

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle
Ref :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية
المرجع:.....

**Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de
Doctorat en sciences : Chimie Industrielle
Option : Génie Chimique**

**Effet du substituant chlorure sur l'extraction
liquide-liquide des métaux de transitions par la
N-(2-hydroxybenzylidène)aniline**

Présentée par :

Bouzgou Mihad

Soutenue publiquement le : 02/ 07 /2019

Devant le jury composé de :

OMARI Mahmoud	Professeur	Président	Université de Biskra
BARKAT Djamel	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
LANEZ Touhami	Professeur	Examineur	Université d'Eloued
LAHRACH Boualem Mokhtar	Professeur	Examineur	Université de Djelfa

A ma très chère mère

A mon père

A ma femme

A mes enfants

A mes frères et sœurs

Remerciements

*J'exprime ma profonde gratitude à monsieur **Barkat djamel**, professeur à l'université Mohamed Khider de Biskra de m'avoir encadré et accueilli dans son équipe du laboratoire de chimie moléculaire et environnement à l'université Mohamed Khider de Biskra, pour la liberté qu'il m'a laissée pour réaliser ce travail, pour les nombreux conseils qu'il m'a prodigués ainsi pour ces qualités humaines.*

*Je suis très honoré de la présence de monsieur **OMARI Mahmoud**, professeur et directeur du laboratoire de chimie moléculaire et environnement à l'université Mohamed Khider de Biskra, et je le remercie d'avoir bien voulu accepter de présider ce jury.*

*Mes sincères remerciements à monsieur **LANEZ Touhami**, professeur à l'université Hamma Lakhdar d'El Oued, pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie profondément monsieur **LAHRACH Boualem Mokhtar**, professeur à l'université Ziane Achour de Djelfa, pour avoir accepté de juger ce travail et participer à ce jury de thèse.*

Résumé

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction liquide-liquide du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II), en milieu sulfate dans le chloroforme à 25°C, par trois bases de Schiff bidentées à savoir, la N-(2-hydroxybenzylidène)-2-chloroaniline (N2HB2ClA), la N-(2-hydroxybenzylidène)-3-chloroaniline (N2HB3ClA) et la N-(2-hydroxybenzylidène)-4-chloroaniline (N2HB4ClA).

Le mode d'absorption UV des bases de Schiff élaborées a été réalisé dans des solvants de polarités différentes. Nos composés, absorbent en deçà de 400 nm.

Les propriétés acido-basiques de nos bases de Schiff ont été étudiées dans les deux systèmes homogène (éthanol-eau) et hétérogène (chloroforme-eau). Les résultats ont permis d'établir les constantes de distribution K_d de nos ligands.

Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont de types CuL_2 , CoL_2 et NiL_2 . Les constantes d'extraction K_{ex} dans l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par nos extractants, ont permis d'établir l'ordre d'extraction croissant suivant:



Mots clés : Bases de Schiff; Complexe organométallique; Mode d'absorption; Propriétés acido-basiques; Extraction liquide-liquide ; Cuivre(II); Cobalt(II); Nickel(II).

Abstract:

The present work consists in the study of the liquid-liquid extraction of copper(II), cobalt(II) and nickel(II), from sulfate media into chloroform at 25° C, with three bidentate Schiff bases namely, N-(2-hydroxybenzylidene)-2-chloroaniline (N2HB2ClA), N-(2-hydroxybenzylidene)-3-chloroaniline (N2HB3ClA) and N-(2-hydroxybenzylidene)-4-chloroaniline (N2HB4ClA).

The UV absorption mode of the Schiff bases was made in solvents of different polarities. All of our compounds absorb below 400 nm.

The acid-base properties of our Schiff bases were studied in both homogeneous (ethanol-water) and heterogeneous (chloroform-water) systems. The results made it possible to establish the distribution constants K_d of our ligands.

The organometallic complexes extracted in the organic phase are of types CuL_2 , CoL_2 and NiL_2 . The estimated extraction constants K_{ex} for copper (II), cobalt (II) and nickel (II) of the three Schiff bases revealed that the extraction efficiency increased in the following order :



Keywords: Schiff Bases; Organometallic complexe; Absorption mode; Acid-base properties; Liquid-liquid extraction; Copper (II); Cobalt (II); Nickel (II).

ملخص

يرتكز هذا العمل على استخلاص كل من Cu(II) ، Ni (II) و Co (II) انطلاقا من طورين سائل (كلوروفورم) – سائل (المحاليل المائية) عند 25 درجة مئوية باستعمال قواعد شيف السالفة الذكر وهي :

N-(2-hydroxybenzylidène)-2-chloroaniline (N2HB2ClA), N-(2-hydroxybenzylidène)-3-chloroaniline (N2HB3ClA) و N-(2-hydroxybenzylidène)-4-chloroaniline (N2HB4ClA).

طريقة امتصاص قواعد شيف المصنعة في المذيبات المختلفة الأقطاب تم تحقيقها . جميع مركباتنا تمتص أقل من 400 نانومتر.

الخصائص الحامضية لقواعد شيف في كل من النظام المتجانس (إيثانول - ماء) وغير المتجانس (كلوروفورم - ماء) درست . من النتائج المحصل عليها تم تحديد ثوابت التوزيع (K_d) لهذه القواعد.

المجمعات الفلزية العضوية المستخلصة هي من نوع CuL_2 ، CoL_2 و NiL_2 . ثوابت الاستخلاص ($\log K_{ex}$) في استخلاص النحاس(II)، الكوبالت(II) والنيكل (II) من قبل مستخلصاتنا ، أمكن إنشاء الترتيب التالي للاستخلاص:



كلمات البحث: قواعد شيف; المجمعات العضوية الفلزية; طريقة الامتصاص; خصائص القاعدة الحمضية; استخلاص السائل- السائل; النحاس (II); الكوبالت (II); النيكل (II).

Sommaire

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....02

Chapitre I

Généralités et rappels bibliographiques sur

l'extraction liquide-liquide des métaux

I.1. Les métaux de transition.....05

I.1.1. Le cuivre.....06

I.1.2. Le nickel.....06

I.1.3. Le cobalt07

I.1.4. Propriétés physiques et chimiques.....07

I.2. Généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux.....08

I.2.1. Introduction.....08

I.2.2. Propriétés des composants de la phase organique.....08

I.2.2.1. Extractant.....08

I.2.2.2. Le Solvant.....09

▪ Solvants protiques et polaires.....10

▪ Solvants aprotiques et polaires.....10

▪ Solvants aprotiques et dipolaires.....11

▪ Solvants aprotiques et apolaires.....11

▪ Solvants aprotiques et peu polaires.....11

I.2.3. Principe de l'extraction liquide-liquide des métaux de transitions.....11

I.2.4. Paramètres d'extraction.....12

I.2.4.1. Coefficient de distribution.....12

I.2.4.2. Efficacité de l'extraction.....13

I.2.4.3. Facteur de séparation.....14

I.2.5. Classification des mécanismes d'extraction liquide-liquide.....14

I.2.5.1 Extraction par échanges de cations.....14

Sommaire

I.2.5.2. Extraction par chélation.....	16
I.2.5.3. Extraction par solvation.....	16
I.2.5.4. Extraction par échange d'anions.....	17
I.2.6. Effet de la force ionique.....	18
I.2.7. Phénomène de synergie et antagonisme.....	18
I.3. Eléments bibliographiques.....	20
I.3.1. Les grandes classes d'agents extractants.....	20
• Les extractants acides.....	21
• Les extractants basiques.....	21
• Les extractants par solvation.....	21
• Les extractants par chélation.....	21
I.3.2. Extractants usuels dans l'extraction des métaux	22
I.3.2.1. Composés oxygénés.....	22
• Extraction par des acides carboxyliques.....	22
• Extraction par des cétones	23
I.3.2.2. Composés organophosphorés.....	23
• Acides organophosphorés soufrés.....	23
• Acides organophosphorés oxygénés.....	24
I.3.2.3. Composés azotés.....	25
• Extraction par des hydroxyoximes.....	25
• Extraction par des oximes.....	26
• Extraction par des pyrazolones.....	27
• Extraction par des hydroxy Bases de Schiff.....	28
• Extraction par les bases de Schiff du type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée.....	32

Chapitre II

Synthèse et étude structurale des bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée

II .1. Partie expérimentale.....	36
----------------------------------	----

Sommaire

II.1.1. Technique et appareillages utilisés.....	36
II.1.2. Mode opératoire.....	36
• Synthèse des bases de Schiff	36
II.2. Résultats et discussions.....	37
II.2.1. Caractéristiques physiques	37
II.2.2. Spectroscopie infrarouge	38
II.2.3. Equilibre céto-énolique et étude structurale	40
• Effet du solvant.....	44
• Effet du substituant.....	45

Chapitre III

Etude du comportement en phase liquide des bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée

III .1. Partie expérimentale.....	48
III.1.1. Technique et appareillages utilisés.....	48
III.1.2. Mode opératoire.....	49
III.1.2.1. Détermination des pK _a de différents sites par titrage pH-métrique, dans le système homogène.....	49
III.1.2.2. Détermination des pK _a des hydroxyles phénoliques par titrage pH-métrique, dans les mélanges éthanol-eau à différents concentrations.....	49
III.1.2.3. Détermination de la constante de distribution par titrage pH-métrique dans le système hétérogène.....	49
III.1.2.4. Titrage du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) en absence de base de Schiff.....	50
III.1.2.5. Titrage du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) en présence de base de Schiff.....	50
III.2. Résultats et discussions.....	50
III.2.1. Caractère acido-basique d'un extractant dans un système homogène.....	50
• Déprotonation du groupement (C = N ⁺ H).....	53
• Déprotonation du groupement (OH).....	54

III.2.2. Distribution d'un extractant dans un système hétérogène.....	59
III.2.3. Titrage pH-métrique du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) dans le mélange hétérogène en absence et présence des bases de Schiff.....	61

Chapitre IV

Etude de l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par les bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée

IV.1. Partie expérimentale.....	69
IV.1.1. Produits et solutions.....	69
IV.1.2. Techniques et appareillages utilisés.....	70
IV.1.3. Procédure analytique de l'extraction.....	70
IV.2. Résultats et discussions.....	70
IV.2.1. Effet du pH sur l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par les bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée.....	70
IV.2.2. Effet de la concentration de l'extractant.....	77
IV.2.3. Pourcentage d'extraction.....	88
IV.2.4. Comparaison entre les trois extractants.....	90
IV.2.5. Comparaison entre extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II).....	93
Conclusion générale et perspective.....	96
Références bibliographiques.....	99

Liste des figures et des tableaux

Liste des figures

Introduction générale

Figure 1 : Structures générales des trois extractants.....02

Chapitre I

Figure 2: Acides organophosphorés oxygénés24

Figure 3: Isomère syn et anti d' hydroxyoxime.....25

Figure 4: Isomères syn et anti de l' oxime26

Figure 5 : Structures des extractants issues des aminophénols.....29

Figure 6: Structure des complexes par les dérivés de thiazole30

Figure 7 : Structure des complexes, (M = Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II)) avec
N-(2- hydroxy-1-naphthylidene)-2,6-diisopropylaniline et
N-(2-hydroxybenzylidene)-2,3-dimethylaniline..... 30

Figure 8: Structure des complexes, (M = Co(II), Ni(II), et Cu(II)) avec N-(2-
Thienylmethylidene)-1-propanamine et N-(2-thienylmethylidene).....31

Figure 9: Structure de la N,N'-p-phenylene bis (5-amino-2-methoxy-phenol).....31

Figure 10: Structure de N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée
(X= H, CH₃, C₂H₅, OCH₃, F, Cl, Br, I, et NO₂).....32

Figure 11: Structures des Bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline
substituée
(X= p-CH₃, p-OCH₃, p-Br et p-NO₂).....33

Figure 12: Structure chimique des bases de Schiff de type
salicylidène o-, m- et p-toluidine salicylidène 34

Chapitre II

Figure 13 : Réaction de synthèse des bases de Schiff de type
N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée37

