds et leurs impacts sur l'environnement.

- La deuxième partie est consacrée à la synthèse d'un nouveau ligand base de schiff, et sa caractérisation par différentes méthodes d'analyse.

- La troisième partie explore et développe l'étude cinétique de l'élimination du cadmium, du cuivre et du zinc des solutions aqueuses par l'intermédiaire de notre ligand synthétisé en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux : le temps de contact, le pH et la température.

Une conclusion générale clôture notre présent travail.

Chapitre I :
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

I. les bases de Schiff

I.1 Introduction

Les bases de Schiff (**Figure 1**) présentent un rôle important dans différents domaines de la chimie. En effet, des efforts considérables ont été déployés pour développer les méthodes de synthèse de ces composés, qui ont suscité, pendant très longtemps une attention très particulière chez beaucoup de chercheurs en se basant sur leur importance dans le domaine industriel, biologique, pharmaceutique ainsi que dans le domaine médical.

Par ailleurs, la complexation des ligands bases de Schiff avec les métaux de transition aboutit à des composés ayant des propriétés biologique : antioxydante, antifongique antibactérienne, antivirale et anticancéreuse [1, 2].

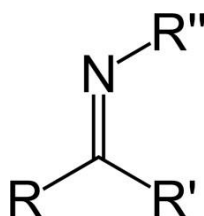


figure 1: Structure générale d'une base de Schiff

I.2 Définition

Les bases de Schiff portent réellement le nom de leur inventeur Hugo Schiff (1834-1915) qui fut le premier chimiste à synthétiser ce type de composés en 1864 [3].

Une base de Schiff est définie comme étant tout produit comportant une fonction imine dont l'un des constituants sur le carbone ou sur l'azote, est un groupement aromatique. Ce produit résulte de la réaction entre un azote nucléophile provenant d'une amine primaire et un composé carbonylé, suivie de l'élimination d'une molécule d'eau [4].

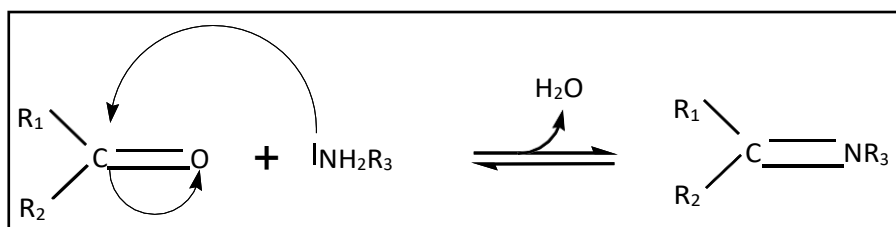


figure 2: Réaction générale de formation d'une base de Schiff

I.3 Synthèse

La base de Schiff est formée par une réaction de condensation d'un aldéhyde ou d'une cétone sur l'amine primaire qu'elle soit aliphatique ou aromatique comme cela est illustré par la figure 2.

Les bases de Schiff contenant des groupes aryle comme substituants sont considérées comme les plus stables [5]. Compte tenu la plus grande délocalisation des électrons à la surface de la molécule. Ces dérivés se synthétisent selon des procédures très simples avec de bons rendements [6].

A noter que les bases de Schiff produites par la condensation d'aldéhydes aliphatiques sont relativement instables et sujettes à la polymérisation [7]. La formation des bases de Schiff à partir d'un aldéhyde ou une cétone est une réaction réversible, généralement catalysée par un acide ou une base ou par chauffage. En général, la réversibilité de cette réaction nécessite habituellement l'élimination de l'eau du milieu réactionnel en utilisant un alcool pour déplacer l'équilibre vers la droite ou vers la formation de la base de Schiff. Ceci peut être réalisé en utilisant un montage appelé "Dean-stark" [8].

Dans les réactions de condensation, les aldéhydes réagissent plus vite que les cétones. Ce qui provoque la formation d'une base de Schiff résultante de l'aldéhyde présente moins de gênes stériques que celle d'une cétone [9]. De plus, la densité électronique sur l'atome de carbone du groupement carbonyle est plus faible dans le cas de la cétone que dans le cas de l'aldéhyde, de sorte que l'efficacité d'attaque nucléophile de l'amine est ainsi régulée [10].

Généralement les bases de Schiff sont des solides qui précipitent lors de leur formation dans le milieu réactionnel, facilitant leur éventuelle séparation qui peut être facilement réalisée par filtration [11].

I.4. Classification des ligands bases de Schiff

Les ligands bases de Schiff ont une grande aptitude à former des liaisons de coordination avec les métaux de transition selon les conditions de réactions utilisées. Au cours des deux dernières décennies, Plusieurs travaux de recherches ont été rapportés dans la littérature. En effet plusieurs expériences sont focalisées essentiellement sur la complexation des ligands bases de Schiff avec les métaux de transition [12-17]. Dans l'ensemble ou pour la grande majorité de ces ligands. Leurs molécules organiques possèdent des atomes donneurs d'électrons au sens de Lewis.

Sur la base du nombre de sites de coordination, ligands et bases de Schiff, ils peuvent être classés selon plusieurs types de structures :

1.4.1 Base de Schiff monodentate

C'est un ligand qui peut former une seule liaison de coordination avec l'atome central.

A titre d'exemple Bushra Naureen et coll. [18] ont synthétisé deux nouveaux ligands de base de Schiff qui ont subi une complexation avec le fer (III) et le zinc (II). Ces ligands et leurs complexes métalliques ont été caractérisés par des techniques de caractérisation spectrale, notamment la spectroscopie (UV-Vis), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) et la spectrométrie de masse (MS). Des activités pharmacologiques comprenant des dosages antibactériens, antifongiques, antioxydants et antitumoraux ont été réalisées. Tous les composés ont montré des activités antibactériennes et antifongiques, mais les complexes métalliques ont montré de meilleures activités par rapport aux ligands d'origine, en particulier tous les complexes de zinc (II). Par contre les ligands libres ont illustré un meilleur comportement antioxydant et une meilleure activité anti-tumorale par rapport aux complexes métalliques. Les résultats obtenus suggèrent que les bases de schiff et leurs complexes métalliques ont le potentiel d'être explorés en tant qu'agents pharmaceutiques actifs.

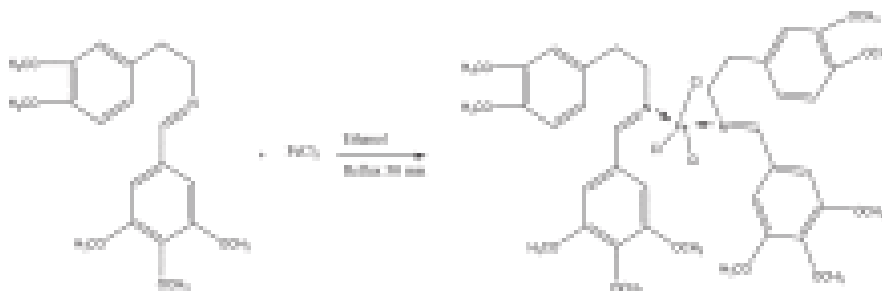


figure 3: Représentation de la base de schiff monodentate

1.4.2 Base de Schiff bidentate

C'est un ligand qui peut former deux liaisons de coordination avec l'atome central.

Il est important de présenter les travaux effectués par Manju Yadav et coll. [19] qui ont réussi à préparer une série de complexes de coordination de métaux Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) dérivés de quatre nouveaux ligands base de Schiff (**Figure 4**). Les composés synthétisés ont été criblés pour leurs activités antimicrobiennes in vitro contre plusieurs bactéries. Malheureusement ils ont découvert que les chélates métalliques étaient plus nocifs

que leurs bases de Schiff parentales. De plus les composés ont également été évalués pour leur activité antioxydante et ont constaté que les complexes sont plus puissants et présentent une excellente efficacité pour décolorer la solution de couleur violette DPPH que leurs ligands libres.

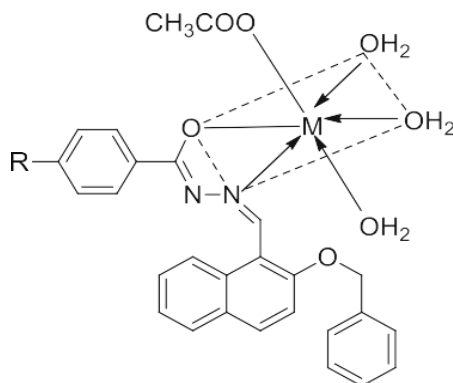


figure 4: Représentation d'un complexe dérivé de la base de schiff bidentate

1.4.3 Base de Schiff tridentate

C'est un ligand qui peut former trois liaisons de coordination avec le cation métallique.

Parmi les défis actuels de la chimie médicinale, le développement de nouveaux et meilleurs agents thérapeutiques efficaces contre les maladies infectieuses produites par les bactéries, les champignons, les virus et les parasites se démarque. La chimiothérapie étant l'une des principales stratégies contre ces maladies axées sur l'administration de médicaments organiques et inorganiques, cette dernière repose généralement sur l'effet synergique produit par la formation de complexes métalliques avec des bases de schiff.

Cependant, malgré la grande variété de complexes métalliques trouvés dans la littérature utilisant ce type de ligands, seule une poignée d'entre eux incluent sur leurs structures des ligands tridentés. Par conséquent, Alberto Aragón-Muriel et coll. [20] ont synthétisé des nouveaux complexes dérivés des ligands base de Schiff tridentates (**Figure 5**). Ces composés, ont été identifiés à l'aide des méthodes physico chimiques d'analyse: IR, UV-Vis, ^1H RMN, la DSC, l'analyse élémentaire, les rayons X et la voltamétrie cyclique en milieu organique (DMF-Bu₄NPF₆ 0.1 M) sur électrode de platine.

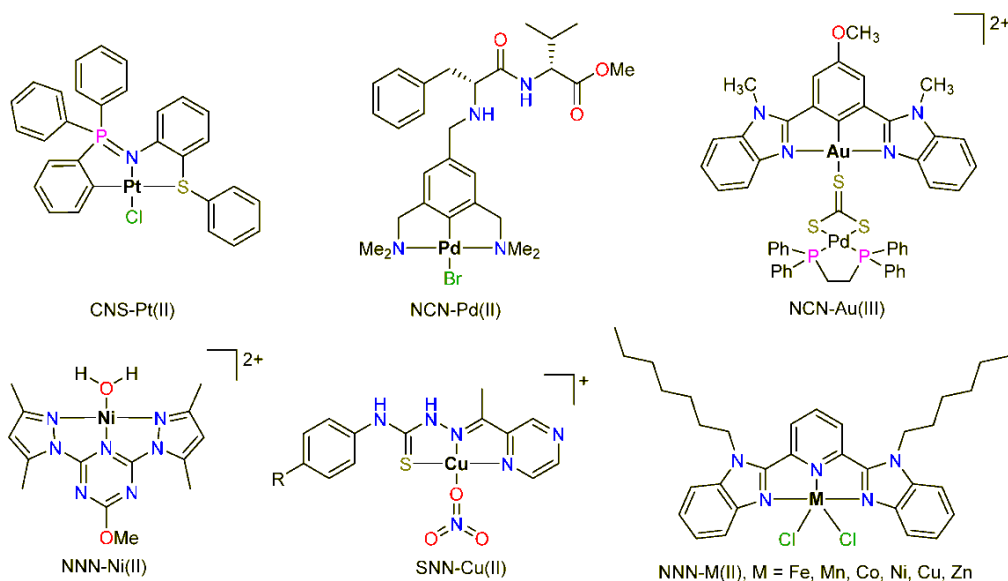


figure 5: Représentation des complexes dérivés des ligands base de schiff tridentates

1.4.4 Base de Schiff tétradentate

Fikre Elemo et coll. [21] ont préparé trois complexes isostructuraux de fer(III), de manganèse(III) et de chrome, avec un ligand base de Schiff tétradentate. Ce ligand a été préparé à partir de la condensation d'o-phénylènediamine et d'o-vanilline (**Figure 6**). Par la suite tous les composés synthétisés ont été caractérisés par des méthodes spectroscopiques et par diffraction des rayons X. La susceptibilité magnétique en fonction de la température a été mesurée dans un magnétomètre à calmar. Les trois complexes présentent un comportement antiferromagnétique dans la plage de la température étudiée.