Figure 14: Spectre IR de la N-(2-hydroxybenzylidène)-2-chloroaniline.....39

Figure 15: Spectre IR de la la N-(2-hydroxybenzylidène)-3-chloroaniline.....39

Figure 16: Spectre IR de la N-(2-hydroxybenzylidène)-4-chloroaniline.....40

Figure 17: Equilibre céto – énolique de N-(2-hydroxybenzylidène)aniline..... 43

Liste des figures et des tableaux

Figure 18 : Spectres électroniques des bases de Schiff dans le cyclohexane.....	43
Figure 19 : Spectres électroniques des bases de Schiff dans l'éthanol.....	43
Figure 20 : Spectres électroniques des bases de Schiff dans le chloroforme.....	44
Figure 21 : Configuration spatiale de N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée.....	46
Figure 22 : Liaison hydrogène dans les bases de Schiff.....	46

Chapitre III

Figure 23 : Titrage pH- métrique des bases de Schiff (10^{-2} M) protonée, dans le système [eau (HCl $5 \cdot 10^{-2}$ M) – éthanol] par NaOH 10^{-1} M.....	52
Figure 24 : Titrage pH-métrique de N-(2-hydroxybenzylidène)-2-chloroaniline dans différents pourcentages du mélange homogène (éthanol-eau).....	55
Figure 25 : Titrage pH-métrique de N-(2-hydroxybenzylidène)-3-chloroaniline dans différents pourcentages du mélange homogène (éthanol-eau).....	56
Figure 26 : Titrage pH-métrique de N-(2-hydroxybenzylidène)-4-chloroaniline dans différents pourcentages du mélange homogène (éthanol-eau).....	56
Figure 27 : Variation des pK_a de N-(2-hydroxybenzylidène)-2-chloroaniline en fonction des fractions volumiques du mélange éthanol-eau.....	57
Figure 28 : Variation des pK_a de N-(2-hydroxybenzylidène)-3-chloroaniline en fonction des fractions volumiques du mélange éthanol-eau.....	58
Figure 29 : Variation des pK_a de N-(2-hydroxybenzylidène)-4-chloroaniline en fonction des fractions volumiques du mélange éthanol-eau.....	58
Figure 30 : Titrage pH- métrique des bases de Schiff 10^{-2} M par Na OH (10^{-1} M), dans le système hétérogène (eau-chloroforme).....	60
Figure 31 : Titrage du cuivre(II) dans le chloroforme-eau en absence de base de Schiff.....	61
Figure 32 : Titrage du cobalt(II) dans le chloroforme-eau en absence de base de Schiff.....	62
Figure 33 : Titrage du nickel(II) dans le chloroforme-eau en absence de base de Schiff.....	62
Figure 34 : Titrage du cuivre(II) dans le chloroforme-eau en présence de N2HB2ClA.....	63

Liste des figures et des tableaux

Figure 35: Titration du cuivre(II) dans le chloroforme-eau en présence de N2HB3ClA.....	64
Figure 36: Titration du cuivre(II) dans le chloroforme-eau en présence de N2HB4ClA.....	64
Figure 37: Titration du cobalt(II) dans le chloroforme-eau en présence de N2HB2ClA.....	65
Figure 38: Titration du cobalt(II) dans le chloroforme-eau en présence de N2HB3ClA.....	65
Figure 39: Titration du cobalt(II) dans le chloroforme-eau en présence de N2HB4ClA.....	66
Figure 40: Titration du nickel(II) dans le chloroforme-eau en présence de N2HB2ClA.....	66
Figure 41: Titration du nickel(II) dans le chloroforme-eau en présence de N2HB3ClA.....	67
Figure 42: Titration du nickel(II) dans le chloroforme-eau en présence de N2HB4ClA.....	67

Chapitre IV

Figure 43: Influence du pH sur l'extraction du Cu ⁺² par N-(2-hydroxybenzylidène)-2-chloroaniline.....	73
Figure 44: Influence du pH sur l'extraction du Cu ⁺² par N-(2-hydroxybenzylidène)-3-chloroaniline.....	73
Figure 45: Influence du pH sur l'extraction du Cu ⁺² par N-(2-hydroxybenzylidène)-4-chloroaniline.....	74
Figure 46: Influence du pH sur l'extraction du Co ⁺² par N-(2-hydroxybenzylidène)-2-chloroaniline.....	74
Figure 47: Influence du pH sur l'extraction du Co ⁺² par N-(2-hydroxybenzylidène)-3-chloroaniline.....	75
Figure 48: Influence du pH sur l'extraction du Co ⁺² par N-(2-hydroxybenzylidène)-4-chloroaniline.....	75
Figure 49: Influence du pH sur l'extraction du Ni ⁺² par N-(2-hydroxybenzylidène)-2-chloroaniline.....	76

Liste des figures et des tableaux

Figure 50: Influence du pH sur l'extraction du Ni ⁺² par N-(2-hydroxybenzylidène)-3-chloroaniline.....	76
Figure 51: Influence du pH sur l'extraction du Ni ⁺² par N-(2-hydroxybenzylidène)-4-chloroaniline.....	77
Figure 52: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du Cu ⁺² N-(2-hydroxybenzylidène)-2-chloroaniline.....	78
Figure 53: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du Cu ⁺² par N-(2-hydroxybenzylidène)-3-chloroaniline....	79
Figure 54: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du Cu ⁺² par N-(2-hydroxybenzylidène)-4-chloroaniline....	79
Figure 55: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du Co ⁺² par N-(2-hydroxybenzylidène)-2-chloroaniline.....	80
Figure 56: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du Co ⁺² par N-(2-hydroxybenzylidène)-3-chloroaniline.....	80
Figure 57: Influence de la concentration de l'extractantsur l'extraction du Co ⁺² par N-(2-hydroxybenzylidène)-4-chloroaniline.....	81
Figure 58: Influence de la concentration de l'extractantsur l'extraction du Ni ⁺² par N-(2-hydroxybenzylidène)-2-chloroaniline.....	81
Figure 59: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du Ni ⁺² par N-(2-hydroxybenzylidène)-3-chloroaniline.....	82
Figure 60: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du Ni ⁺² par N-(2-hydroxybenzylidène)-4-chloroaniline.....	82
Figure 61 : Spectre IR du complexe de cuivre(II)-ligand.....	83
Figure 62 : Spectre IR du complexe de nickel(II)-ligand.....	84
Figure 63 : Spectre IR du complexe de cobalt(II)-ligand.....	84
Figure 64 : Spectre UV-visible du complexe de cuivre(II)-ligand.....	85
Figure 65: Spectre UV-visible du complexe de cuivre(II)-ligand.....	86
Figure 66: Spectre UV-visible du complexe de cuivre(II)-ligand.....	86
Figure 67: Géométrie octaédrique proposée du complexe ML ₂ (H ₂ O) ₂ (M = Cu, Co ou Ni).....	87
Figure 68: Géométrie tétraédrique proposée du complexe CoL ₂ (H ₂ O) ₂	87
Figure 69: Effet du pH sur le pourcentage d'extraction du cuivre (II) par les bases	

Liste des figures et des tableaux

de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée.....	89
Figure 70: Effet du pH sur le pourcentage d'extraction du cobalt (II) par les bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée.....	89
Figure 71: Effet du pH sur le pourcentage d'extraction du nickel (II) par les bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée.....	90
Figure 72: Comparaison de l'extraction du Cu^{2+} par les trois extractants	91
Figure 73: Comparaison de l'extraction du Co^{2+} par les trois extractants.....	92
Figure 74: Comparaison de l'extraction du Ni^{2+} par les trois extractants.....	92
Figure 75: Pourcentage de l'extraction du Cu^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} par N2HB2ClA ($2 \cdot 10^{-2}$ M).....	93
Figure 76: Pourcentage de l'extraction du Cu^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} par N2HB3ClA ($2 \cdot 10^{-2}$ M).....	94
Figure 77: Pourcentage de l'extraction du Cu^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} par N2HB4ClA ($2 \cdot 10^{-2}$ M).....	94

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau 1 Les propriétés physico-chimiques du cuivre, nickel et cobalt	08
Tableau 2: pH de demi-extraction de Ni(II), Co(II), Cu(II) et Fe(III) par HNPz ...	27

Chapitre II

Tableau 3: Les points de fusion des bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée	38
Tableau 4: IR des bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée	38
Tableau 5: λ_{max} des bandes UV des bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée dans le cyclohexane.....	45

Chapitre III

Tableau 6 : Valeurs des pK_a des bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée.....	53
--	----

Liste des figures et des tableaux

Tableau 7 : Constantes de dissociation acide (pK_a) des bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée dans les mélanges éthanol-eau à différents Pourcentages.....	55
Tableau 8: Constantes de dissociation acide (pK_a) des bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée dans le milieu aqueux.....	57
Tableau 9 : Valeurs des pK_A et $\log K_d$ des bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée	60

Chapitre IV

Tableau10: Valeurs ($\log K_{ex}$) d'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel (II) par des bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)-aniline substituée.....	91
---	----

Introduction générale.

L'évolution des techniques industrielles a souvent entraîné une production de déchets et de polluants. Dans le but de la protection de l'environnement les industriels ont été amenés à prendre des mesures afin de diminuer la quantité et la toxicité des polluants industriels. Cette lutte a contribué au développement des techniques liées au progrès industriel et protection de l'environnement. L'extraction liquide-liquide montre toujours sa présence comme un procédé industriel simple et efficace malgré ses inconvénients (large consommation des solvants organiques et coût élevé pour l'acquisition et la disposition de ces solvants). [1]

Tout au long du développement de cette technique, différents types d'extractants organiques ont été utilisés. Il s'agit généralement des composés organiques dotés d'un fort pouvoir de coordination vis-à-vis des ions métalliques. Notre équipe a entrepris depuis quelques années le développement des techniques de dépollution, facile dans sa mise en œuvre, performante et respectueuse de l'environnement vis-à-vis de cations métalliques, divers et par l'utilisation des différents extractants. [2-18]

Parmi le choix d'extractants nous sommes intéressés aux bases de Schiff bidentées de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée par l'atome de chlore en position ortho, méta ou para dans la partie aniline (Figure 1) dont leur simple mode de synthèse ainsi que leur stabilité et leur potentialité de constituer des bons extractants.

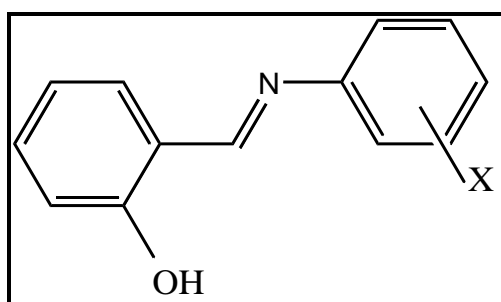


Figure 1 : Structures générales des trois extractants

(X= oCl, mCl et pCl).

Ces bases de Schiff comportent en outre des groupements imine (C=N) et hydroxyle (OH) reliant deux noyaux aromatiques comme noyau de l'aniline

substituée et noyau de l'aldéhyde salicylique, ce qui leur permet de former des chélates avec les ions métalliques.

L'objectif de ce travail est l'étude l'extraction liquide-liquide du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) en milieu sulfate de force ionique unitaire dans le chloroforme par ces trois bases de Schiff à 25°C.

Le travail réalisé, outre l'introduction générale et la conclusion générale se divise en quatre chapitres décrits ci-dessous:

Le premier chapitre porte sur les généralités de l'extraction liquide-liquide des métaux de transition ainsi que des rappels bibliographiques concernant les différents extractants utilisés en général et les extractants des bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée tout en particulier.

Le second chapitre est réservé à la synthèse, la caractérisation et l'étude structurale des bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée.

Le troisième chapitre traite l'étude du comportement acido-basique en phase liquide dans les deux systèmes homogène et hétérogène de nos bases de schiff.

Les résultats expérimentaux de l'extraction liquide-liquide du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par nos bases de schiff sont détaillés dans le quatrième chapitre.

Nous terminons en fin ce travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives.

Chapitre I

*Généralités et rappels bibliographiques sur
l'extraction liquide-liquide des métaux.*

Ce chapitre propose un certain nombre d'outils bibliographiques permettant de comprendre les démarches adoptées au cours de nos travaux. La technique d'extraction utilisée dans le cadre de notre étude est l'extraction liquide-liquide. Le principe de cette technique ainsi que les grandeurs caractéristiques des équilibres associés sont représentés dans ce chapitre.

I.1. Les métaux de transition

Les métaux de transitions sont les éléments chimiques dont les atomes ont une sous-couche électronique d incomplète, ou qui peuvent former des cations dont la sous-couche électronique d est incomplète. Cette définition correspond à des éléments partageant un ensemble de propriétés communes. Comme tous les métaux, ce sont de bons conducteurs de l'électricité. Ils sont solides dans les conditions normales de température et de pression, avec une masse volumique et une température de fusion élevés. Ils ont le plus souvent des propriétés catalytiques remarquables, aussi bien sous leur forme atomique que sous leur forme ionique. Ils peuvent former une grande variété d'espèces ioniques dans une gamme d'états d'oxydation étendue, grâce à la faible différence d'énergie entre ces différents états d'oxydation, ce qui donne lieu à des complexes diversement colorés en raison des différentes transitions électroniques au sein de la sous-couche d incomplète. Ils sont également susceptibles de former de nombreux composés paramagnétiques sous l'effet d'électrons non appariés dans la sous-couche d .

Dans le tableau de Mendeleïeff, les métaux de transitions constituent un pont entre les deux classes d'éléments. La caractéristique principale est la présentation des orbitales d insaturés en électrons. Les 5 orbitales d se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon la règle de Hund.

Une autre caractéristique de métaux de transition est la facilité à former des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons. Ceux-ci s'unissent aux métaux de transition par un type de liaison particulière, dite liaison de coordination, nettement plus faible que la liaison de covalence. La liaison de coordination mise en commun d'une ou de plusieurs paires d'électrons, en provenance d'une orbitale du ligand, avec des orbitales vides du métal. Leur caractéristique la plus importante est la gamme étendue de leur degré d'oxydation, à l'exception d'Hg, les éléments extrêmes de chaque période du bloc d n'ont qu'un seul degré d'oxydation différent de zéro. Du fait de ces nombreux degrés d'oxydation stables, les éléments du bloc d possèdent donc une chimie redox très riche. Les degrés

d'oxydation inférieurs donnent un caractère réducteur à l'espèce considérée, tandis que les degrés d'oxydation supérieurs donnent un caractère oxydant. En effet, de nombreuses réactions utilisées en chimie analytique font intervenir ces ions. [19-22]

I.1.1. Le cuivre

Le cuivre est un métal ductile, malléable, de couleur rougeâtre, de symbole Cu, de numéro atomique 29 et de masse atomique égale 63.55 g.mol^{-1} . Il appartient au groupe IB de classification périodique. Le degré d'oxydation dans l'environnement est (+II), mais peut également exister au degré(0), c'est-à-dire à l'état métallique, ainsi qu'aux degrés (+I) et (+III). Il se coordine à divers ligands inorganiques et organiques, sous sa forme oxydée et dans les solutions, ces complexes sont très stables.

Le cuivre constitue un système d^9 dans son état d'oxydation (+II) le plus usuel, 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 Oh , est caractérisée dans le visible par une large bande d'absorption renvoyant à la transition ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$.

Il existe à l'état natif et principalement dans des minerais et largement utilisé dans l'industrie et dans la fabrication d'alliages. Ce métal est présent dans l'environnement de manière ubiquitaire. 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. En outre, des irritations des voies aériennes supérieures et cutanées ont aussi été rapportées.

I.1.2. Le nickel

Le nickel, de symbole Ni, est un élément métallique de numéro atomique 28. Associé au fer, il constitue le noyau de la terre. On le trouve dans un certain nombre de minéraux arséniés et sulfurés. Le nickel occupe le huitième groupe de transition. Sa masse atomique est $58,71 \text{ g.mol}^{-1}$. Il est représenté sur notre planète par 5 isotopes stables : ${}^{58}\text{Ni}$ (68,25 % des atomes), ${}^{60}\text{Ni}$ (26,10 %), ${}^{61}\text{Ni}$ (1,15 %), ${}^{62}\text{Ni}$ (3,60 %), ${}^{64}\text{Ni}$ (0,90 %) et 7 isotopes radioactifs identifiés. Le nickel est le 22e élément le plus courant dans la croûte terrestre.

C'est un métal de couleur blanc argente, très brillant par polissage, dur, malléable et ductile. Il a des propriétés mécaniques voisines de celles du fer et sert à la préparation de nombreux alliages. La chimie de coordination du nickel regroupe une grande variété des ligands mono et polydente, susceptibles de former des complexes avec le métal oxydé. Les états d'oxydation du nickel sont multiples et peuvent aller du degré 0 au degré 4. Il faut toutefois noter que les états d'oxydation -1 et -2 ont été cités dans la littérature. Cependant l'état d'oxydation le plus courant est le degré +2.

L'état d'oxydation II du nickel, la couche (d) comporte 8 électrons. Pour cet état, les coordinences 4, 5 sont plus principalement et 6 est fréquemment rencontrée. La coordinence 4 est relativement courante avec une géométrie tétraédrique ou plan carré. Les complexes tétraédriques sont le plus souvent, fortement colorés, bleu ou vert. Pour des ligands halogénés tels que Cl, Br et I, les bandes d'absorption sont respectivement situées à 4090, 3790 et 3820 cm^{-1} . Les complexes de géométrie plane carrée sont, quant à eux, généralement de couleur jaune, rouge ou marron. La coordinence 5 se rencontre souvent avec des ligands du type donneur tel que N^- ou P^- , formant ainsi des polychélates. La coordinence 6 est la plus commune des géométries pour le nickel à l'état d'oxydation II. La valeur de $10Dq$ correspondant à l'énergie entre les orbitales t_{2g} et e_g , due à la dégénérescence des orbitales d varie en fonction du type de ligand associé.

I.1.3. Le cobalt

Le cobalt est un élément chimique de série des métaux de transitions, a été découvert par Georg Brandt en 1735, de symbole Co, de numéro atomique 27 et de masse atomique égale $58.93\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. C'est un métal dur, gris, brillant et ferromagnétique. Il ne réagit ni avec l'eau, ni avec l'air à température ambiante. Le cobalt est un élément utilisé dans les batteries, dans les alliages résistants à l'usure. En solution, il peut exister aux états d'oxydation +2 et +3, l'état +2 étant considéré comme le plus stable dans la plupart des conditions environnementales. Le sulfate de cobalt et ses formes hydratées font partie des sels de cobalt les plus courants.

I.1.4. Propriétés physiques et chimiques

Les propriétés physico-chimiques du cuivre, nickel et cobalt sont représentées dans le tableau 1.

Tableau 1: Les propriétés physico-chimiques du cuivre, nickel et cobalt. [19-22]

Symbole chimique	Cu	Ni	Co
Nombre atomique	29	28	27
Masse atomique g.mol ⁻¹	63.55	58.71	58.93
Masse volumique g/cm ⁻³ à 20°C	8.96	8.90	8.90
Configuration électronique	[Ar] 3d104s1	[Ar] 3d84s2	[Ar] 3d74s2
Isotope	de 63 à 67	de 56 à 66	de 56 à 60
Température de fusion	1084.62°C	1452°C	1495°C
Température d'ébullition	2562°C	2732°C	2927°C
Etat d'oxydation	1, 2 et 3	2 à 3	2 à 3
Etat physique	solide	solide	solide

I.2. Généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux

I.2.1. Introduction

Le procédé d'extraction liquide-liquide consiste à mettre une phase liquide, contenant divers solutés à séparer, en présence d'une seconde phase liquide, immiscible à la première et capable d'extraire sélectivement certains solutés présents dans la première phase. Dans la pratique, l'une des deux phases est de nature aqueuse, contenant des ions, qui selon la nature et la composition de la solution, existent sous la forme d'ions libres ou d'ions complexés ; tandis que l'autre est constituée d'un diluant organique, non miscible à l'eau, composée de l'extractant.

Chaque soluté à extraire se partage entre les deux phases. L'équilibre est caractérisé par un coefficient de distribution D . Ce dernier est égal le rapport des activités chimiques d'un soluté entre deux phases. Le passage du substrat de la phase aqueuse vers la phase organique est appelée extraction. L'opération inverse est appelée dés extraction.

I.2.2. Propriétés des composants de la phase organique

I.2.2.1. Extractant

L'extractant est une molécule organique active et responsable du transfert d'un ou plusieurs solutés d'une phase à l'autre. En général c'est un produit très visqueux ou solide. Il dissout dans un diluant pour assurer un bon contact entre les deux phases aqueuse et organique, et possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un complexe organométallique soluble dans la phase organique.

Le choix de l'extractant constitue une étape importante pour réaliser une extraction efficace. Généralement il est déterminé suite à un arrangement entre des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques; cependant il est impératif que l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquelles on peut citer:

- avoir un fort coefficient de distribution vis-à-vis du soluté à extraire,
- une faible solubilité dans l'eau dont le but de minimiser les pertes et éviter que l'opération sera un simple transfert de pollution.
- une différence de masse volumique de l'ordre de 10% entre les deux phases organique et aqueuse, dont le but est d'assurer une décantation aisée.
- une faible viscosité moins de 3 mPa.s; sa valeur permet de déterminer la quantité d'énergie qu'il faudra fournir au système (agitation, pompes...) pour assurer une dispersion des phases.
- la tension interfaciale détermine l'efficacité de la dispersion, sa valeur basse conduit à la formation d'émulsion, la décantation devient pratiquement impossible,
- une stabilité physico-chimique, l'extractant ne se dégrade pas sous l'effet d'oxydation, de température et du pH, il ne participe pas à des réactions non réversibles avec les solutés,
- pour la mise en œuvre du procédé, la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité doivent être prises en considération. L'extractant utilisé doit être non toxique et non corrosif et pour éviter des pertes importantes, seuls les extractants les moins volatils sont utilisés dans l'appareillage ouvert.

Théoriquement, un extractant devrait posséder les propriétés énoncées ci-dessus. Il est rare qu'un seul composé recouvre à la fois toutes ces propriétés. Il est souvent préférable de cibler un nombre des propriétés les plus importantes pour augmenter le rendement d'extraction.

I.2.2.2. Le Solvant

C'est un liquide employé pour solubiliser les extractants, en formant une phase organique capable de donner des combinaisons avec le soluté métallique transféré, il présente des propriétés physico-chimiques permettent de former une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse. Le solvant est un milieu dans lequel s'effectue la réaction, mais il n'intervient pas dans celle-ci. Il a la capacité de dissoudre d'autres

substances sans les modifier chimiquement. Il a des caractéristiques différentes qui sont les conséquences de sa structure moléculaire et se caractérise par :

- sa miscibilité à l'eau,
- sa constante d'acidité pKa,
- sa constante diélectrique,
- son moment dipolaire ou son caractère polaire,
- sa densité et sa volatilité,
- sa toxicité.

Les solvants les plus employés sont généralement les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et chlorés. Selon des critères économiques, technique et des interactions spécifiques avec le soluté, on peut classer les solvants en : [23]

▪ **Solvants protiques et polaires**

Un solvant protique et polaire possédant au moins un hydrogène susceptible d'intervenir dans des liaisons hydrogènes. Ceci se rencontre lorsqu'un hydrogène est lié à un hétéroatome. Il possède un fort moment dipolaire (μ élevé) et un pouvoir ionisant. Ils sont miscibles à l'eau. Citons comme exemple le méthanol et l'éthanol. Ce type de solvant est alors donneur ou accepteur de liaison hydrogène.

• **Solvants aprotiques et polaires**

Un solvant polaire et aprotique possédant un moment dipolaire, sans atome d'hydrogène acide (lié à un hétéroatome comme N, O, S). Du fait de la présence d'hétéroatomes, ces composés sont des accepteurs de liaisons hydrogènes, mais l'absence d'hydrogène acide ne leur confère pas de caractère donneur, ils ne peuvent former de liaisons hydrogènes qu'avec des composés acides.

Ceci influence beaucoup leur solvation de composés ioniques, ce qui en fait des solvants de cations. L'anion est non solvato en solution, donc est très réactif. Citons comme exemple le diméthylsulfoxyde (DMSO) et butanone.

- **Solvants aprotiques et dipolaires**

Ce sont des solvants miscibles à l'eau le plus souvent, qui ne donnent et n'acceptent pas de liaisons hydrogènes, et qui ont un fort pouvoir ionisant et un caractère dissociant. Ce sont par exemple l'acétonitrile, l'acétone ou le diméthylsulfoxyde (DMSO).