Cette étude vise et renforce l'intérêt générale pour concentrer davantage sur les complexes dérivés de base de Schiff tétradentates coordonnés avec les métaux de transition de première rangée, ce qui sera plus intéressant du point de vue de l'application.

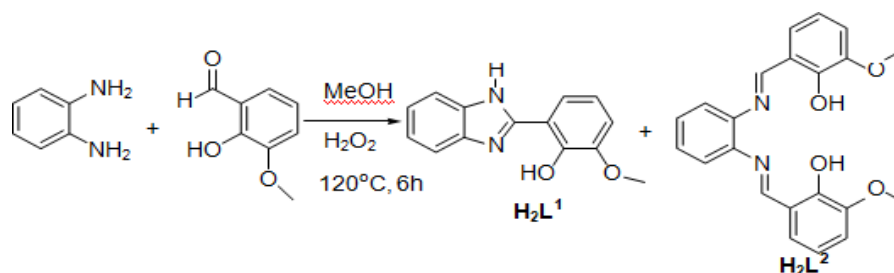


figure 6: Représentation de la synthèse du ligand base de Schiff tétradentate

1.4.5 Base de Schiff pentadentate

On peut citer le travail de Zhijie Xu et coll. [22] qui ont synthétisé et caractérisé une série des complexes dérivés des ligands Base de Schiff pentadentates (**Figure 7**). L'étude expérimentale et la simulation théorique des propriétés magnétiques a découvert le couplage ferromagnétique entre les ions métalliques pontés par le groupe cyanure dans tous la majorité des complexes synthétisés. De plus l'état de spin toujours élevé surtout pour l'ion Fe(III).

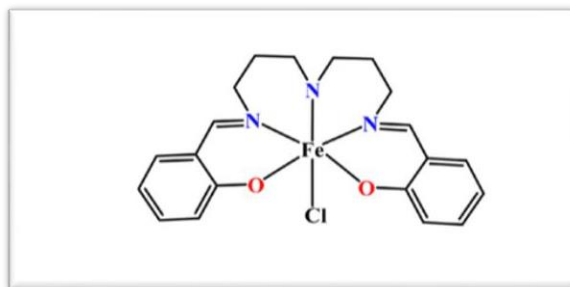


figure 7: Représentation de la structure du complexe de Fer(III) dérivé du ligand Base de Schiff pentadentate

1.4.6 Base de Schiff hexadentate

Dans le contexte développer de nouveaux matériaux émergents avec un potentiel d'applications en tant que composés biologiquement actifs. Deepa Obero et coll. [23] ont synthétisé un nouveau polymère hybride dérivé d'une base de Schiff hexadentate développé avec un ion métallique Ru(II) (**Figure 8**). L'objectif principal de cette étude était de comprendre l'effet de la modification de l'ion métallique central sur l'énergie de stabilisation du champ de ligand. En outre, ils ont étudié l'application dans les dispositifs de mémoire non volatile. Une caractérisation complète du polymère hybride nouvellement synthétisé a été réalisée pour établir sa structure ainsi que l'état d'oxydation de l'ion métallique central. Une étude comparative du cas présent et du polymère Fe(II) précédemment rapporté fournit un aperçu clair de l'effet de l'incorporation d'un ion métallique de plus grande taille dans la chaîne polymère. Les propriétés de mémoire non volatile du polymère ont montré un comportement rare de résistance différentielle négative (NDR) ainsi que l'état de faible résistance (LRS) comme état d'origine. Une rétention de charge remarquable et un test d'endurance ont été également démontrés.

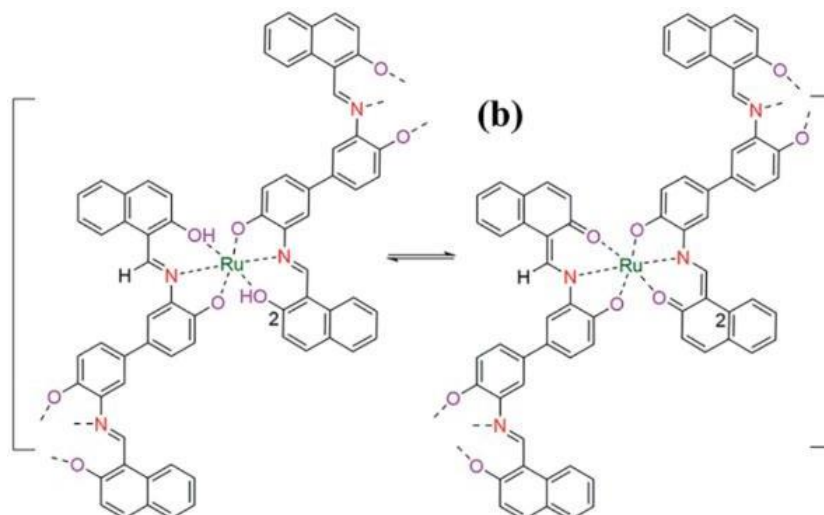


figure 8: Représentation de la structure du complexe de Ru(III) dérivé du ligand Base de Schiff hexadentate

I.5 Les complexes métalliques dérivés des ligands bases de schiff

I.5.1 Définition des complexes

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un ou de plusieurs entités indépendantes (soient ions ou molécules). Il s'agit souvent d'un cation métallique entouré de plusieurs ligands qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le cation.

Au cours des dernières années, il y a eu un intérêt considérable représenté dans les complexes contenant des bases de schiff. Entre autres, les bases de schiff sont synthétisées de manière simple à partir de réactions de condensation en une étape, convenant ainsi à des modifications structurales faciles, ayant le groupe imine comme point de coordination trouvé dans la plupart de leurs complexes métalliques et favorisant la chélation lorsque d'autres atomes donneurs sont trois, quatre ou cinq liaisons séparées.

I.5.2 Types des complexes

Les complexes sont classés en basant sur le nombre d'ions centraux (cations métalliques) qu'ils comportent.

A) Complexe mononucléaire

Complexe ne contenant qu'un seul ion métallique dans sa molécule. Dans le domaine pharmaceutique, on ne rencontre pratiquement que ce type. Exception très connue de quelques complexes binucléaires.

Mithun Kumar Ghosh et coll. [24] ont synthétisé et caractérisé par des méthodes spectroscopiques et par cristallographie aux rayons X deux nouveaux complexes de cuivre (II) et de Fer (III) dérivés d'un ligand base de schiff (**Figure 9**). Le test photocatalytique a été réalisé en présence de lumière solaire de bleu de méthylène (MB). Un résultat intéressant a été obtenu : le complexe du cuivre (II) a une capacité de dégradation contre le MB. Alors que le complexe de fer (III) a des propriétés de détection de H_2O_2 . Les deux complexes ont été liés à l'ADN de veau-thymus par mode de liaison par intercalation.

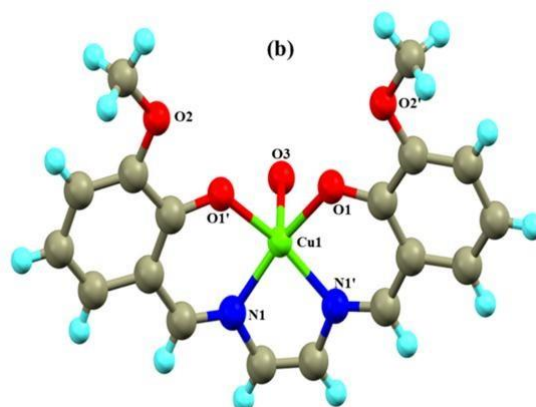


figure 9: Représentation du complexe mononucléaire de cuivre (II)

b) Complexe polynucléaire

Complexe possédant plusieurs atomes de métal dans sa molécule.

❖ Complexes binucléaires

Il est important de présenter les travaux effectués par Venkittapuram Palaniswamy Radha et coll. [25] qui ont préparé une série de complexes binucléaires Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) avec un nouveau ligand base de Schiff bidenté (**Figure 10**). Les composés préparés ont été caractérisés par analyse élémentaire, mesures de susceptibilité magnétique, conductivité molaire, FT-IR, UV-vis, RMN 1H , RMN ^{13}C et spectres de masse et analyse thermique (TGA/DTG). Le ligand synthétisé et ses complexes métalliques ont été criblés contre deux espèces bactériennes et fongiques gram-positives, gram-négatives. Les résultats ont révélé que les complexes métalliques présentaient une activité antimicrobienne supérieure à celle du ligand libre. L'activité antioxydante du ligand synthétisé et de leurs complexes métalliques a été réalisée par la méthode DPPH.

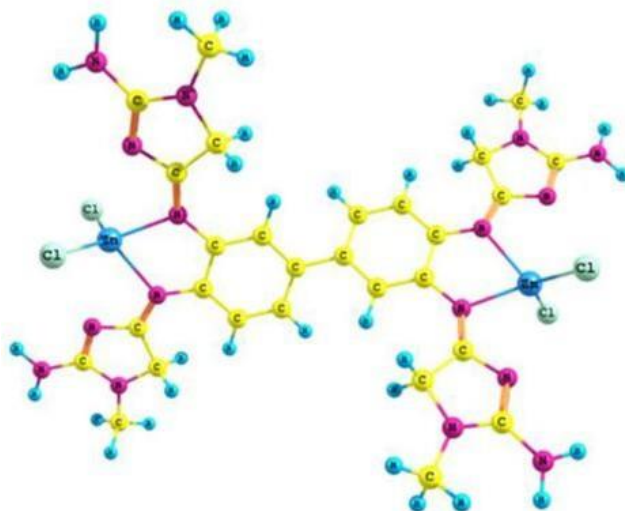


figure 10: Représentation du complexe binucléaire de zinc (II)

❖ *Complexes trinucéaires*

En ce qui concerne les complexes trinucéaires Abani Sarkar et coll. [26] ont réussi à décrire l'application de deux complexes fluorescents de zinc (II) et de cadmium (II) pour la détection des ions Hg(II) par une approche chimiosimétrique. Les études de diffraction des rayons X sur monocristal a dévoilé le squelette trinucéaire des deux complexes 1 et 2 (**Figure 11**). Les deux complexes se sont révélés hautement fluorescents par nature. En présence d'ions Hg²⁺, les complexes 1 et 2 étaient transformés en complexe intermédiaire mercurique mononucléaire (3) et enfin en complexe mercurique trinucéaire (4) par hydrolyse. Ils ont réussi à piéger et à caractériser le complexe intermédiaire 3.

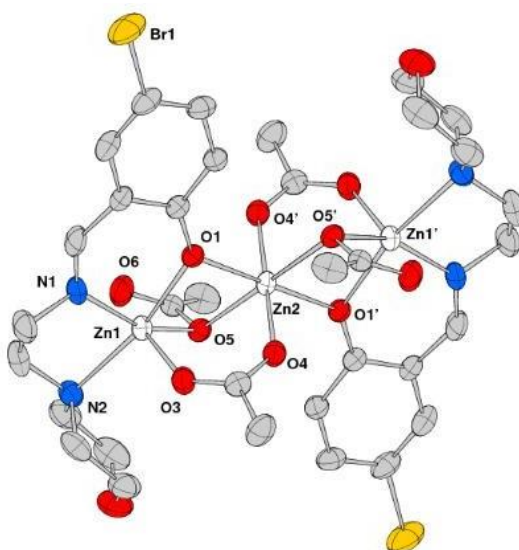


figure 11: Représentation ORTEP du complexe trinucéaire de zinc (II)

❖ Complexes tetranucléaires

Karla-Alejandra et coll. [27] ont préparé deux nouveaux complexes de cuivre (II) dérivés des bases de Schiff. La diffraction des rayons X sur monocristal a permis d'établir la structure des deux complexes à l'état solide. Le premier complexe de cuivre(II) dérivé de la 2'-hydroxy-5'-nitroacétophénone présentait une structure hydratée mononucléaire, dans laquelle la base de Schiff agissait comme un ligand tridenté. Tant dit le deuxième complexe de cuivre(II) synthétisé à partir de 2'-hydroxy-5'-méthylacétophénone a montré une structure métallocyclique anhydre tétranucléaire moins courante, dans laquelle la base de Schiff agissait comme un ligand tétradenté (**Figure 12**). Dans les deux composés, le cuivre (II) avait une géométrie plane carrée tétracoordonnée. Tous les résultats spectroscopiques électroniques et paramagnétiques, ainsi que de l'analyse thermique, étaient cohérents avec les structures cristallines.