- **Solvants aprotiques et apolaires**

Ces derniers ne forment pas de liaison H, ils présentent un moment dipolaire très faible et sont souvent non miscibles dans l'eau. Ce sont par exemple le hexane, le benzène, le toluène ou le tétrachlorure de carbone.

- **Solvants aprotiques et peu polaires**

Ce sont des solvants intermédiaires. Ils possèdent un moment dipolaire faible et ne peuvent pas former de liaisons H. On retrouve dans cette famille l'éther, le thioéter ou le tétrahydrofurane. Ces deux dernières familles de solvants seront préférentiellement utilisées en extraction liquide-liquide.

I.2.3. Principe de l'extraction liquide-liquide des métaux de transitions

Le principe de l'extraction liquide-liquide est basé sur la distribution d'une espèce métallique (M), entre deux phases aqueuse et organique non miscibles. Le processus de complexation a lieu à l'interface entre les deux liquides mis en contact. L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules d'agents complexant dont les groupements hydrophiles trempent dans la phase aqueuse. Il forme un front interfacial très polarisé pour attirer les molécules (cations+anion) des sels ou d'acides de la phase aqueuse.[24, 25]

Durant ce transfert le potentiel chimique du soluté de la phase organique augmente alors que celui en phase aqueuse diminue. L'égalité du potentiel chimique des molécules dans les deux phases, à l'équilibre se traduit par la proportionnalité des activités relatives.

Par définition :

$$\mu_{s\text{ aq}} = \mu_{s\text{ aq}}^{\circ} + RT \ln (a_{s\text{ aq}}) \quad (1)$$

$$\mu_{s \text{ org}} = \mu_{s \text{ org}}^{\circ} + RT \ln (a_{s \text{ org}}) \quad (2)$$

où $\mu_{s \text{ aq}}^{\circ}$ et $\mu_{s \text{ org}}^{\circ}$ sont respectivement le potentiel standard en phase aqueuse et le potentiel standard en phase organique, le symbole a_s est l'activité du soluté S.

A l'équilibre, les potentiels chimiques du soluté dans les deux phases sont égaux :

$$\mu_{s \text{ aq}} = \mu_{s \text{ org}} \quad (3)$$

d'où :

$$\mu_{s \text{ aq}}^{\circ} + RT \log (a_{s \text{ aq}}) = \mu_{s \text{ org}}^{\circ} + RT \log (a_{s \text{ org}}) \quad (4)$$

cela permet d'écrire :

$$p = \frac{a_{s \text{ org}}}{a_{s \text{ aq}}} = e^{-\left(\frac{\Delta\mu^{\circ}}{RT}\right)} \quad (5)$$

P : Constante thermodynamique qui définit l'équilibre.

$\Delta\mu^{\circ}$: Enthalpie libre de transfert d'une mole du soluté d'une phase à l'autre.

I.2.4. Paramètres d'extraction

I.2.4.1. Coefficient de distribution

Dans chaque phase, les activités sont liées aux concentrations $C_{s \text{ aq}}$ et $C_{s \text{ org}}$ du soluté en phase aqueuse et organique, par la loi de Nernst :

$$a_s = \gamma_s C_s \quad (6)$$

avec γ_s est le facteur d'activité du soluté S.

La constante d'équilibre s'écrit:

$$P = \frac{\gamma_{s \text{ org}}}{\gamma_{s \text{ aq}}} \cdot \frac{C_{s \text{ org}}}{C_{s \text{ aq}}} \quad (7)$$

Le coefficient de distribution (D) également appelé le coefficient de partage, se définit comme un paramètre expérimental. Il exprime le rapport des teneurs (massiques ou

molaires) d'un soluté entre les deux phases, lorsque l'équilibre est réalisé à une température donnée.

Le coefficient de distribution (D) s'écrit:

$$D = \frac{C_{s \text{ org}}}{C_{s \text{ aq}}} \quad (8)$$

Si (D) est mesuré dans les conditions d'équilibre, (P) s'écrit :

$$p = D \cdot \frac{\gamma_{s \text{ org}}}{\gamma_{s \text{ aq}}} \quad (9)$$

dans le cas des solutions diluées, le facteur d'activité tend vers 1, donc:

$$\frac{\gamma_{s \text{ org}}}{\gamma_{s \text{ aq}}} \approx 1 \quad (10)$$

Alors l'activité est égale à la concentration, donc:

$$P = D \quad (11)$$

Cette grandeur mesure l'affinité du soluté pour les deux phases et dépend généralement de nombreux facteurs (nature du soluté, concentration du soluté, température, pH et composition du solvant).

I.2.4.2. Efficacité de l'extraction

La formule de la fraction molaire f du soluté extrait dans la phase organique est défini par :

$$f = \frac{C_{s \text{ org}} V_{\text{org}}}{C_{s \text{ org}} V_{\text{org}} + C_{s \text{ aq}} V_{\text{aq}}} \quad (12)$$

Le pourcentage d'extraction ($E\% = f \times 100$) est un paramètre souvent utilisé, l'introduction du coefficient de distribution dans cette expression permet d'écrire :

$$E\% = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}}} \times 100 \quad (13)$$

Quand les volumes des deux phases sont égaux ($V_{\text{aq}} = V_{\text{org}}$), la relation devient :

$$E\% = \frac{D}{D+1} \times 100 \quad (14)$$

I.2.4.3. Facteur de séparation

Le facteur de séparation, appelé aussi coefficient de sélectivité α_{S_1/S_2} lors de l'extraction de deux solutés S_1 et S_2 dans les mêmes conditions, est défini par :

$$\alpha_{S_1/S_2} = \frac{D_{S_1}}{D_{S_2}} \quad (15)$$

Ce facteur traduit le comportement du système à séparer les deux solutés. La sélectivité est importante lorsque le facteur de séparation est très différent de l'unité. Mais cette condition n'est valable que si les valeurs D_{S_1}, D_{S_2} ne sont pas très élevées.

I.2.5. Classification des mécanismes d'extraction liquide-liquide

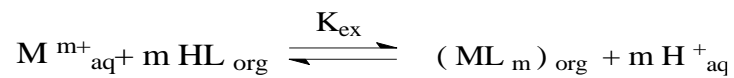
Durant le processus d'extraction, le déplacement d'un soluté ionique d'une phase à l'autre, s'effectue par l'intermédiaire d'une réaction chimique entre le soluté et l'extractant. Il est basé sur la nature des interactions entre les espèces métalliques extraites et les extractants. Il existe quatre types d'extraction:

- l'extraction par échange de cations
- l'extraction par chélation
- l'extraction par solvataion
- l'extraction par échange d'anions

I.2.5.1 Extraction par échanges de cations

Cette extraction fait intervenir l'échange d'un ou de plusieurs protons, entre l'extractant acide et un cation métallique présent dans la phase aqueuse. Ces extractants sont des acides organiques lipophiles, caractérisés par un groupement échangeur de proton (-COOH, -SO₃H, =NH₃, -SH, PO₃H₂, -NH₂, ...), forment avec les cations métalliques des

sels organosolubles. L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse, cette réaction est régie par l'équilibre suivant :



avec :

$$K_{ex} = \frac{[ML_m]_{org} [H^+]_{aq}^m}{[M^{m+}]_{aq} [HL]_{org}^m} \quad (16)$$

Le coefficient de distribution du métal est défini par

$$D = \frac{[ML_m]_{org}}{[M^{m+}]_{aq}} \quad (17)$$

donc :

$$\log D = \log K_{ex} + m \log [HL]_{org} + m pH \quad (18)$$

L'étude des courbes $\log D = f(pH)$ et $\log D = f(\log [HL]_{org})$ nous renseigne sur le nombre de protons échangés et sur la nature du complexe extrait. Ces extractions sont sensibles au pH. Un pH élevé favorise l'extraction tandis que la desextraction s'effectue avec des solutions suffisamment acides.

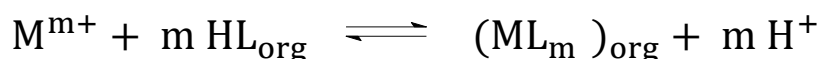
Le facteur de séparation de deux cations métalliques M^{+m} et N^{+n} est défini par la relation :

$$\log \alpha_{MN} = \log \frac{D_M}{D_N} = \log \frac{K_M}{K_N} + (m+n) \log [HL]_{org} + (m-n)p \quad (19)$$

La sélectivité de séparation augmente avec l'augmentation du pH et la molarité de l'extractant si m diffère de n. Par contre pour deux métaux de même valence ($m=n$), le facteur de séparation ne dépend que de la différence des valeurs des constantes d'extraction et de la différence des rayons ioniques des cations étudiés, le moins volumineux étant le mieux extrait.

I.2.5.2. Extraction par chélation

Dans le procédé d'extraction par chélation, l'extractant agit à la fois comme un solvant et comme un échangeur de cation. Il possède un groupement fonctionnel acide faible (-OH ou -SH) et un groupement donneur (atomes d'oxygène ou d'azote), susceptible de se coordonner avec le métal. Celui-ci est extrait sous forme d'un chélate métallique. L'équilibre est décrit comme suit:



I.2.5.3. Extraction par solvation

Un composé organique est dit solvatant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. Les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphoryles. L'extraction par solvation d'un cation métallique M^{m+} dans un milieu aqueux contenant l'anion minéral A^- par un extractant L, est décrite par l'équilibre suivant :



$$\text{avec : } K_{ex} = \frac{[ML_n A_m]_{org}}{[M^{m+}]_{aq} [A^-]_{aq}^m [L]_{org}^n} \quad (20)$$

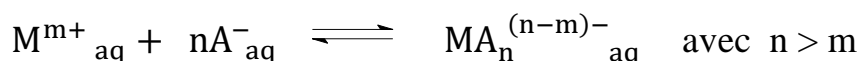
d'où

$$\log D = \log K_{ex} + m \log [A^-]_{aq} + n \log [L]_{org} \quad (21)$$

D'après cette expression, le coefficient de distribution (D) augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extractant (L) dans la phase organique ou de l'anion (A^-) dans la phase aqueuse. L'utilisation expérimentale de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques de l'équilibre en faisant varier un seul paramètre.

I.2.5.4. Extraction par échange d'anions

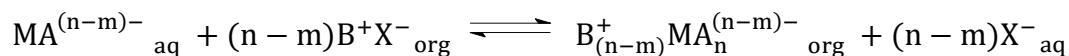
Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. Ce mode d'extraction intervient avec les extractants basiques, telles que les amines et les sels d'ammonium. Dans certains milieux aqueux, les ions métalliques peuvent se présenter sous forme de complexes anioniques. Ce type d'extraction est régi par l'équilibre suivant:



L'extraction d'anions métallates est associée à des cations organiques [ammonium (R_4N^+), arsonium (R_4As^+), phosphonium (R_4P^+)...] accompagnés par un anion minéral X^- .

Les espèces anioniques formées ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique.

L'équilibre d'extraction correspond dans un échange d'anions qui doit satisfaire à l'électroneutralité des phases est s'écrit :



avec :

$$K_{ex} = \frac{[B^+_{(n-m)}MA^{(n-m)-}_{org}]_{org} [X^{-}]^{(n-m)}_{aq}}{[MA^{(n-m)-}]_{aq} [B^+X^{-}]^{(n-m)}_{org}} \quad (22)$$

donc :

$$\log D = \log K_{ex} + (n-m)\log [B^+X^{-}]_{org} - (n-m) \quad (23)$$

D'après cette relation, l'augmentation de la concentration du cation organique (B^+ , X^-) et la réduction de la concentration de l'anion X^- en phase aqueuse améliore l'extraction.

I.2.6. Effet de la force ionique

La force ionique notée I , est un des principaux facteurs influençant l'activité des ions en solution aqueuse. Dans le procédé d'extraction la concentration des anions constituant le

milieu aqueux exerce un effet très important sur l'extraction des ions métalliques, puisque la concentration est liée à la force ionique du milieu aqueux.

La force ionique est définie par l'expression suivante et s'exprime en mol.L⁻¹.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad (24)$$

I : La force ionique du milieu aqueux.

Z_i : Nombre de charge de l'espèce i.

C_i : Concentration molaire de l'espèce i.

I.2.7. Phénomène de synergie et antagonisme

Dans le procédé d'extraction d'un métal par l'utilisation de deux extractants à la fois dans la phase organique, est permis parfois d'augmenter les rendements d'extraction.

Si on pose D₁ et D₂ respectivement, les coefficients de distribution d'un métal pour deux extractants L₁ et L₂ dans les mêmes conditions d'extraction, le mélange des deux extractants produit une extraction de coefficient de distribution D₁₊₂ supérieur à D₁+D₂, on dit qu'il y a un phénomène de synergie.

Taube et al. [26] ont défini le phénomène de synergie en extraction liquide-liquide par l'augmentation du coefficient de distribution d'un métal par l'utilisation d'un mélange de deux extractants.

L'effet inverse est appelé synergisme négatif ou antagonisme. Ce phénomène de synergie est lié à l'apparition d'un complexe, comprenant l'espèce métallique et des molécules des deux extractants.

Le coefficient de synergisme est défini par l'expression suivante:

$$S = \text{Log} \frac{D_{1+2}}{D_1 + D_2} \quad (25)$$

Quand S > 0 la synergie est positive.

Quand S < 0 la synergie est négative.

S = 0 absences d'effet de synergie.

D₁ : est le coefficient de distribution obtenue avec l'extractant 1.

D_2 : est le coefficient de distribution obtenue avec l'extractant 2.

D_{1+2} : est le coefficient de distribution obtenue avec le mélange 1+2.

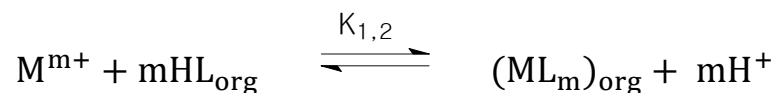
Plusieurs systèmes de synergie ont été définis. Healy [27] a défini la classification suivante pour tous les systèmes de synergie par association de deux extractants:

- Extractant échangeur de cations / extractant neutre.
- Extractant échangeur de cations / extractant échangeur d'anions.
- Extractant échangeur d'anions / extractant solvant.
- Deux extractants échangeurs de cations.
- Deux extractants solvants.
- Deux extractants échangeurs d'anions.

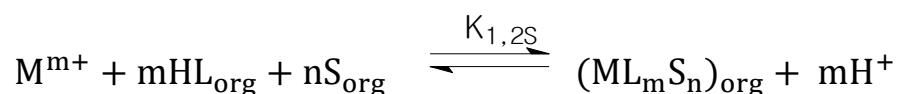
Le mélange d'un extractant acide (HL), chélatant ou non et d'un extractant solvant (S), constitue le système synergique les plus étudiés dans la littérature, il répond à plusieurs critères proposés par Irving et permet de prévoir la synergie: [28]

- un premier extractant acide est capable de neutraliser la charge des cations métalliques,
- un second extractant se substitue aux molécules d'eau de coordination du complexe métallique neutre, le rendant ainsi plus lipophile,
- le deuxième extractant est coordonné moins fortement que le premier,
- la coordination du métal est favorable,
- la géométrie des extractants n'entraîne pas d'encombrement stérique qui puisse empêcher l'extraction.

Les équilibres qui décrivent l'extraction d'un métal dans un tel système sont les suivants:

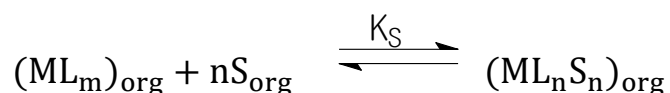


(Équilibre d'extraction de M par HL seul)



(Équilibre d'extraction de M par le mélange HL+S)

De ces deux équilibres découle l'équilibre synergique suivant:



I.3.Eléments bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des métaux

Un grand nombre de travaux est cités dans la littérature et qui vise le développement des processus de séparation et de concentration des métaux, par utilisation de la technique d'extraction liquide-liquide. Compte tenu de la facilité de sa mise en œuvre et de la diversité de ses domaines d'application, l'extraction liquide-liquide constitue une technique des plus prometteuses et des plus utilisées dans le domaine de la séparation et la concentration des ions métalliques à partir de solutions aqueuses.

En effet, depuis ses premières applications dans l'industrie nucléaire durant les années 40 (séparation, récupération et purification d'éléments radioactifs), cette technique n'a cessé de se développer, pour s'étendre à des secteurs aussi divers que les industries pharmaceutique, agroalimentaire, pétrolière, pétrochimique ou l'hydrométallurgie.

La mise au point d'agents extractants spécifiques et hautement sophistiqués sur le plan structural a permis par ailleurs, l'utilisation de cette même technique séparative, dans des domaines aussi sensibles et actuels que ceux de l'environnement (purification et valorisation d'effluents liquides industriels pollués) ou des sciences de la vie (désintoxication médicamenteuse par voie orale ou cutanée).

La littérature, particulièrement prolixe dans ces domaines, comporte un nombre considérable de publications, d'ouvrages et de mises au point. De ce fait, nous ne citerons dans ce qui suit, que les résultats sur l'extraction liquide-liquide des cations métalliques par les bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée et ceux ayant trait directement à nos travaux.

I.3.1. Les grandes classes d'agents extractants

Il existe plusieurs systèmes de classification des agents extractants de métaux dont le plus important se base sur leur mécanisme d'extraction. Les extractants peuvent être classées comme suit: [29-37]

- **Les extractants acides:**

- Les acides mono- et dialkylphosphoriques, tels que les acides mono- et di-(2-éthylhexyl) phosphoriques et l'acide di(p-octylphényl)phosphorique.
- Les acides phosphoniques, comme par exemple l'acide mono (2-éthylhexyl)phosphonique.
- Les acides phosphiniques, comme l'acide di(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinique et l'acide di(2-éthylhexyl)phosphinique.

- **Les extractants basiques:**

-Les amines primaires, secondaires et tertiaires et les sels d'ammonium quaternaires, tels que: la di(tridécyl)amine, la di(isotridécyl)amine, la tri(octyl)amine, la tri(isooctyl)amine et le chlorure de tri(octylméthyl)ammonium.

- **Les extractants solvatants:**

- Les trialkylphosphates, comme le tri(n-butyl)phosphate.
- Les dialkylalkylphosphonates, tel que le di-n-butylbutylphosphonate.
- Les oxydes de tri-alkylphosphines comme exemple l'oxyde de tri-octyl phosphine.

- **Les extractants chélatants :**

Les oximes, les acylpyrazolones et les hydroxy bases de Schiff.

Comme dans le cas de la classification des systèmes d'extraction, il n'existe pas de consensus sur la classification d'agents extractants, car il existe toujours des extractants spéciaux qui n'entrent dans aucune des grandes catégories classées.

Les agents extractants ont des mécanismes d'actions différentes dans l'extraction, de plus ils ont des caractéristiques spécifiques d'agents extractants pour lesquelles ils sont utilisés à l'échelle industrielle; ces caractéristiques sont:

- un faible prix de revient
- une très faible solubilité dans les phases aqueuses
- une très forte solubilité dans les diluants couramment utilisés
- une bonne stabilité chimique pour une réutilisation dans plusieurs cycles d'extraction
- la formation d'émulsion instable avec les phases aqueuses

- un fort pouvoir d'extraction
- une réextraction facile possible
- L'inflammabilité, la non volatilité et la non toxicité
- une bonne cinétique d'extraction .

I.3.2. Extractants usuels dans l'extraction des métaux de transitions

Plusieurs types de molécules ont été utilisés dans l'extraction des métaux de transition. L'extraction s'effectue soit par formation de paires d'ions, soit par solvation ou soit par chélation. Ces schémas d'extraction ne sont toutefois pas exclusifs puisqu'ils peuvent coexister; ainsi il n'est pas rare de rencontrer un extractant agissant à la fois comme chélatant et solvant dans le même procédé.

Dans tous les cas, on peut toujours différencier les extractants en fonction de types des groupements mis en jeu dans la liaison avec le métal et selon la nature de l'atome mis en jeu dans la liaison métal extractant (atome d'azote, d'oxygène ou un autre type d'atome donneur). La liaison sera plus ou moins forte et plus ou moins stable, ceci aura alors une influence sur l'extraction. Cependant, d'autres paramètres influencent sur l'extraction, par exemple la structure générale des extractants.

I.3.2.1. Composés oxygénés

- **Extraction par des acides carboxyliques**

Les acides carboxyliques (RCOOH) peuvent extraire les ions métalliques par échange cationique grâce à leur fonction acide, mais aussi par solvation en impliquant le doublet libre de la fonction C=O.

Preston et al. [38] ont étudié l'extraction des ions métalliques par les acides versatique, 10,2-bromodécanoïque, naphénique et diisopropylsalicylique, dans le xylène. Ils montrent que le nickel(II) est extrait par l'acide 2-bromodécanoïque à $pH_{1/2}$ de 4,49. Les autres le $pH_{1/2}$ sont supérieurs à 5,26. Dans le cas des autres extractants, un pH de demi-extraction supérieur à 5,26 a été obtenu.

L'extraction du nickel(II) par différents ligands ont permis d'établir un caractère, échangeurs de cations et agissant par le doublet de leurs atomes d'oxygène [39, 40].

- **Extraction par des cétones**

Les cétones sont des composés de type $R(C=O)R'$. Elles permettent l'extraction d'ions métalliques à travers l'atome d'oxygène doublement lié au carbone. L'extraction s'effectue par solvatation. En effet, compte tenu qu'aucun hydrogène labile n'est présent sur la cétone, cet extractant ne peut agir comme un échangeur cationique.

Przeszlakowski et al. [41] ont étudié l'extraction des métaux en milieu ammoniacal, ils observent que la meilleure extraction par fer(II) à $pH_{1/2} = 1,55$, suivi du cobalt(II) à $pH_{1/2} = 4,0$. Alors que les $pH_{1/2} = 6,6$ pour le cuivre(II), le zinc(II) et le nickel(II). A partir du $pH = 8$, l'extraction diminue fortement, en raison de l'apparition de complexes ammoniacqués non extractibles. La désextraction est rapide (3 minutes maximum) en solution diluée d'acide sulfurique.

I.3.2.2. Composés organophosphorés

Les extractants organophosphorés de par leurs multiples applications, occupent une place prépondérante dans les procédés d'extraction liquide-liquide. De nombreux composés organophosphorés sont utilisés à l'échelle industrielle dans l'extraction des radioéléments, des métaux lourds et des terres rares. Grâce à leurs bonnes propriétés physico-chimiques, ces agents extractants se classent parmi les plus performants dans les procédés de traitement des minerais. Parmi les agents extractants organophosphorés utilisés à l'échelle industrielle, on cite, le tributylphosphate(TBP), l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique(D2EHPA) et le trioctylphosphine oxyde (TOPO) [42]. Il existe deux classes des acides organophosphorés, les acides organophosphorés soufrés et oxygénés.

- **Acides organophosphorés soufrés**

Les composés les plus courants sont les di-2,4,4-tri-méthylpentyl monothiophosphinique (Cyanex 302) et di-(2,4,4-tri-méthylpentyl) thiophosphinique (Cyanex 301). Contrairement aux extractants monothiophosphiniques, les liaisons hydrogènes intermoléculaires, se présentent sous forme dimère dans des solvants de faibles polarités, [43] les extractants dithiophosphiniques sont de forme monomère. En effet, le groupement S-H est un donneur de proton relativement faible, [44] et l'atome de soufre agit comme un accepteur de proton, nettement moins fort que l'oxygène.

Brian et al. [45] ont étudié l'extraction du cobalt(II) et du nickel(II) par les Cyanex 301, 302 dans le toluène en présence de sulfate d'ammonium. Ils montrent que le Cyanex 301 est le plus puissant vis-à-vis du nickel et cobalt.