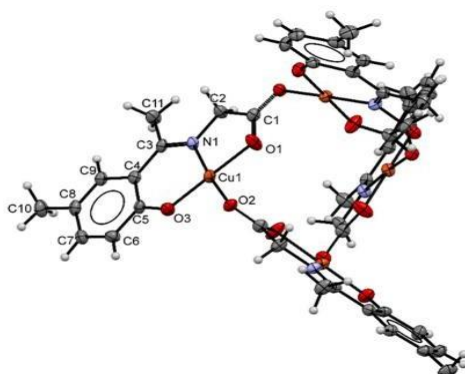


figure 12: Représentation ORTEP du complexe tétranucléaire de cuivre (II)

I.6 Applications des bases de schiff

La chimie bioinorganique est l'un des domaines les plus critiques de la chimie médicinale moderne. En plus de son ampleur et de sa complexité, il occupe un espace de recherche vital dans la communauté scientifique. Les nombreux rapports dans ce domaine témoignent de son importance. Les bases de Schiff sont une classe prometteuse de composés bioactifs qui, en plus d'être des molécules aux applications très diverses, sont faciles à obtenir et permettent de moduler leur architecture moléculaire, révélant de nouveaux potentiels et de meilleurs agents thérapeutiques [20, 28, 29].

Les bases de Schiff représentent un échafaudage de ligand idéal car elles ont démontré un large spectre d'activités antitumorales [30], antivirales [31, 32], antimicrobiennes [33, 34] et anti-inflammatoires [35, 36].

Les bases de schiff et leurs complexes trouvent aussi des applications dans le domaine de la chimie analytique et plus précisément, leur action inhibitrice sur les métaux dans des milieux corrosifs [37, 38].

II. Métaux et environnement

II-1 Introduction

Les métaux lourds ou éléments traces métalliques (ETM) sont présents naturellement, mais en très petites quantités dans le sol, l'eau et l'air. D'autre part, certaines activités humaines, telles que la combustion du charbon, du pétrole, des déchets et certains procédés industriels, émettent de grandes quantités de carbone dans l'environnement.

La contamination par les métaux pose un problème particulier car les métaux ne sont pas biodégradables. Aussi, le long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes. En tant que tels, ils peuvent être trouvés à des niveaux très élevés dans certaines espèces qui sont consommées par les humains, comme les poissons. Cette « bioaccumulation » explique leur très forte toxicité.

II.2 définition

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie, l'orfèvrerie....

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 grammes par cm³. Quarante et un métaux correspondent à cette définition générale auxquels il faut ajouter cinq métalloïdes [39].

L'appellation métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement lourds comme : le zinc, tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux comme : l'arsenic. Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds, l'appellation « éléments en traces métalliques » -ETM- ou par extension « éléments traces » [40].

Du point de vue scientifique, on distingue deux types de métaux, selon leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

II.2.1 Métaux essentiels

Éléments traces essentiels à de nombreux processus cellulaires et présents en très petites quantités dans les tissus vivants. Certains deviennent toxiques lorsque les concentrations dépassent un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), du zinc (Zn) et du fer (Fe).

II.2.2 Métaux toxiques (non essentiels)

Possèdent des propriétés nocives pour l'environnement et ont des effets toxiques sur les organismes, même à de faibles concentrations. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg) et du cadmium (Cd).

II.3. Effet sur la santé

Les métaux lourds s'accumulent dans certains organes comme le foie, les os, et les reins et le cerveau. Une exposition à forte dose de ces substances nuisibles peut même être impliquée dans des pathologies sévères telles que la sclérose en plaque, les maladies neurodégénératives, l'insuffisance rénale, le diabète, les troubles psychologiques et neurologiques [41].

De plus, la cellule est la plus petite unité biologique de base, et les métaux lourds peuvent provoquer sa dégénérescence. Quelques métaux sont même cancérogènes, de sorte que l'unité de base de la vie peut être endommagée [42].

II.4. Effet sur l'environnement

Les métaux lourds affectent négativement tous les compartiments de l'environnement. Un écosystème est constitué de deux secteurs étroitement imbriqués qui déterminent sa structure, sa fonction et son développement. Nous assistons impuissants à la progression de la mondialisation des enjeux environnementaux. Malgré les avantages qu'ils nous apportent, la production agricole moderne, l'industrie propre et les développements biotechnologiques ont augmenté la concentration des polluants élémentaires dans l'environnement. Cependant, la pollution est répandue dans de grandes parties du monde [42].

II.5. Normes

La surveillance de la qualité de l'eau impose des problèmes de plus en plus difficiles à résoudre parce-que l'augmentation de la quantité de l'eau utilisée en économie a déterminé l'augmentation du volume de l'eau usée restitué aux ressources naturelles, en provoquant la détérioration de sa qualité.

Pour l'Algérie, le décret exécutif n° 06-141 du 19 avril a pour objet de définir les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels (Tableau 1).

Tableau 1: Normes de rejet d'effluent en Algérie

Métal	Cd	Cu	Pb	Al	Zn	Hg	Fe	Ni	Cr
Concentration (mg/L)	0.07	0.1	0.5	5	2	0.01	5	0.1	0.1

Pour quelques pays industriels, les normes adoptées sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 2: Normes de rejets industriels de quelques pays industriels

Métal	Fe	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Al	Sr	Cr	Hg
Pays										
France	5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.5	5	2	0.5	0.005
Belgique	2	2	3	5	1	1	2	--	2	0.1
Allemagne	3	0.5	0.5	1	0.2	0.5	3	1	0.5	--
Suisse	1	1	2	2	1	1	10	--	2	0.1

II.6 Le Cuivre

II.6.1 Définition

Le cuivre est un métal de couleur rouge dorée et de symbole **Cu**. C'est un très bon conducteur de l'électricité, comme l'argent et l'or, qui lui sont très proches. Il est très utilisé dans la construction pour sa résistance à la corrosion.

Le mot cuivre vient du mot latin cuprum, lui-même dérivé de Cyprus (Chypre), qui possédait des mines de ce métal exploitées par les Romains.

Le cuivre est un des rares métaux qui existent à l'état natif, ce qui en a fait l'un des premiers métaux utilisés par les humains. Il apparaît cependant majoritairement dans des minéraux, en particulier sous forme de sulfure, du fait de son caractère chalcophile.

Les propriétés chimiques du cuivre sont données dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3: Caractéristiques physico-chimiques du cuivre

Masse atomique	63.546 g/mol
Masse volumique	8.9 g/cm ³ à 20° C
Température de fusion	1083° C
Température d'ébullition	2595° C
Numéro atomique	29
Minerai d'origine	Natif , oxydés ou sulfurés

II.6.2 Toxicité

Le cuivre est un des composants de nombreuses protéines de l'organisme; la quasi-totalité du cuivre de l'organisme est fixée à des protéines. Les ions cuivre non liés (libres) sont toxiques. L'intoxication par le cuivre peut être acquise ou héréditaire comme dans la Maladie de Wilson [43].

L'intoxication acquise par le cuivre peut être due à l'ingestion ou à l'absorption de cuivre en quantité excessive, par l'ingestion de nourriture ou de boissons acides qui ont été en contact prolongé avec un récipient en cuivre. Une gastro-entérite autolimitée associée à des nausées, à des vomissements et à une diarrhée [44].

II.6.3 Impact sur l'environnement

L'impact environnemental du cuivre touche de nombreux domaines de la nature. De nombreux organismes ont développé des moyens physiologiques ou métaboliques pour réguler, excréter et/ou détoxifier les quantités excessives de cuivre interne et d'autres éléments essentiels. Ainsi, les concentrations de cuivre dans les tissus ne sont pas un bon indicateur des effets toxiques potentiels sur l'organisme, ce qui rend le concept de "bioaccumulation" inapproprié [45].

II.7 Le cadmium**II.7.1 Définition**

Le cadmium **Cd** est un métal blanc-bleuâtre, mou et très malléable. Il appartient à la famille des métaux de transition. Il n'existe pas à l'état natif mais est obtenu industriellement comme sous-produit de la métallurgie du zinc, mais est aussi présent dans des minerais de plomb et de cuivre.

Il se retrouve principalement sous forme de chlorure, d'oxyde, de sulfate, de nitrate ou de sulfure. Il est utilisé dans de nombreux procédés industriels comme par exemple la fabrication des accumulateurs électriques, la production de pigments, les écrans de télévision, la photographie, la métallisation des surfaces, etc.

Ses propriétés physico-chimiques, proches de celles du calcium, lui permettent de traverser les barrières biologiques et de s'accumuler dans les tissus. Le cadmium est aussi présent dans la fumée de cigarette sous forme de très fines particules d'oxyde de cadmium.

Les propriétés chimiques du cadmium sont données dans le tableau ci-dessous

Tableau 4: Caractéristiques physico-chimiques du cadmium

Masse atomique	112.414 g/mol
Masse volumique	8.69 g/cm ³ à 20° C
Température de fusion	321.07° C
Température d'ébullition	767° C
Numéro atomique	48
Minerai d'origine	Kadmeia

II.7.2 Toxicité

L'exposition aiguë à de fortes doses peut provoquer de sévères complications (un risque accru de cancer du poumon avec des concentrations urinaires de cadmium élevées) En revanche, une exposition prolongée au cadmium chez l'Homme peut induire une atteinte rénale, une fragilité osseuse, des effets sur l'appareil respiratoire, des troubles de la reproduction ainsi qu'un risque accru de cancer. Il est aussi suspecté d'entraîner des effets sur le foie, le sang et le système immunitaire [46].

De plus une étude cas-témoin menée aux Etats-Unis en 2006, sur une population de 246 femmes âgées de 20 à 69 ans des niveaux de cadmium urinaire élevés a présenté un risque deux fois supérieur de développer un cancer du sein comparativement à celles présentant des niveaux de cadmium urinaires faibles après ajustement avec certains facteurs de risque tels que des expositions à d'autres métaux en particulier l'arsenic [47].

II.7.3 Impact sur l'environnement

Le cadmium est rejeté par différentes sources naturelles et anthropiques dans l'atmosphère, les milieux aquatique et terrestre, essentiellement sous la forme de particules. Le cadmium peut être rejeté naturellement par les volcans ou la météorisation des roches ; il peut également provenir des activités humaines, notamment de l'extraction minière et de la production, de l'utilisation et de l'élimination de produits contenant du cadmium [48].

Une fois qu'il est présent dans l'environnement, il peut y rester pendant longtemps. Il peut être déplacé d'un emplacement à l'autre, sous la forme de particules qui sont soit transportées par le vent, soit emportées par les eaux.

Dans les écosystèmes aquatiques et terrestres, il a tendance à s'accumuler dans les organismes vivants, notamment chez les vertébrés, et plus particulièrement dans des organes tels que le rein et le foie ; il s'accumule également chez les invertébrés, dans les algues et les plantes. Les effets sur les oiseaux et les mammifères touchent essentiellement les reins.

II.8 Le plomb

II.8.1 Définition

Le plomb est un élément chimique se présentant sous la forme de métal noir grisâtre de forte densité. Il provient de la famille des cristallogènes.

Le plomb, présent dans la croûte terrestre, se distingue des autres métaux grâce à sa grande malléabilité et sa résistance à la corrosion. L'être humain peut être exposé au plomb lors d'activités de fabrication ou de recyclage, lors de l'utilisation de certaines peintures, mais aussi lorsqu'un support contenant du plomb fait l'objet d'une intervention. Certaines particules de plomb peuvent également être présentes dans des bijoux, jouets ou même dans certains produits cosmétiques et médicaments traditionnels. Son utilisation remonte à des temps très anciens et est toujours d'actualité malgré sa toxicité.

Les caractéristiques physico-chimiques du plomb sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 5: Caractéristiques physico-chimiques du plomb

Masse atomique	207.2 g/ mol
Masse volumique	11.35 g/cm ³ à 20° C
Température de fusion	327° C
Température d'ébullition	1740° C
Numéro atomique	82
Minerai d'origine	Galène

II.8.2 Toxicité

Le plomb est classé comme cancérigène probable chez l'Homme depuis une dizaine d'années. Il est toxique chez l'Homme même à faible dose. L'intoxication se caractérise par de l'anémie, une baisse de la qualité auditive et des atteintes rénales, ainsi que par une perte de QI (Quotient intellectuel). L'ensemble des troubles causés par le plomb sont rassemblés sous l'appellation de « saturnisme », Saturne étant la planète à laquelle les alchimistes associaient le plomb [48].