- **Acides organophosphorés oxygénés**

Les acides organophosphorés oxygénés comportent un groupement $\text{POH}(=\text{O})$, ils sont très utilisés en extraction liquide-liquide. Ces extractants sont susceptibles d'extraire les ions métalliques à la fois par échange cationique et par solvation, en effet l'atome d'oxygène doublement lié avec l'atome de phosphore peut former avec un complexe neutre une liaison solvatante. Les composés organophosphorés oxygénés les plus utilisés sont présentés dans la figure 2. [46]

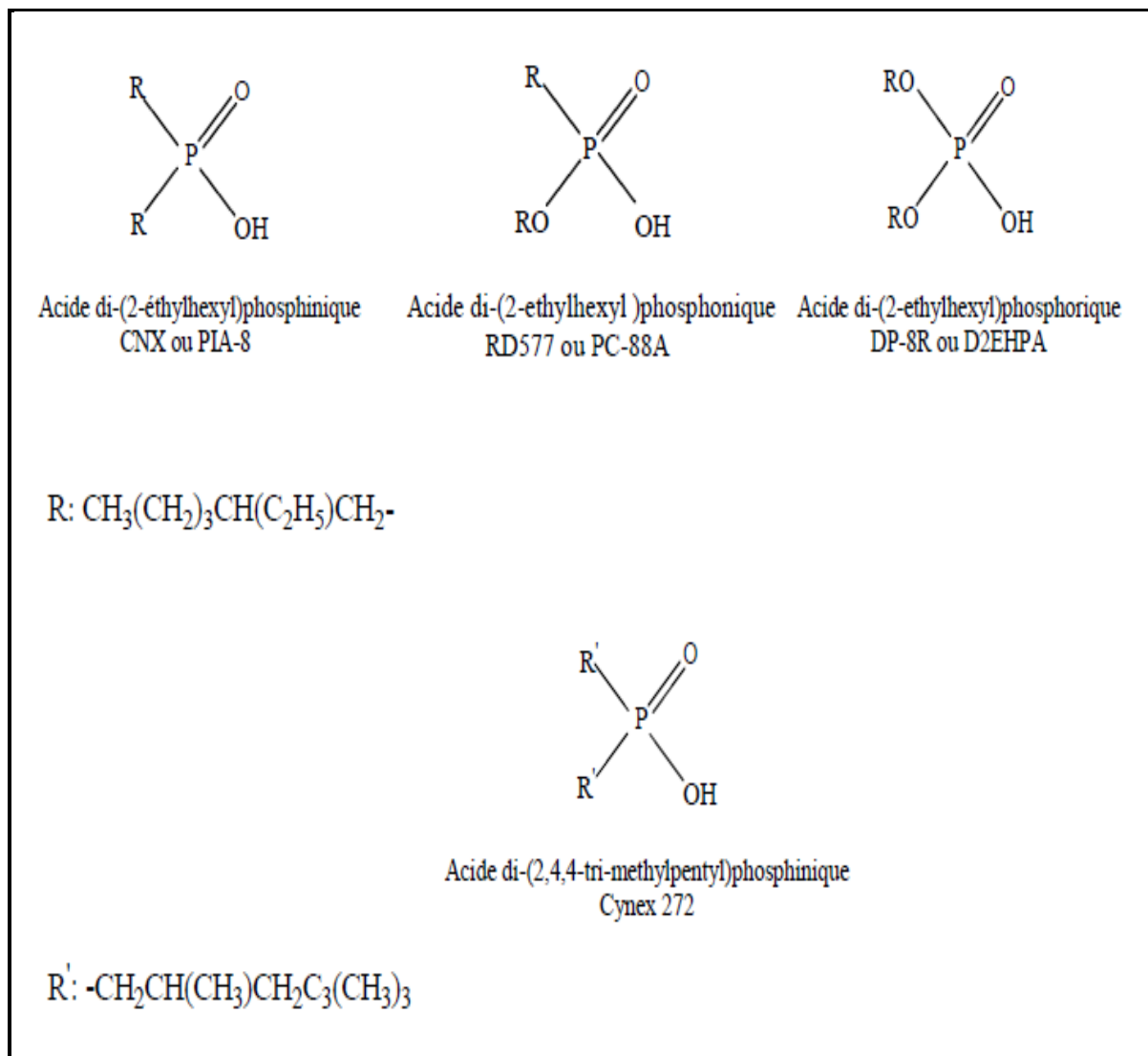


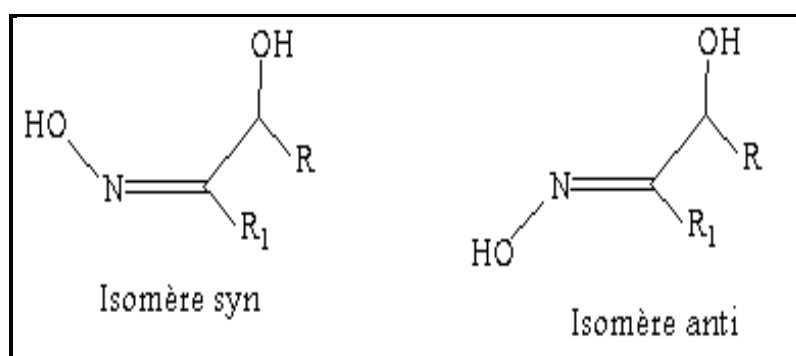
Figure 2: Acides organophosphorés oxygénés. [46]

I.3.2.3. Composés azotés

Dans cette catégorie sont regroupées toutes les espèces contenant au moins un atome d'azote au niveau du site réactionnel de l'extractant. Lorsque l'extraction de l'ion métallique est réalisée par formation de liaison N-métal, l'extractant agit généralement en tant que solvant. Cela est dû au pK_a relativement élevé des systèmes azotés. Cependant, d'autres atomes donneurs présents dans la molécule, tels que l'oxygène ou le soufre, sont susceptibles d'induire également une liaison avec le métal. Dans ce groupe, on trouve essentiellement les hydroxyoximes, les oximes, les pyrazols et les hydroxy bases de Schiff.

• Extraction par des hydroxyoximes

Les hydroxyoximes ont la particularité de regrouper en leur sein une partie oximique et une partie alcoolique, leur conférant à la fois la possibilité d'agir en tant qu'agent chélatant (liaison O-métal) et solvant (liaison O-métal et N-métal). De part leur structure, les hydroxyoximes sont susceptibles de former des agrégations dans des solvants généralement peu polaires. Elles peuvent exister sous la forme de deux isomères syn et anti (figure 3).



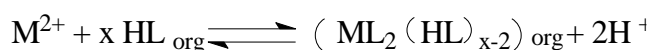
Avec $R > R_1$ et R ou R₁ et un groupement hydroxyle.

Figure 3: Isomère syn et anti d'hydroxyoxime.

Sato et al. [47] ont étudié l'extraction du nickel ($0,16 \text{ mol.L}^{-1}$) dans une solution d'acide chlorhydrique contenant du cuivre et du cobalt par la 5-8- diéthyl-7-hydroxydodecan-6-oxime (LIX 63) ($0,32 \text{ mol.L}^{-1}$) dans le kérosène. Pour le nickel(II), le cuivre(II) et le cobalt(II), l'extraction est maximale pour un pH de 5 environ. L'équilibre est atteint en 2 heures pour le nickel et en 20 minutes pour le cuivre et le cobalt. Le coefficient de distribution des métaux covalents Cu, Ni et Co augmente lorsque la concentration de l'acide chlorhydrique augmente, et cela jusqu'à des concentrations de 4 à 5 mol.L^{-1} .

L'analyse IR des complexes extraits, suggère que les espèces formées en phase organique possèdent une structure dans laquelle un groupement oxime est coordonné au métal par un atome d'oxygène et d'azote. Le complexe du cuivre a une structure plane carrée. Le nickel est octaédrique et le cobalt présentent la forme octaédrique et tétraédrique.

Brian a étudié l'extraction des métaux du Ni(II), Zn(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) et Mn(II) en présence de sulfate de sodium par la N-phénylhydroxamique (LIX 1104) dans le toluène. Le cuivre(II) est extrait à faible pH ($pH_{1/2} \text{ Cu(II)} = 2,3$). Les autres métaux sont extraits aux pH supérieur à 5. L'extraction des ions métalliques peut être décrite par la réaction générale suivante: [48]



Le type du complexe extrait est ML_2 pour le manganèse, le cobalt, le zinc ou le cadmium et $ML_2(HL)$ pour le nickel et le cuivre.

Nishida et al. [49] ont étudiés l'extraction des métaux par l'acide N-phénylhydroxamique. Les complexes extraits sont de types CuL_2 , CoL_2 et $NiL_2(HL)$.

• Extraction par des oximes

Les oximes sont des composés de type $R(H)C=NOH$, ils peuvent exister sous deux formes: les isomère syn et anti (figure 4).



Figure 4: Isomères syn et anti de l'oxime.

Inoue et al. [50] ont étudié l'extraction du cuivre(II) en milieu chlorure ou bromure par la 2-éthylhexanal oxime, ce qui permet d'extraire ce métal. La cinétique d'extraction est

lente et le temps d'équilibre entre 2 et 6 eures. Ce milieu permet aussi d'extraire le nickel avec faible pourcentage.

• **Extraction par des pyrazolones**

Barkat et al. [51, 52] ont étudié l'extraction du zinc(II) et du cadmium(II) en milieu sulfate par 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) en fonction du pH, de la concentration de l'extractant, de la nature de diluant et de la concentration de la phase aqueuse.

Mickler et al. [53] ont étudié l'extraction du nickel(II) par la 4-acyl-5-pyrazolone dans le kérosène, lorsque les concentrations des ions métalliques varient de 10^{-5} à 10^{-4} mol.L⁻¹ et la concentration d'extractant de 10^{-3} à 10^{-3} mol.L⁻¹. Ils trouvent que le pH de demi-extraction égale 6,70.

Ogwuegbu et al. [54] ont étudié l'extraction du nickel(II), du cobalt(II), du cuivre et du fer(III) en milieu sulfate par la 1-phényl-3-méthyl-4-(p-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone (HNPz), dans le chloroforme ou dans un mélange de 80% de chloroforme et 20% d'alcool benzylique. Les pH de demi-extraction obtenus sont représentés dans le tableau 2.

Tableau 2: pH de demi-extraction d Ni(II), Co(II), Cu(II) et Fe(III) par la HNPz. [54]

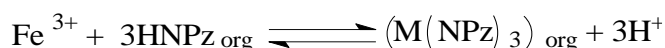
	Ni(II)	Co(II)	Cu(II)	Fe(III)
pH _{1/2}	3.1	4.0	1.9	1.8

Les réactions générales d'extraction sont les suivantes:



avec M: Ni(II), Co(II) et Cu(II).

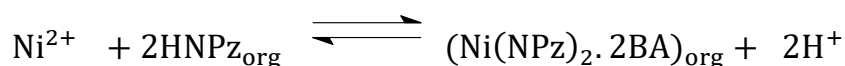
Pour le fer(III):



Les couleurs des complexes du nickel, cobalt, cuivre et fer sont jaune, orange, vert-gris et rouge-bordeaux respectivement. Le fer(III), le cobalt(II) et le cuivre(II) sont quantitativement extraits par HNPz, quelque soit le diluant utilisé(chloroforme, benzène, toluène ou éthylacétate). L'extraction du nickel dans ces diluants est faible, alors que dans

le mélange chloroforme (80%) et d'alcool benzylique (20%) permet d'extraire 100% du nickel. La présence d'alcool benzylique crée donc un effet de synergisme permettant d'améliorer le taux d'extraction. Ils ont trouvé que ce synergisme est dû à la formation des complexes chélates entre l'alcool benzylique et le complexe du nickel.

L'équation générale de cette réaction d'extraction est la suivante:



Avec BA: Alcool benzylique.

La dés extraction du nickel, cobalt et cuivre est réalisée par contact, volume à volume, avec une solution de 0,2 mol.L⁻¹ d'acide chlorhydrique, en moins de 5 minutes. Pour le fer(III), 20 minutes sont nécessaires en présence de 3 mol.L⁻¹ d'acide chlorhydrique.

• Extraction par des hydroxy Bases de Schiff

Aggett et al. [55] ont étudié l'extraction du Cu(II), Fe(III), Co(II) et Ni(II). par des bases de Schiff tétradentées (la bis(acétylacétone)-éthylenediimine, la bis(salicylaldehyde)-éthylenediimine, la bis(benzoyl-acétone)-propylenediimine et la bis(salicylaldehyde)-o-phenylenediimine). L'extraction a été réalisée dans différents solvants (le chloroforme, le toluène et le MIBK), ce permet de déterminer les pH de demi-extraction et la stœchiométrie des espèces extraites.

Abe et al. [56] ont étudié l'extraction liquide-liquide du cuivre(II), manganese (II), cobalt (II), nickel (II) et zinc (II) par les bases de Schiff (acyclique et macrocyclique, contenant des groupements phénoliques). Les groupements phénoliques dans le macrocycle ont conduit à une grande augmentation de l'extraction de ces ions.

Cimmerman et al. [57] ont synthétisé des bases de Schiff tridentées dérivée de salicylaldehyde et des amino alkylpyridines, (2 - (3-pyridylmethyliminomethyl) phénol , 2 - (2-pyridyliminomethyl) phénol, 2 - (2-amino-3-pyridyliminomethyl) phénol , N, N'-bis (salicylidène) -2,3-pyridinediamine, N, N'-bis (salicylidène) -2,6-pyridinediamine et 2 - (2-amino-4- méthoxy-ymethyl-6-méthyl-3-pyridylmethyliminomethyl) phénol). Ces bases de Schiff ont été appliquées pour l'extraction du cuivre(II).

Epstein et al. [58] ont étudié l'extraction du zinc(II) et cadmium(II) par les bases de Schiff issues de la condensation de différents aminophénols avec la 2-pyridinecarboxaldehyde (Figure 5).

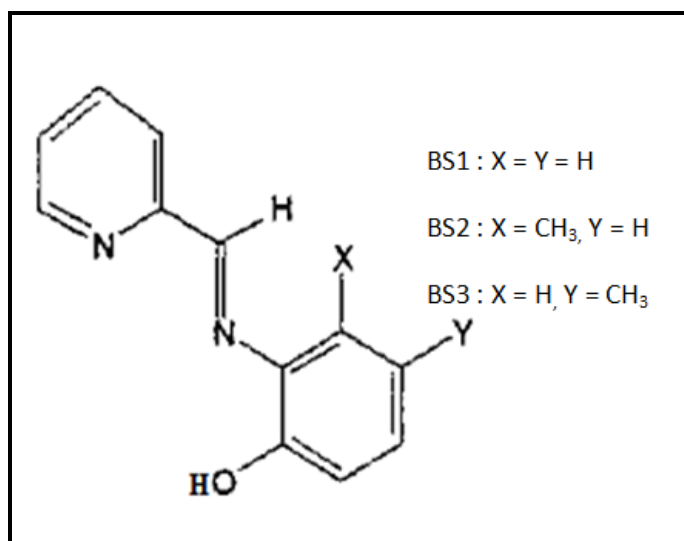


Figure 5: Structures des extractants bases de Schiff issues des aminophénols.[58]

Ritcey [59] a étudié l'effet de diluant sur l'extraction des métaux. Il a observé que l'augmentation de la polarité ou de la constante diélectrique du diluant, l'extraction sera diminuée.

Hadj Youcef a étudié les effets structuraux des o-hydroxy bases de Schiff bidentées, à savoir, N-salicylideneaniline (SA), N-(2-hydroxy-1-naphthalidene) aniline (HNA), la N-salicylidène-1-naphtylamine (SN), et la N-(2-hydroxy-1-naphthalidene)-1-naphtylamine(HNN) (Figure 9), de l'extraction liquide-liquide du cuivre(II). Les valeurs des constantes d'extraction sont calculées dans les différents diluants, à savoir le chloroforme, le toluène et le cyclohexane. Ce qui a permis d'établir l'ordre d'extractibilité suivant: [60]

SA > HNA > SN > HNN dans le chloroforme.

HNA > HNN > SA > SN dans le toluène.

HNA > SA > SN dans le cyclohexane.

Chohan et al. [61] ont observé l'entourage octaédrique lors de la complexation des métaux de transition (Ni(II), Cu(II) et Zn(II)) par les dérivés de thiazole (Figure 6).

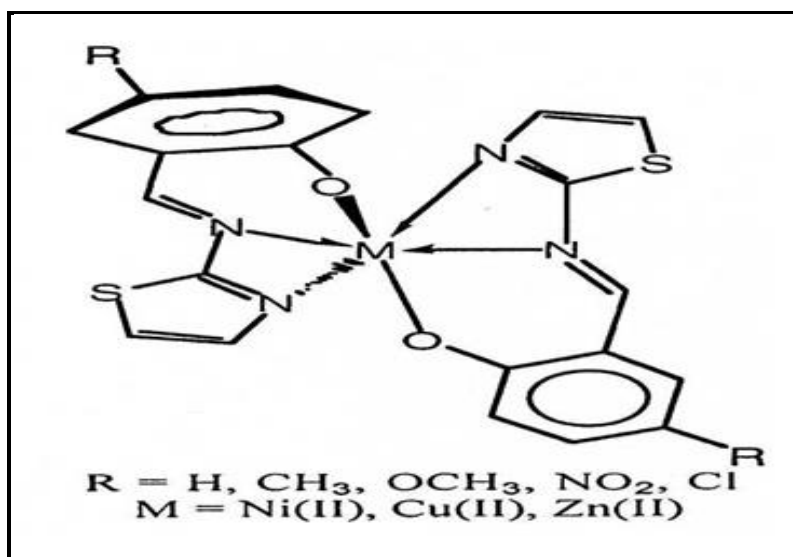


Figure 6: Structures des complexes par les dérivés de thiazole. [61]

Mapari et al. [62] ont observées l'entourage octaédrique lors de l'étude de la structure des complexes du Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) avec le mélange de deux 1 bases de Schiff de type N-(2-hydroxy-1-naphthylidene)-2,6-diisopropylaniline et N-(2-hydroxybenzylidene)-2,3-dimethylaniline (Figure 7).

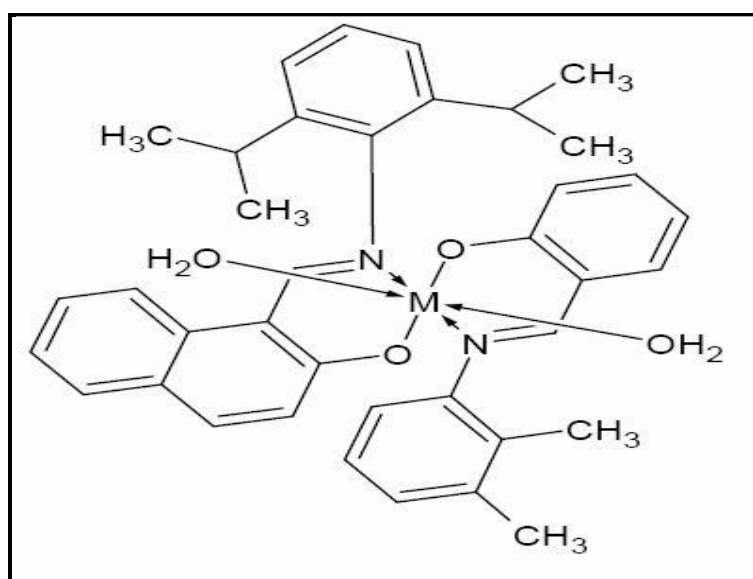


Figure 7: Structure du complexe, (M = Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II)) avec N-(2-hydroxy-1-naphthylidene)-2,6-diisopropylaniline et N-(2-hydroxybenzylidene)-2,3-dimethylaniline. [62]

Kriza et al. [63] ont étudié la complexation du cuivre(II), nickel(II), et cobalt(II) par les bases de Schiff bidentate de types N-(2-thienylmethylidene)-1-propanamine et N-(2-

thienylmethylidene) ethanamine. Les géométries des complexes extraits sont octaédriques pour chaque métal (Figure 8).

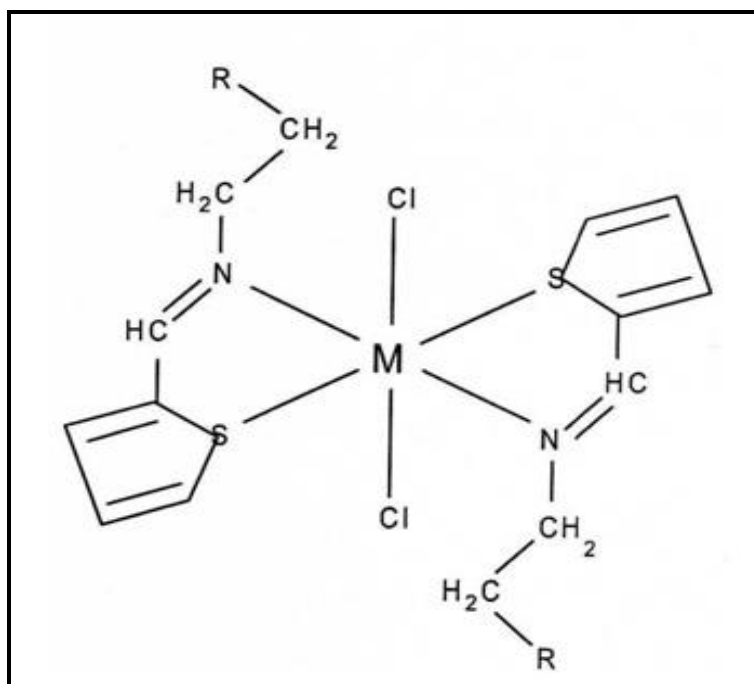


Figure 8: Structure des complexes, (M = Co(II), Ni(II), et Cu(II)). R=CH₃, H) avec *N*-(2-thienylmethylidene)-1-propanamine et *N*-(2-thienylmethylidene). [63]

Al Zoubi et al. [64] ont étudié l'extraction du Cu(II) et Cr(III) par des bases de Schiff de type *N,N'*-*p*-phenylene bis (5-amino-2-methoxy-phenol) dans le chloroforme et nitrobenzène à 25°C, (Figure 9).

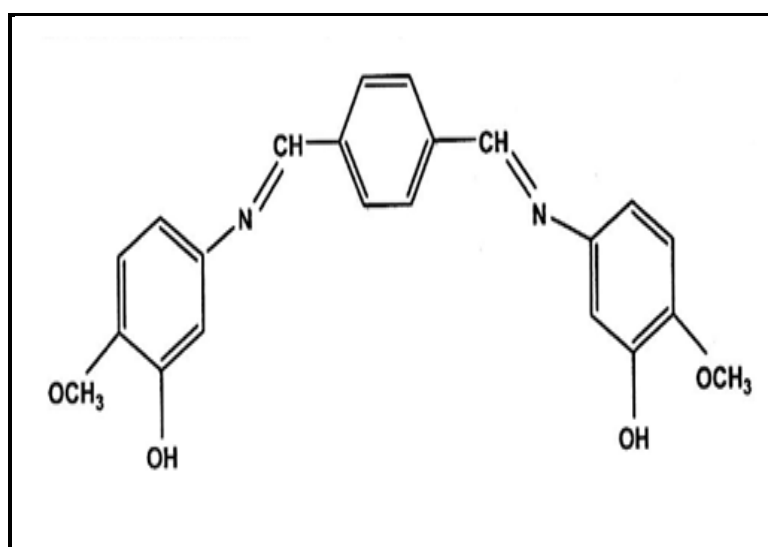


Figure 9: Structure de la *N,N'*-*p*-phenylene bis (5-amino-2-methoxy-phenol).[64]

- **Extraction par les bases de Schiff de types N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée**

La N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée, communément appelée la salicylidèneaniline substituée ou l'anilinesalicylidène substituée est une base de Schiff bidentée ayant un doublet libre d'électrons porté par l'atome d'azote qui lui confère un caractère nucléophile très fort, qui permet d'attaquer facilement les centres actifs de faible densité électronique, tels que l'atome de carbone du groupement carbonyle et les ions des métaux de transitions occupent l'orbitale (d) vide, en donnant un type de liaison connu sous le nom de liaison de coordination [65]. L'utilisation des bases de *Schiff* de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée en extraction liquide-liquide a connu un essor ces dernières décennies. En effet, notre laboratoire a évoqué des travaux réalisés en extraction liquide-liquide par ce type d'extractants (Figure 10). [10, 14, 16]

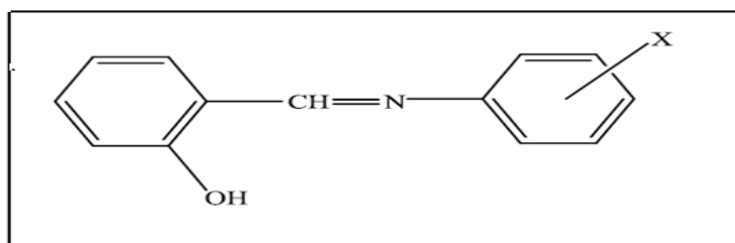


Figure 10: structure de N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée

X= H, CH₃, C₂H₅, OCH₃, Cl, Br, et NO₂. [10, 14, 16]

Boukraa et al. [66] ont étudié l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) dans le milieu sulfate par la N-(2-hydroxybenzylidène)aniline en fonction des paramètres suivants: pH et la concentration d'extractant. Les coefficients stœchiométriques des espèces extraites sont déterminés par la méthode des pentes. Les constantes d'extraction sont déterminées et l'efficacité de l'extraction suit l'ordre croissant suivant : SA-Cu(II) < SA-Co(II) < SA-Ni(II). L'extraction du cobalt(II) et de nickel(II) conduit à la formation de la troisième phase.