II.8.3 Impact sur l'environnement

La toxicité du plomb a été un sujet d'intérêt pour les scientifiques de l'environnement en raison de ses effets toxiques sur les plantes, les animaux et les humains. Une augmentation de plusieurs activités industrielles liées au Pb et l'utilisation de produits contenant du Pb tels que les produits agrochimiques, l'huile et la peinture, l'exploitation minière, etc. peut conduire à contamination dans l'environnement et par conséquent peut entrer dans la chaîne alimentaire [49].

Chapitre II :
Matériels et Méthodes

CHAPITRE II : Matériels et Méthodes

Les produits, la diéthylènetriamine, le 4-(diméthylamino)benzaldéhyde, l'éthanol, les nitrates de cadmium, les nitrates de cuivre et les nitrates de zinc sont des produits commerciaux (Aldrich), qui sont utilisés comme produits de départ dans la synthèse du ligand et l'étude cinétique de la complexation.

i. Synthèse du ligand L1

Le ligand L1 (**figure 13**), est préparé par condensation de 0.103 g (10^{-3} mol) de diéthylènetriamine et 0.298 g ($2 \cdot 10^{-3}$ mol) de 4-(diméthylamino)benzaldéhyde dans 10 ml de l'éthanol. Le mélange est chauffé à reflux pendant trois heures. Après refroidissement et évaporation partielle du solvant, des monocristaux beiges (aiguilles) sont obtenus.

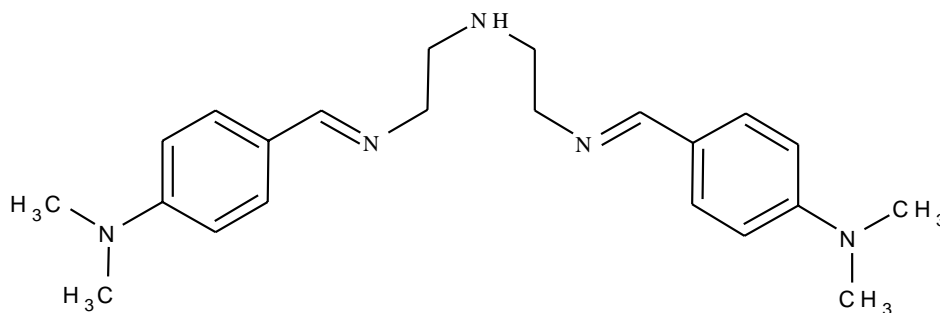


figure 13: Structure du ligand L1

ii. Cinétique d'adsorption : Mode opératoire

Une masse de 0.1g du ligand **L1** est ajoutée à un volume de 100 ml d'une solution métallique, de concentration 100 ppm dans un bécher.

Le mélange est soumis à une agitation magnétique à température ambiante. A différents intervalles de temps, des prélèvements d'échantillon sont réalisés après filtration [50].

La détermination de la quantité du métal adsorbé par les ligands à l'équilibre se fait

à partir de la relation suivante : $q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} 10^{-3}$

- C_e et C_t sont respectivement les concentrations initiales et instantanées du métal à l'équilibre (mg/l).
- V : est le volume de la solution (ml)
- m est la masse de l'adsorbant.

iii. Caractérisation

Plusieurs méthodes de caractérisation, ont été utilisées dans ce présent travail, telles que la spectroscopie Infra-Rouge, la résonance magnétique nucléaire du proton RMN ^1H , la spectroscopie UV-visible et la spectrophotométrie d'absorption atomique.

1) Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) constitue l'une des meilleures méthodes d'analyse utilisées pour l'identification des molécules organiques. Elle est fondée sur la mesure de l'absorption des ondes électromagnétiques dont la fréquence est inférieure à 300 GHz par un noyau atomique placé dans un champ magnétique fort [51].

La spectroscopie RMN consiste à observer les transitions entre 2 niveaux d'énergie très proches d'un noyau soumis à un champ magnétique. Tous les noyaux qui interagissent avec les champs magnétiques possèdent un moment de spin nucléaire. Ce moment de spin nucléaire est noté I et est plus simplement appelé « spin nucléaire ». Par suite, ces noyaux possèdent ainsi un moment magnétique nucléaire μ . Notre étude est limitée à la R.M.N du proton, RMN ^1H [52].

Le signal est caractérisé par le déplacement chimique du proton exprimé en ppm. Il détecte ce proton lorsqu'il se trouve dans un champ magnétique. Ce dernier dépend essentiellement le type d'atome auquel il est attaché (carbone, azote ou oxygène), des substituants portés par cet atome et les atomes voisins [53].

2) Spectroscopie Infra-Rouge IR

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique d'identification qui s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule en mettant en évidence la présence de liaisons entre les atomes (fonctions et groupements). Cette technique étudie les vibrations et les rotations des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique de fréquence comprise dans le domaine de l'infrarouge [54].

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. L'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle et rotationnelle. Ce qui va donc conduire à des mouvements de vibration et de rotation au sein de la molécule.

Donc à chaque groupe d'atomes subissant ces mouvements il correspondra une bande d'absorption caractérisé par un nombre d'ondes ν bien déterminé.

Le domaine infrarouge est arbitrairement divisé en 3 parties, le proche infrarouge 125500-4000 cm^{-1} , le moyen infrarouge 4000-400 cm^{-1} et le lointain infrarouge soit 400-10 cm^{-1} (**Figure 14**).

Le spectre infrarouge (IR) de notre ligand a été enregistré dans le domaine (400 – 4000) cm^{-1} à l'état solide sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 9800 à Transformé de Fournier (FTIR), au laboratoire de chimie inorganique et environnement (LCIE) à l'université de Tlemcen.

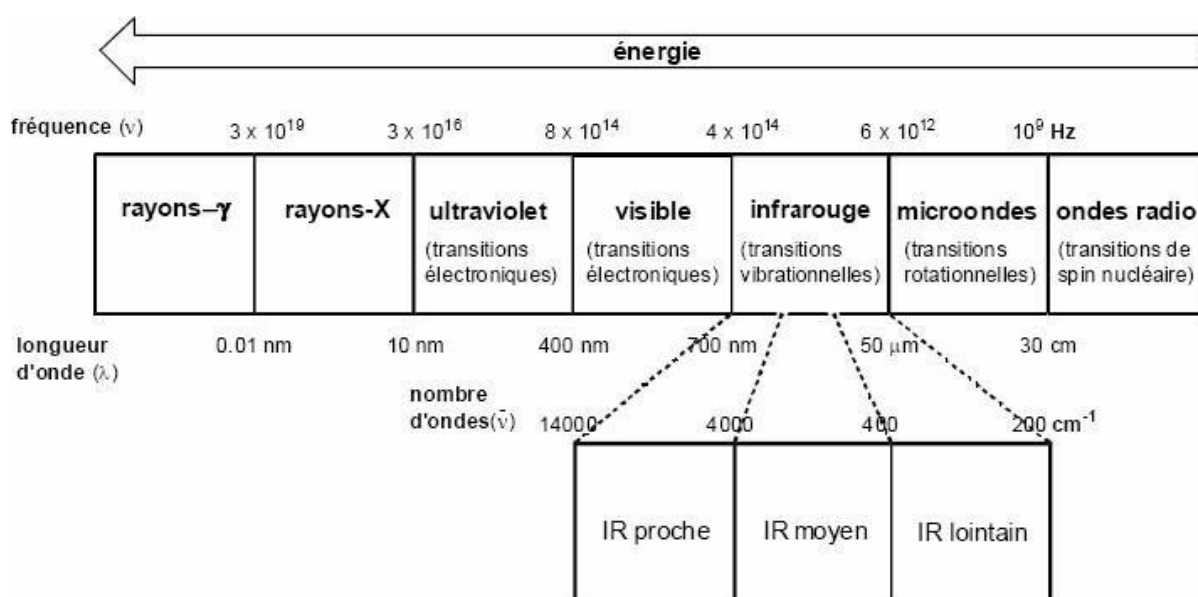


figure 14: Domaine de l'IR dans le spectre électromagnétique

3) Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm) et du visible (400 nm - 800 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide [55].

Le spectre électronique est généralement présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde.

De notre part nous avons utilisé la spectroscopie ultraviolet-visible pour confirmer la formation des complexes de cuivre (II), cadmium (II) et de zinc (II).

4) Spectroscopie d'absorption atomique

la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique de spectroscopie atomique servant à déterminer la concentration des éléments métalliques (métaux alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition) ainsi que les métalloïdes dans un échantillon. Ceux-ci sont atomisés à l'aide d'une flamme alimentée d'un mélange de gaz ou d'un four électromagnétique [56].

L'absorption atomique consiste donc à la mesure de l'absorption des radiations photoniques par des atomes, elle est liée à la concentration de l'élément par la relation de Beer-Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon.l.C \quad \text{où :}$$

A : l'absorbance.

I_0 : Intensité de la radiation incidente.

I : Intensité de la radiation après la traversée de la source thermique.

ε : Coefficient d'absorption molaire (l/mole.cm).

l : Longueur du chemin optique (cm).

Chapitre III :
Résultats et Discussions

I. Le ligand L1

I.1 Isolation et caractérisation du ligand L1

Le ligand L1 préparé dans notre présent travail a été isolé sous forme de cristaux beiges. La taille des monocristaux n'était pas suffisante pour diffracter les rayons x. Il est stable à l'air, de point de fusion 269 °C, sa caractérisation a été faite à partir d'analyses spectrales.

Les propriétés physiques de notre ligand synthétisé, sont rassemblées dans le tableau (6) suivant :

Tableau 6: Propriétés physiques du ligand L1

Ligand	Formule	Couleur	F °C	Solubilité					
				H ₂ O	MeOH	EtOH	DMF	DMSO	Acétone
L ¹	C ₂₆ H ₂₅ N ₃ O ₄	Beige	269	S	S	S	S _C	S _C	Ins

S : soluble

Ins : insoluble

S_C : soluble à chaud

I.2 Résultats des études spectrales du ligand L1

I.2.1 Analyse du spectre IR

Le spectre infrarouge du ligand L1, à l'état solide, dans le KBr présente un ensemble des bandes qui sont rassemblées dans le tableau (7)

Tableau 7: Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du ligand L1

Spectre infrarouge	
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1601
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1200
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1464
$\nu(\text{C}-\text{H})$	732
$\nu(\text{N}-\text{H})$	3436
$\delta(\text{N}-\text{H})$	1661

La formation du ligand base de schiff est confirmée par l'apparition de la bande d'absorption caractéristique de cette fonction ($\text{C}=\text{N}$) à 1601 cm^{-1} qui était absente dans les réactifs de départ.

L'identification du cycle aromatique est caractérisée par la présence d'une bande d'absorption caractéristique d'une vibration d'élongation $\sqrt{\text{C}=\text{C}}$ à 1464 cm^{-1} . Les absorptions correspondant aux vibrations de déformation hors du plan des liaisons $\text{C}-\text{H}$ des cycles aromatiques sont situées à 732 cm^{-1} . Elles sont fines et intenses et apparaissent dans ce domaine pour un noyau aromatique bisubstitué.

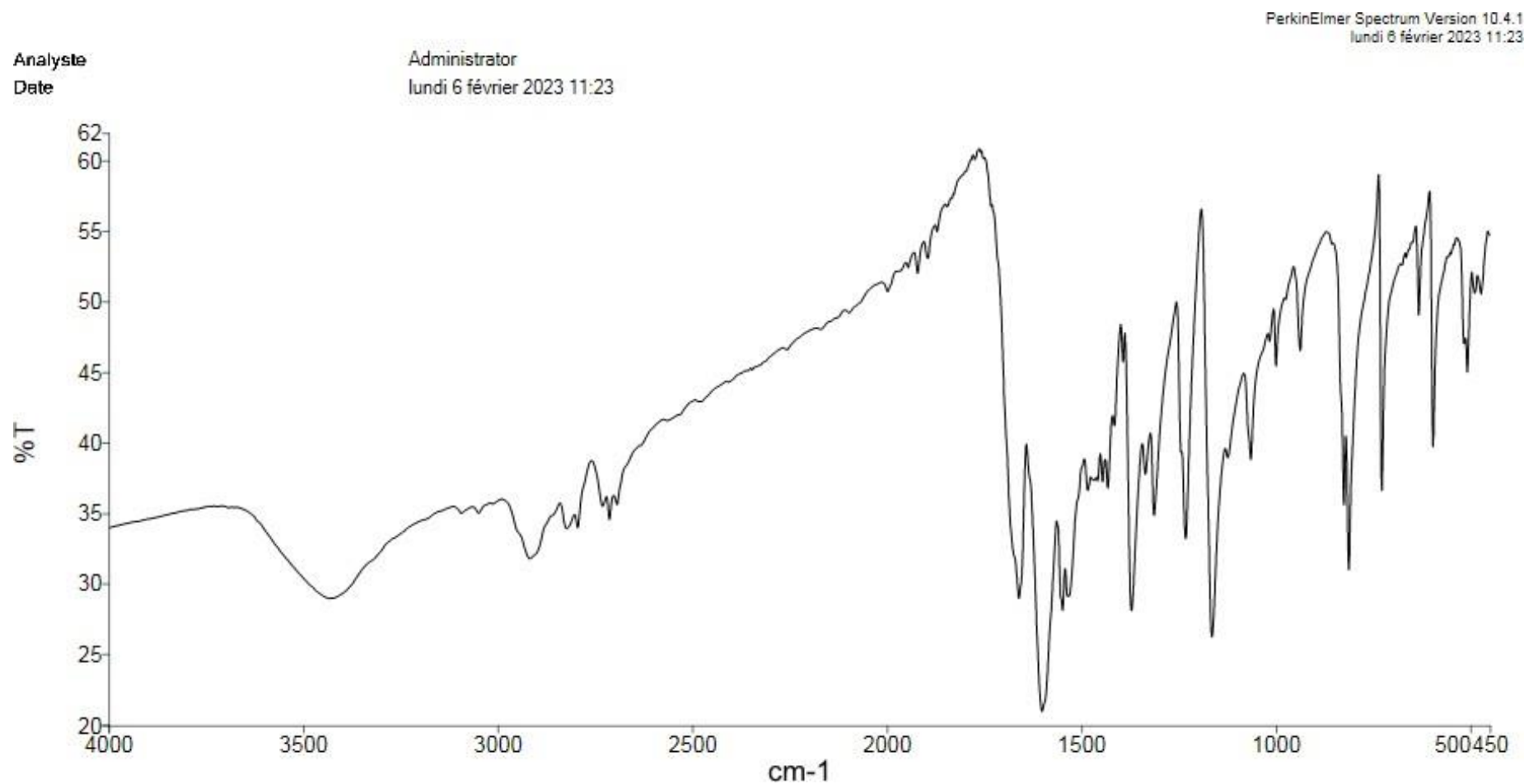


figure 15: Spectre IR du ligand L1

I.2.2. Analyse du spectre RMN ^1H

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand **L1** (tableau 8).

Tableau 8: Données du spectre RMN ^1H pour le ligand L1

Spectre RMN ^1H (déplacement chimique)	
$\delta\text{H CH}_3\text{-N} = 2,67 \text{ ppm}$	$\delta\text{H Ar-H} = 3,28 \text{ ppm}$
$\delta\text{H Ar-H} = 3,9 \text{ ppm}$	$\delta\text{H N-CH}_2 = 4,45 \text{ ppm}$
$\delta\text{H N=CH} = 7,65 \text{ ppm}$	$\delta\text{H NH-CH}_2 = 8,5 \text{ ppm}$
$\delta\text{H NH} = 9,08 \text{ ppm}$	

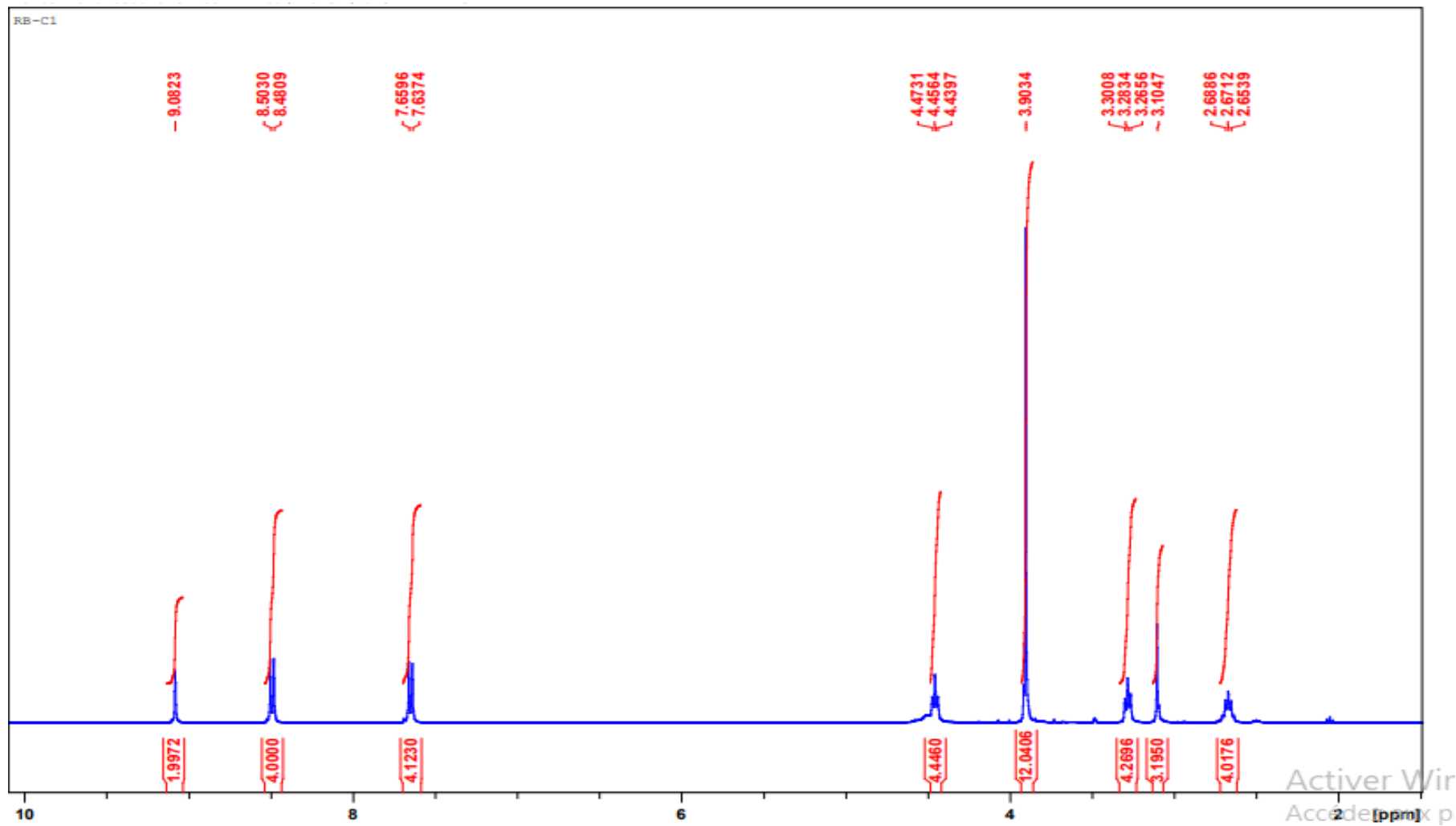


figure 16: Spectre RMN du ligand L1

II. Etude cinétique

II.1 Effet du temps de contact

L'étude de l'évolution de la quantité du métal Cd (II), Cu (II) et Zn (II) complexé par le ligand L1 en fonction du temps (**Figure 17, 18 et 19**), montre une forte complexation des métaux lors du contact métal-ligand dès les premières minutes suivies d'un équilibre.

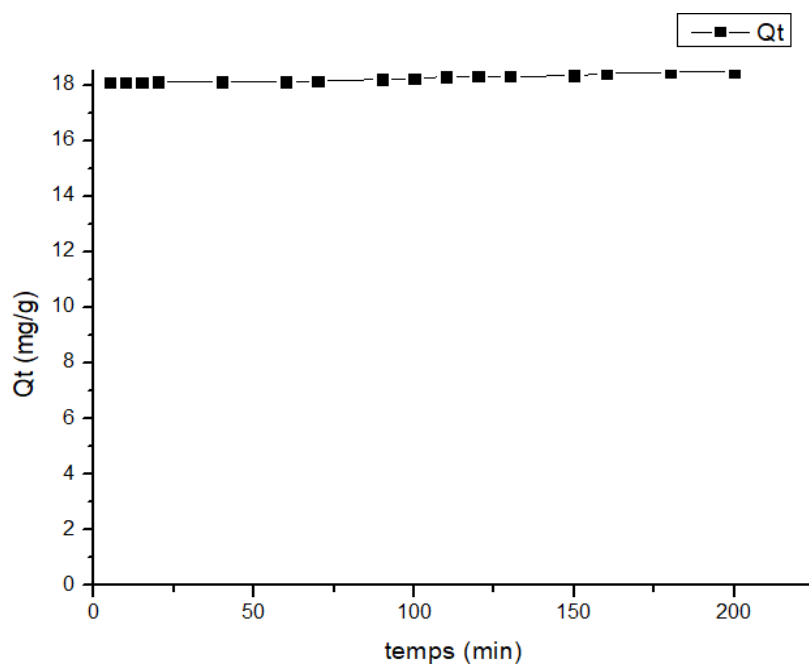


figure 17: Cinétique de la complexation du Cd (II) par le ligand L1

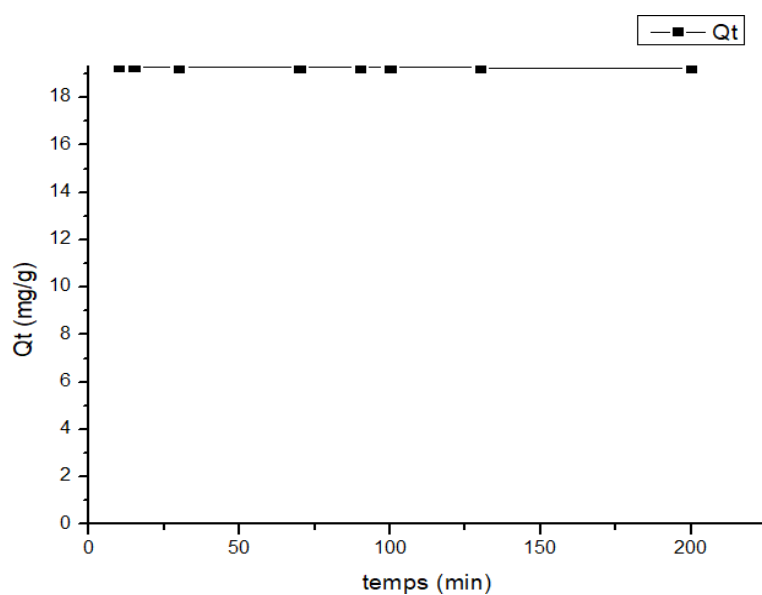


figure 18: Cinétique de la complexation du Cu (II) par le ligand L1

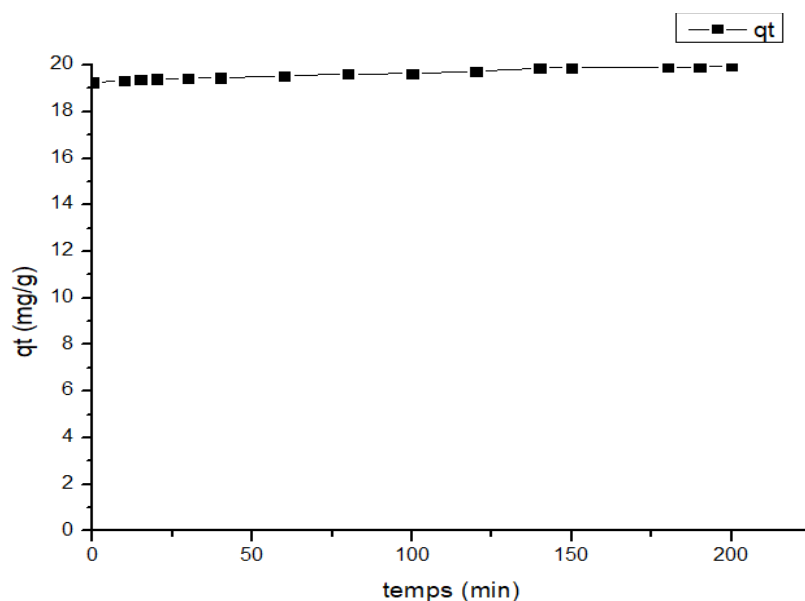


figure 19: Cinétique de la complexation du Zn (II) par le ligand L1

Afin d'expliquer la différence entre les trois métaux étudiés, nous avons rassemblé les trois graphes qui représentent la quantité du métal éliminé (cadmium (II), cuivre (II) et zinc (II)) par le ligand L1 en fonction du temps (Fig 20).

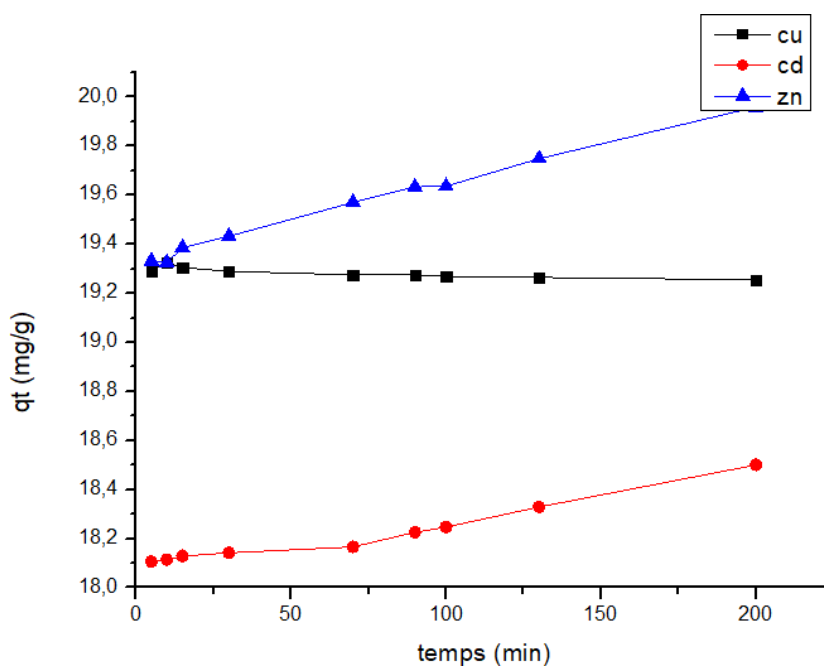


figure 20: Cinétiques de la complexation du cadmium, cuivre et zinc sur L1

L'étude comparative de la cinétique de complexation, montre une élimination très élevée des métaux, avec un temps d'équilibre égal de dix minutes.

On peut expliquer ces résultats par la présence de plusieurs sites donneurs du ligand tel que les doublets libres de l'azote et de l'oxygène qui interviennent dans la complexation.

II.2 Influence du pH

Afin d'éviter la précipitation des hydroxydes, nous avons choisi les valeurs de pH suivantes : 2, 3, 4, 5 et 6 pour les trois métaux dans l'étude de l'influence du pH sur la cinétique de complexation de ces métaux lourds par le ligand **L1**.

Les résultats de l'étude cinétique obtenus sont représentés sur les figures 21, 22 et 23, respectivement pour le Cadmium (II), le cuivre (II) et le Zinc (II).

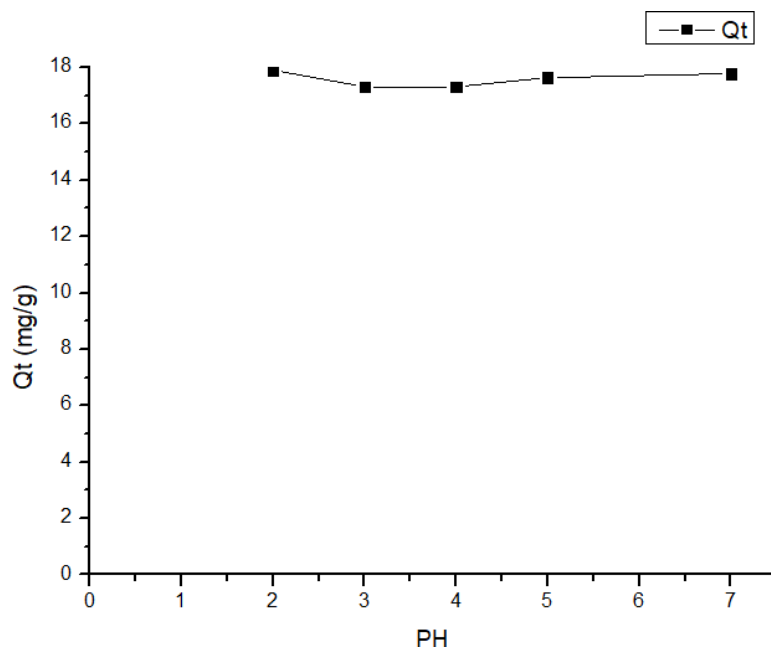


figure 21: Effet du pH sur la cinétique de la complexation du Cd(II) par le ligand L1

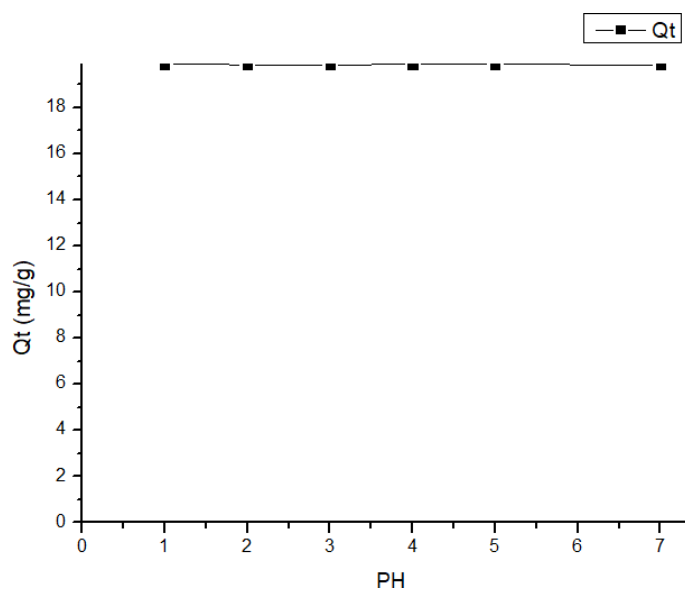


figure 22: Effet du pH sur la cinétique de la complexation du Zn(II) par le ligand L1

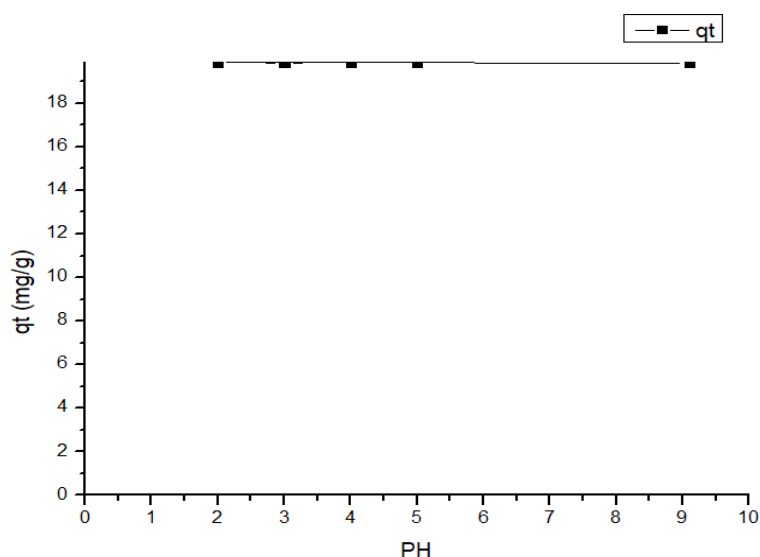


figure 23: Effet du pH sur la cinétique de la complexation du Cu(II) par le ligand L1

Nous avons rassemblé les trois graphes pour mieux comprendre l'effet de ce paramètre sur les équilibres des métaux Cd(II), Cu(II) et Zn(II) en fonction des pH étudiées (Fig 24).

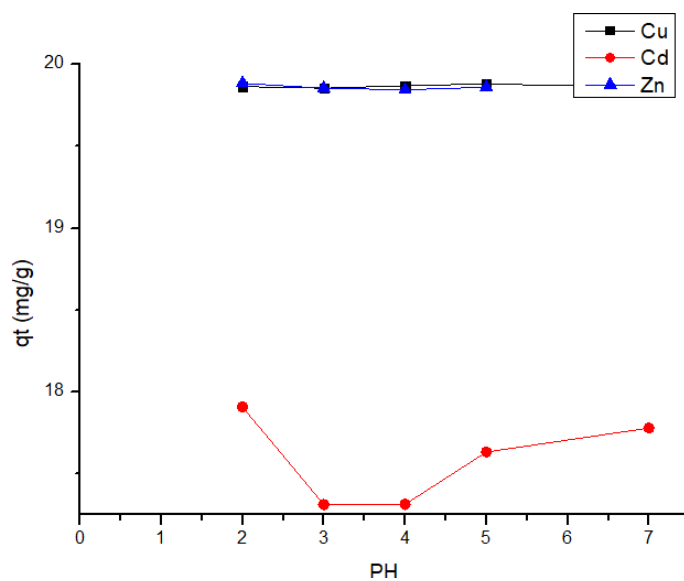


figure 24: Effet du pH sur la cinétique de la complexation des métaux lourds par le ligand L1

La figure 24 montre, que la quantité des trois métaux éliminés est indépendante du pH. Notons que, quelle que soit la valeur du pH la quantité du métal éliminé est élevée. Ceci, peut-être expliqué par l'augmentation du nombre de sites de coordination qui existe dans notre ligand.

II.3 Influence de la température

Nous avons choisi les températures suivantes : 20, 30, 40, 50 et 60 °C, pour étudier l'influence de ce paramètre sur l'évolution de la cinétique de la complexation des métaux lourds par notre ligand synthétisé.

Les résultats de l'étude cinétique obtenus sont représentés sur les figures 25, 26 et 27, respectivement pour le Cadmium (II), le cuivre (II) et le Zinc (II).

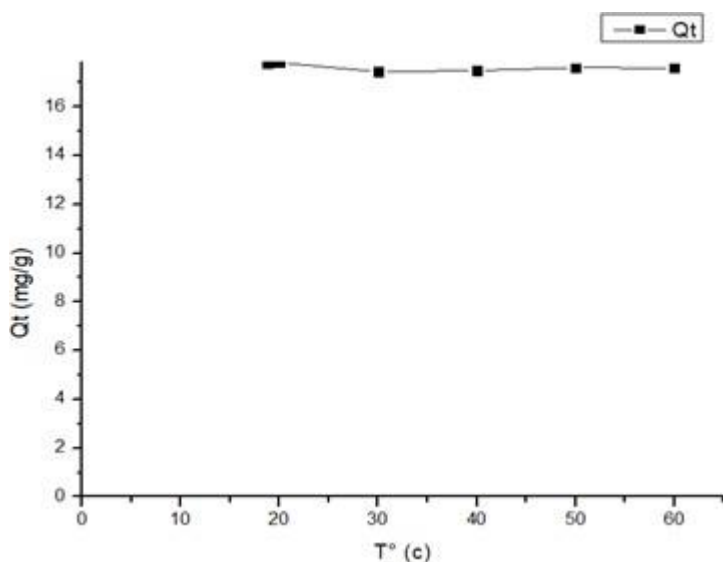


figure 25: Effet de température sur la quantité complexée du cadmium à l'équilibre par le ligand L1

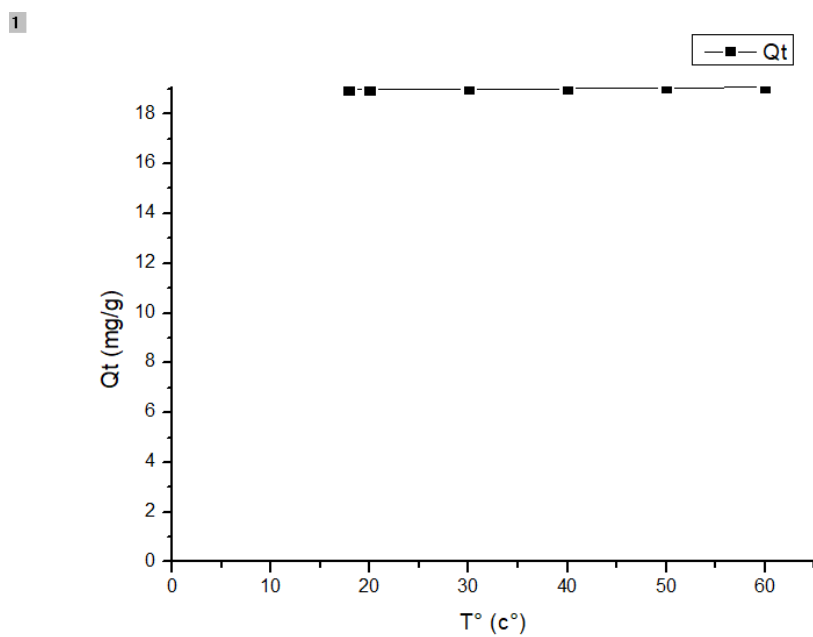


figure 26: Effet de température sur la quantité complexée du cuivre à l'équilibre par le ligand L1

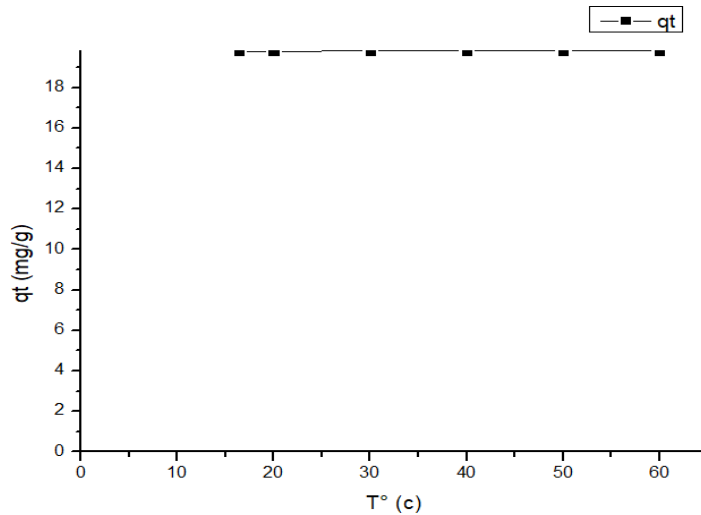


figure 27: Effet de température sur la quantité complexée du zinc à l'équilibre par le ligand L1

Pour mieux comprendre l'effet de ce paramètre sur l'élimination de ces trois métaux lourds par la complexation, nous avons rassemblé les trois graphes dans la figure 28.

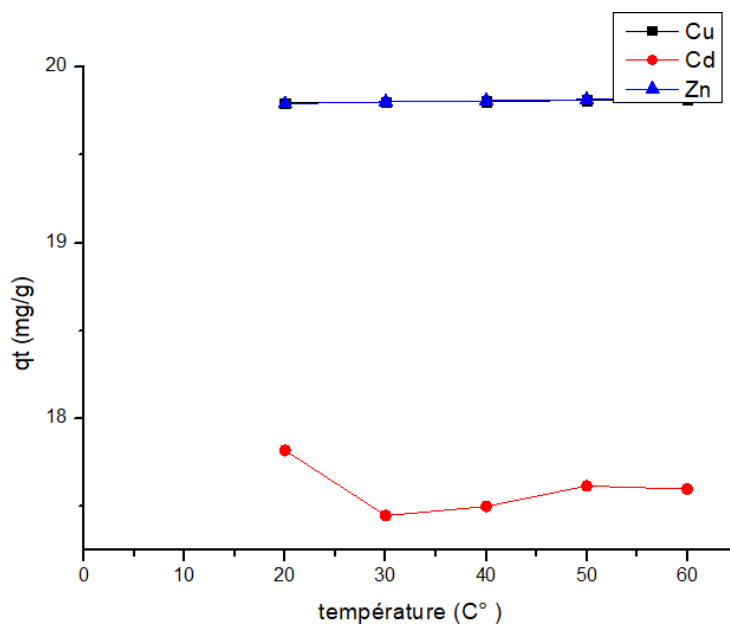


figure 28: Effet de température sur la quantité complexée des trois métaux à l'équilibre par le ligand L1

D'après la figure 28, on peut observer que, l'élimination de ces trois métaux n'est pas favorisée par ce paramètre dans l'intervalle de température étudié de 20 à 60°C. Notons que, la quantité des trois métaux éliminés est indépendante de la température.

Les résultats d'élimination des trois métaux à l'équilibre pour les températures 20°, 40° et 60°C, sont rassemblés dans le **Tableau 9**.

Tableau 9: Quantités complexées des métaux lourds à 20°, 40° et 60°C par le ligand L1

Métal	à 20°C	à 40°C	à 60°C
Cd (II)	19,79	19,8	19,82
Cu (II)	17,82	17,5	17,59
Zn (II)	19,79	19,81	19,82

II.4 Déterminations du type d'interaction métal – ligand : Paramètres thermodynamiques

Pour expliquer la nature de l'interaction entre le ligand et les ions métalliques, nous avons dû déterminer les paramètres thermodynamiques du contact. Les paramètres thermodynamiques : ΔH et ΔS d'adsorption de métaux lourds sur **L1** sont déterminés graphiquement à partir de la courbe de $\ln K$ par rapport à $1/T$ (T en degrés Kelvin).

La chaleur d'adsorption (ΔH) est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad \text{Avec} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Avec} \quad K_c = \frac{C_e}{(C_e - C_0)}$$

Où ;

T : température absolue (K).

R : constante des gaz parfaits (8.314Joule/mole K).

K_c : constante d'équilibre.

ΔH° : variation de l'enthalpie (cal/mole).

ΔS° : variation de l'entropie (cal /mole K).

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat.

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat.

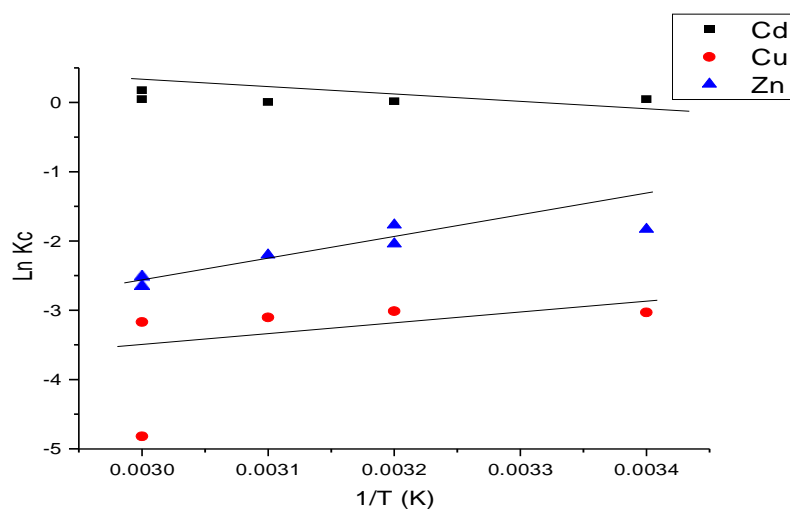


figure 29: Détermination des enthalpies et des entropies d'adsorption des métaux lourds par notre ligand L1

Nous avons obtenu sur la figure 29 des droites avec des bons coefficients de corrélation (Tableau 10), ce qui nous permet de calculer les ΔH , ΔS et ΔG des trois métaux lourds par notre ligand synthétisé.

Tableau 10: Paramètres thermodynamiques de la complexation des métaux lourds par le ligand L1

Métal	Ligand L1					
	ΔH (KJ/mole)	ΔS (KJ/mole/K)	R^2	ΔG (KJ/mole)		
				$T^\circ=20^\circ\text{C}$	$T^\circ=40^\circ\text{C}$	$T^\circ=60^\circ\text{C}$
Cd (II)	-145,81	-0,49	0,98	-2,24	7,56	17,36
Cu (II)	-205,08	-0,69	0,81	-2,91	10,89	24,69
Zn (II)	-259,53	-0,83	0,92	-16,34	0,26	16,86

Les valeurs négatives de ΔH confirment que la complexation de ces trois métaux lourds par notre ligand synthétisé **L1** est un processus exothermique.

Par ailleurs, les valeurs élevées de ΔH , montrent que l'élimination de ces trois métaux par notre ligand **L1** est chimique. Ce qui indique d'une manière claire qu'il s'agit bien d'une complexation.

Les valeurs négatives de ΔS pour les trois métaux étudiés (**tableau 10**) indiquent une augmentation de l'ordre. Ce qui exprime que la complexation est un phénomène bien ordonné.

Les valeurs négatives de ΔG (**tableau 10**) indiquent la spontanéité de la réaction de complexation de notre ligand **L1** avec le zinc (II), le cadmium (II) et le cuivre (II) à température ambiante.

Conclusion

Conclusion

L'objectif principal de ce mémoire est la dépollution des eaux usées par la complexation des ions métalliques. Pour cela, nous avons synthétisé un nouveau ligand organique capable de chélater des métaux lourds dans l'eau.

Notre ligand est une base de schiff qui possède une structure polydentate. En effet la présence de plusieurs sites donneurs du ligand tel que les doublets libres de l'azote et de l'oxygène interviennent dans la complexation des ions métalliques.

Le ligand a été caractérisé par différentes méthodes spectroscopiques telles que l'infrarouge, la résonance magnétique nucléaire et l'UV-Visible. Ce qui nous a permis de mettre en évidence sa structure.

Les résultats obtenus par la spectroscopie Infrarouge nous ont permis de déterminer les bandes d'adsorption caractéristiques des fonctions intervenant dans la structure de notre ligand.

La spectroscopie de la résonance magnétique nucléaire du proton, nous a permis de détecter les protons existant et leurs environnements.

L'étude cinétique montre que notre ligand synthétisé est un bon chélateur pour les métaux lourds en solution aqueuse. Cette cinétique est influencée par des paramètres tels que la température et le pH.

Le paramètre thermodynamique enthalpie calculé, a montré que l'interaction entre notre ligand et les métaux lourds est du type chimique. Ainsi que la complexation de ces métaux par notre ligand synthétisé **L1** est un processus exothermique.

Ce travail se place dans une problématique de recherche pluridisciplinaire, qui associe la chimie organique, inorganique, ainsi que la chimie structurale et environnementale.

Ce mémoire donne des perspectives intéressantes d'applications de ce type de ligand dans d'autres domaines autres que la dépollution des eaux usées.

Références Bibliographiques

Liste des Références

1. Alharthi, S.S., et al., *Biological activities of chitosan-salicylaldehyde schiff base assisted silver nanoparticles*. Journal of King Saud University - Science, 2022. **34**(6): p. 102177.
2. Elangovan, N., et al., *Synthesis of a versatile Schiff base 4-((2-hydroxy-3,5-diiodobenzylidene)amino) benzenesulfonamide from 3,5-diiodosalicylaldehyde and sulfanilamide, structure, electronic properties, biological activity prediction and experimental antimicrobial properties*. Journal of Molecular Structure, 2022. **1250**: p. 131700.
3. Schiff, H., *Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: eine neue Reihe organischer Basen*. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1864. **131**(1): p. 118-119.
4. Strecker, A., *Ueber die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper*. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1850. **75**(1): p. 27-45.
5. Taha, M., et al., *Bisindolylmethane thiosemicarbazides as potential inhibitors of urease: Synthesis and molecular modeling studies*. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2018. **26**(1): p. 152-160.
6. Laurie, G.W., *Immunohistochemical detection of five substances in basement membranes and examination of the antigenic location of two of them within associated cells*. 1982.
7. da Silva, C.M., et al., *Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities*. Journal of Advanced Research, 2011. **2**(1): p. 1-8.
8. Naeimi, H. and M. Moradian, *Encapsulation of copper (I)-Schiff base complex in NaY nanoporosity: An efficient and reusable catalyst in the synthesis of propargylamines via A3-coupling (aldehyde-amine-alkyne) reactions*. Applied Catalysis A: General, 2013. **467**: p. 400-406.
9. Hammud, H.H., et al., *Thiophene aldehyde-diamino uracil Schiff base: a novel fluorescent probe for detection and quantification of cupric, silver and ferric ions*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015. **150**: p. 94-103.
10. Xiao, N., H. Liang, and J. Lu, *Degradable and biocompatible aldehyde-functionalized glycopolymer conjugated with doxorubicin via acid-labile Schiff base linkage for pH-triggered drug release*. Soft Matter, 2011. **7**(22): p. 10834-10840.
11. Shekhawat, A., N. Singh, and N. Chundawat, *Synthesis, Characterization and Biological Activities of Schiff's Base Metal Complexes Derived from Hydroxy Trizene and Aromatic Aldehyde*. Journal of Scientific Research, 2022. **14**(1): p. 387-394.
12. Liu, X. and J.-R. Hamon, *Recent developments in penta-, hexa- and heptadentate Schiff base ligands and their metal complexes*. Coordination Chemistry Reviews, 2019. **389**: p. 94-118.
13. Kaur, M., et al., *Post-Synthesis modification of metal-organic frameworks using Schiff base complexes for various catalytic applications*. Chemical Engineering Journal, 2021. **423**: p. 130230.
14. Ambika, S., et al., *Biomolecular interaction, anti-cancer and anti-angiogenic properties of cobalt (III) Schiff base complexes*. Scientific reports, 2019. **9**(1): p. 1-14.
15. Kumar, K.S., et al., *Spin-crossover in iron (ii)-Schiff base complexes*. Dalton Transactions, 2019. **48**(41): p. 15321-15337.
16. Abu-Dief, A.M., et al., *Targeting ctDNA binding and elaborated in-vitro assessments concerning novel Schiff base complexes: Synthesis, characterization, DFT and detailed in-silico confirmation*. Journal of Molecular Liquids, 2021. **322**: p. 114977.
17. Abu-Dief, A.M., et al., *Synthesis and intensive characterization for novel Zn (II), Pd (II), Cr (III) and VO (II)-Schiff base complexes; DNA-interaction, DFT, drug-likeness and molecular docking studies*. Journal of Molecular Structure, 2021. **1242**: p. 130693.
18. Naureen, B., et al., *Iron (III) and zinc (II) monodentate Schiff base metal complexes: Synthesis, characterisation and biological activities*. Journal of Molecular Structure, 2021. **1231**: p. 129946.

19. Yadav, M., S. Sharma, and J. Devi, *Designing, spectroscopic characterization, biological screening and antioxidant activity of mononuclear transition metal complexes of bidentate Schiff base hydrazones*. Journal of Chemical Sciences, 2021. **133**(1): p. 21.
20. Aragón-Muriel, A., et al., *Pincer complexes derived from tridentate Schiff bases for their use as antimicrobial metallopharmaceuticals*. Inorganics, 2022. **10**(9): p. 134.
21. Elemen, F., T. Sani, and M. Thomas, *Antiferromagnetically coupled iso-structural Cr(III), Mn(III) and Fe(III) complexes of a tetradentate Schiff base ligand derived from o-phenylenediamine*. Transition Metal Chemistry, 2022. **47**(6): p. 265-274.
22. Xu, Z., et al., *The Paramagnetic or Spin Crossover Iron (III) Complexes Based-on Pentadentate Schiff Base Ligand: Crystal Structure, and Magnetic Property Investigation*. Acta Chimica Slovenica, 2022. **69**(4): p. 896-904.
23. Oberoi, D., et al., *Stabilization of Pristine Low Resistive State in a Ruthenium (II)-Polymer of a Hexadentate Schiff Base Ligand: Synthesis, Characterization, and Application as Non-Volatile Memory Device*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2020. **2020**(32): p. 3048-3058.
24. Ghosh, M.K., S. Pathak, and T.K. Ghorai, *Synthesis of Two Mononuclear Schiff Base Metal (M = Fe, Cu) Complexes: MOF Structure, Dye Degradation, H₂O₂ Sensing, and DNA Binding Property*. ACS Omega, 2019. **4**(14): p. 16068-16079.
25. Radha, V.P., et al., *Transition metal complexes of novel binuclear Schiff base derived from 3, 3'-diaminobenzidine: synthesis, characterization, thermal behavior, DFT, antimicrobial and molecular docking studies*. Journal of Coordination Chemistry, 2020. **73**(6): p. 1009-1027.
26. Sarkar, A., et al., *A Chemodosimetric Approach for Fluorimetric Detection of Hg²⁺ Ions by Trinuclear Zn(II)/Cd(II) Schiff Base Complex: First Case of Intermediate Trapping in a Chemodosimetric Approach*. Inorganic Chemistry, 2020. **59**(13): p. 9014-9028.
27. López-Gastélum, K.-A., et al., *Mononuclear and tetranuclear copper (II) complexes bearing amino acid schiff base ligands: Structural characterization and catalytic applications*. Molecules, 2021. **26**(23): p. 7301.
28. Akkoc, S., et al., *Drug design of new therapeutic agents: molecular docking, molecular dynamics simulation, DFT and POM analyses of new Schiff base ligands and impact of substituents on bioactivity of their potential antifungal pharmacophore site*. Journal of Biomolecular Structure and Dynamics, 2022: p. 1-14.
29. Khan, S., et al., *Recent advances and therapeutic journey of Schiff base complexes with selected metals (Pt, Pd, Ag, Au) as potent anticancer agents: A review*. Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents), 2022. **22**(18): p. 3086-3096.
30. Iacopetta, D., et al., *Schiff bases: Interesting scaffolds with promising antitumoral properties*. Applied Sciences, 2021. **11**(4): p. 1877.
31. Chen, Y., et al., *Synthesis and antibacterial and antiviral activities of myricetin derivatives containing a 1, 2, 4-triazole Schiff base*. RSC advances, 2019. **9**(40): p. 23045-23052.
32. Ceramella, J., et al., *A review on the antimicrobial activity of schiff bases: Data collection and recent studies*. Antibiotics, 2022. **11**(2): p. 191.
33. Hamed, A.A., et al., *Synthesis, characterization and antimicrobial activity of a novel chitosan Schiff bases based on heterocyclic moieties*. International journal of biological macromolecules, 2020. **153**: p. 492-501.
34. Kargar, H., et al., *Synthesis, spectral characterization, crystal structure determination and antimicrobial activity of Ni (II), Cu (II) and Zn (II) complexes with the Schiff base ligand derived from 3, 5-dibromosalicylaldehyde*. Journal of Molecular Structure, 2021. **1229**: p. 129842.
35. Prasad, R.V. and A. Singh, *Synthesis, Characterization, Antibacterial and Antifungal study of Novel Co (II) metal complexes of bidentate 3-Formylchromone based Schiff bases*. Asian Journal of Pharmaceutical Research, 2022. **12**(3): p. 203-206.

36. Singh, K., B. Kumari, and A. Sharma, *Synthesis, Spectral Characterisation and Biological Studies of Ni (II), Cu (II), Zn (II) and Cd (II) Complexes with 1, 2, 4-Triazole based Bidentate Schiff Base*. *Rasayan Journal of Chemistry*, 2021. **14**(01): p. 29-35.
37. Barmatov, E. and T. Hughes, *Degradation of a schiff-base corrosion inhibitor by hydrolysis, and its effects on the inhibition efficiency for steel in hydrochloric acid*. *Materials Chemistry and Physics*, 2021. **257**: p. 123758.
38. Verma, C., et al., *Corrosion inhibition potential of chitosan based Schiff bases: Design, performance and applications*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021. **184**: p. 135-143.
39. Briffa, J., E. Sinagra, and R. Blundell, *Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans*. *Heliyon*, 2020. **6**(9): p. e04691.
40. Fu, Z. and S. Xi, *The effects of heavy metals on human metabolism*. *Toxicology mechanisms and methods*, 2020. **30**(3): p. 167-176.
41. Engwa, G.A., et al., *Mechanism and health effects of heavy metal toxicity in humans*. *Poisoning in the modern world-new tricks for an old dog*, 2019. **10**: p. 70-90.
42. Yan, A., et al., *Phytoremediation: a promising approach for revegetation of heavy metal-polluted land*. *Frontiers in Plant Science*, 2020. **11**: p. 359.
43. Jaime-Pérez, N., et al., *Mechanisms of sublethal copper toxicity damage to the photosynthetic apparatus of Rhodospirillum rubrum*. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 2019. **1860**(8): p. 640-650.
44. Joonas, E., et al., *Biodiversity and functional trait effects on copper toxicity in a proof-of-concept multispecies microalgal assay*. *Algal Research*, 2021. **55**: p. 102204.
45. Tabelin, C.B., et al., *Copper and critical metals production from porphyry ores and E-wastes: A review of resource availability, processing/recycling challenges, socio-environmental aspects, and sustainability issues*. *Resources, Conservation and Recycling*, 2021. **170**: p. 105610.
46. Genchi, G., et al., *The effects of cadmium toxicity*. *International journal of environmental research and public health*, 2020. **17**(11): p. 3782.
47. McElroy, J.A., et al., *Cadmium exposure and breast cancer risk*. *Journal of the National Cancer Institute*, 2006. **98**(12): p. 869-873.
48. Rahman, Z. and V.P. Singh, *The relative impact of toxic heavy metals (THMs)(arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview*. *Environmental monitoring and assessment*, 2019. **191**(7): p. 1-21.
49. Kumar, A., et al., *Lead toxicity: health hazards, influence on food chain, and sustainable remediation approaches*. *International journal of environmental research and public health*, 2020. **17**(7): p. 2179.
50. Houari, B., et al., *New synthetic material removing heavy metals from aqueous solutions and wastewater*. *Arabian journal of chemistry*, 2019. **12**(8): p. 5040-5048.
51. Jha, A., et al., *Novel synthesis of 2-naphthol Mannich bases and their NMR behaviour*. *Canadian journal of chemistry*, 2006. **84**(6): p. 843-853.
52. Zhu, G., et al., *Synthesis RMn2O5 (R= Gd and Sm) nano-and microstructures by a simple hydrothermal method*. *Materials Chemistry and Physics*, 2009. **118**(2-3): p. 467-472.
53. Melikian, G., F.P. Rouessac, and C. Alexandre, *Synthesis of substituted dicyanomethylendihydrofurans*. *Synthetic communications*, 1995. **25**(19): p. 3045-3051.
54. Alessio, E., *Synthesis and reactivity of Ru-, Os-, Rh-, and Ir-halide- sulfoxide complexes*. *Chemical reviews*, 2004. **104**(9): p. 4203-4242.
55. Bhui, D.K., et al., *Synthesis and UV-vis spectroscopic study of silver nanoparticles in aqueous SDS solution*. *Journal of Molecular Liquids*, 2009. **145**(1): p. 33-37.
56. Chiffolleau, J.-F., *Dosage de certains métaux dans les sédiments et les matières en suspension par absorption atomique*. 2003: Editions Quae.

Résumé

Les travaux réalisés dans ce mémoire ont été entrepris dans le but de la décontamination de l'eau par complexation des métaux lourds et ceci en utilisant un nouveau ligand base de schiff.

L'étude cinétique montre que notre ligand synthétisé est un bon chélateur pour les métaux lourds en solution aqueuse. Cette cinétique est influencée par des paramètres tels que la température et le pH.

Mots clés : Ligand, complexe, base de schiff, dépollution de l'eau.

Summary

The work carried out in this thesis was undertaken with the aim of decontaminating water by complexation of heavy metals and this using a new Schiff base ligand.

The kinetic study shows that our synthesized ligand is a good chelator for heavy metals in aqueous solution. These kinetics are influenced by parameters such as temperature and pH.

Key words : Ligand, complex, schiff base, water depollution.

المخلص:

تم تنفيذ العمل في هذه الأطروحة بهدف تطهير المياه من خلال تعقيد المعادن الثقيلة وذلك باستخدام

ليجند جديد قاعدة شيف، تظهر الدراسة الحركية أن الترابط المركب لدينا هو عامل جيد للمعادن
مخّب

الثقيلة في محلول مائي، تتأثر هذه الخواص الحركية بمعلمات مثل درجة الحرارة ودرجة الحموضة.

الكلمات المفتاحية: جذر، معقد، تطهير المياه، قاعدة شيف