Boukraa et al. [67] ont étudié l'effet de la température sur l'extraction liquide-liquide du cuivre(II), cobalt (II) et nickel (II) par la N-(2-hydroxybenzylidène)aniline en milieu sulfate dans le chloroforme. Le procédé d'extraction est endothermique et l'extraction de chaque métal augmente avec l'augmentation de la température. Les valeurs d'enthalpies (ΔH) et d'entropies (ΔS) sont déterminées.

Barkat et al. [68] ont étudié l'extraction liquide-liquide du cuivre (II), par les bases de Schiff du type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée, en milieu sulfate de force ionique unitaire dans le chloroforme. Les constantes d'extraction dépendent de la position du substituant.

Boukraa et al. [69] ont étudié l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate, dans le chloroforme de force ionique unitaire par les bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée (Figure 11). Les complexes extraits dans la phase organique sont de type CuL_2 . Les constantes d'extraction sont déterminées et l'efficacité d'extraction pour ces ligands suit l'ordre suivant:

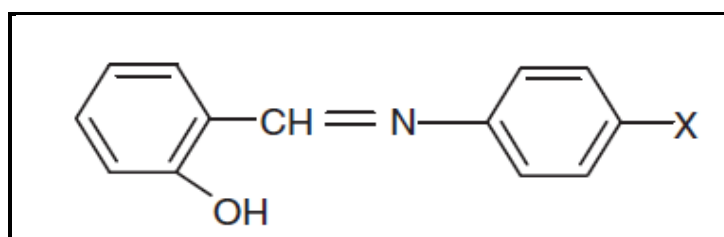
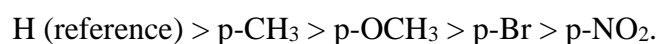


Figure 11: Structure des Bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée.

(X= p-CH₃, p-OCH₃, p-Br et p-NO₂). [69]

Almi et al. [70] ont étudié l'extraction du cuivre (II) en milieu sulfate dans le chloroforme à 25°C de force ionique unitaire, par trois bases de Schiff de types, (N-(2-hydroxybenzylidène)aniline-otoluidine, N-(2-hydroxybenzylidène)aniline-mtoluidine et N-(2-hydroxybenzylidène)aniline-ptoluidine (Figure 12).

La réactivité de ces ligands est étudiée théoriquement, en utilisant les méthodes *ab initio* à HF / 6-31G (d).

Les espèces extraites sont de types CuL_2 avec $CuL_2(HL)$. Les constantes d'extraction sont déterminées et l'efficacité d'extraction pour ces bases de Schiff suit l'ordre suivant :



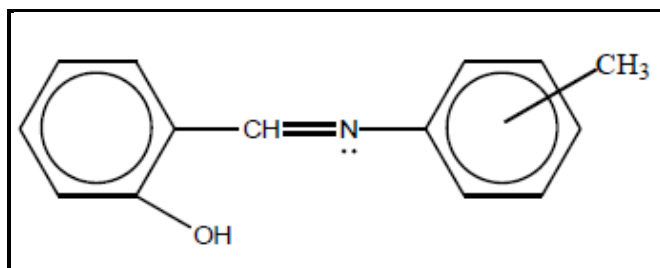


Figure 12: Structure chimique des bases de Schiff de type salicylidène o-, m- et p-toluidine .[70]

Aidi et al. [71] ont étudié l'effet du solvant sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate de force ionique unitaire par la N-(2- hydroxybenzylidène) aniline dans le chloroforme à 25°C. La stœchiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode de pente. Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont de type CuL_2 dans le cyclohexane et le toluène et l'efficacité de l'extraction suit l'ordre suivant: cyclohexane > toluène.

Chapitre II

*Synthèse, caractérisation et étude structurale des
bases de Schiff de type*

N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée.

La condensation de l'aniline substituée par l'atome de chlore en position ortho, méta ou para dans la partie aniline sur l'aldéhyde salicylique nous a permis d'élaborer trois bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée. Le but consiste à étudier les structures de nos composés.

Outre leurs points de fusion, l'ensemble des substrats ont été caractérisés par spectroscopie infra-rouge et ultra-violet.

II .1. Partie expérimentale

II.1.1. Technique et appareillages utilisés

- Températures de fusion : les points de fusion ont été mesurés par le modèle thermique à l'aide d'un appareil de type Buchi Melting Point B-540.
- Spectroscopie infrarouge: les spectres IR ont été enregistrés à l'état solide, sous forme de pastille (KBr) d'environ 1mm d'épaisseur, sur un spectrophotomètre de type SHIMADZU FTIR 8400-S, entre 4000 et 400 cm^{-1} .
- Spectroscopie électronique: les spectres UV ont été enregistrés dans différents solvants avec des concentrations d'environ 10^{-4} M sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 25, en utilisant des cuves de quartz de 1cm d'épaisseur à une température ambiante, entre 500 et 200 nm.

II.1.2. Mode opératoire

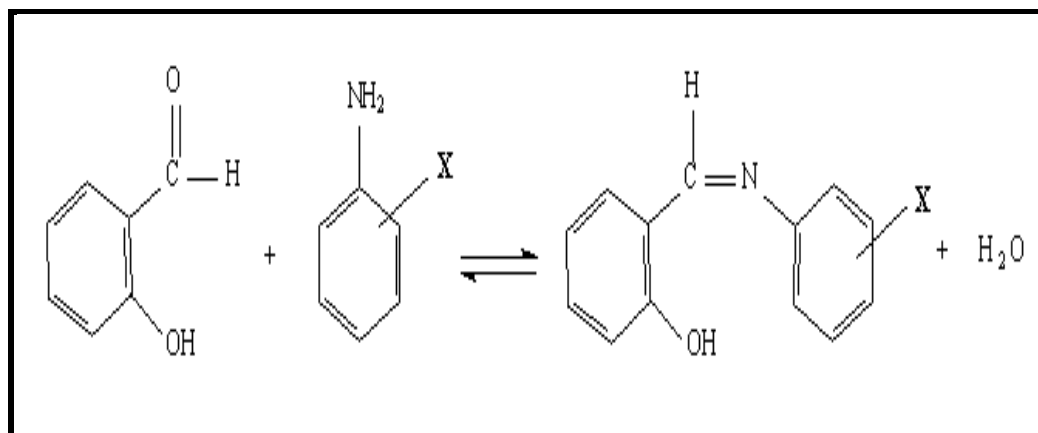
- **Synthèse des bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène) aniline substituée**

L'ensemble de nos bases de Schiff du type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée ont été synthétisées dans notre laboratoire selon le mode opératoire suivant:[72]

Des quantités équimolaires d'aldéhyde salicylique et de l'aniline substituée sont dissoutes dans le minimum d'éthanol pur, puis placées dans un ballon tricol muni d'un agitateur magnétique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre gradué.

L'ensemble est maintenu au reflux et sous agitation pendant deux heures. Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante, puis concentré par élimination du solvant à l'aide de l'évaporateur rotatif. Le produit solide obtenu est filtré, puis recristallisé deux fois dans le minimum d'éthanol pur.

La réaction de synthèse est représentée dans la figure 13 ci-dessous.



(X= ocl, mcl et pcl)

Figure 13 : Réaction de synthèse des bases de Schiff de type
N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée.

II.2. Résultats et discussions

II.2.1. Caractéristiques physiques

Les caractéristiques physiques de nos ligands sont représentées dans le tableau 3 ci-dessous. On peut conclure que la synthèse de nos produits étudiés est d'assez bons rendements, variant entre 78% et 90%.

Les valeurs des températures de fusions obtenues sont généralement en accord avec ceux publiés pour certaines bases de Schiff. [16, 73]

Tableau 3: Les points de fusion des bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée.

Base de Schiff	Rendement %	Aspect et couleur	T de fusion (°c)
N2HB2ClA	78	Poudre jaune	77
N2HB3ClA	88	Paillettes jaunâtres	93
N2HB4ClA	90	Cristaux jaunes	96

II.2.2.Spectroscopie infrarouge

Les spectres IR de nos ligands sont représentés sur les figures 14-16 ci-dessous, parmi les bandes les plus importantes caractérisant nos ligands, les plus dignes d'être relevées sont celles correspondant aux groupements hydroxyles phénoliques (OH) et azométhine (C= N).

Le tableau 4 reflète les bandes d'absorption infrarouge les plus caractéristiques à savoir celles des fonctions hydroxyles phénoliques, situées à 3424-3438 cm^{-1} et des fonctions imines à 1595-1620 cm^{-1} . Les résultats obtenus sont en accord avec ceux indiqués dans les littératures pour les composés analogues. [10, 14, 74]

Outre ces deux fonctions principales, les bandes de faibles intensités observées dans la région 1560 – 1600 cm^{-1} sont causées par les vibrations des squelettes (C = C), dans le plan et caractérisent généralement les structures aromatiques. Les vibrations des liaisons C – H dans ces mêmes structures aromatiques sont caractérisées par deux bandes relativement intenses à 720 et 760 cm^{-1} respectivement. Nos composés ont montré une bande à 1268-1289 cm^{-1} qui est assignée $\nu(\text{C-O})$ à la vibration s'étendant au groupe phénolique.

Tableau 4: IR des bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée.

Base de Schiff	C=N	OH
N2HB2ClA	1595	3438
N2HB3ClA	1620	3434
N2HB4ClA	1596	3424

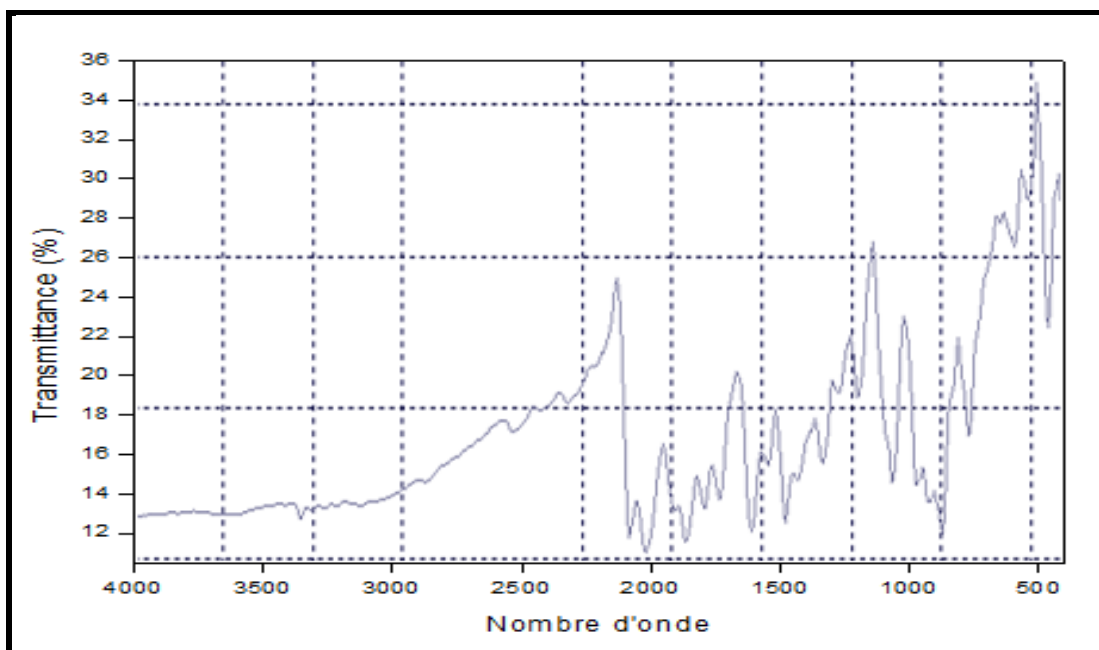


Figure 14: Spectre IR de la *N*-(2-hydroxybenzylidène)-2-chloroaniline.

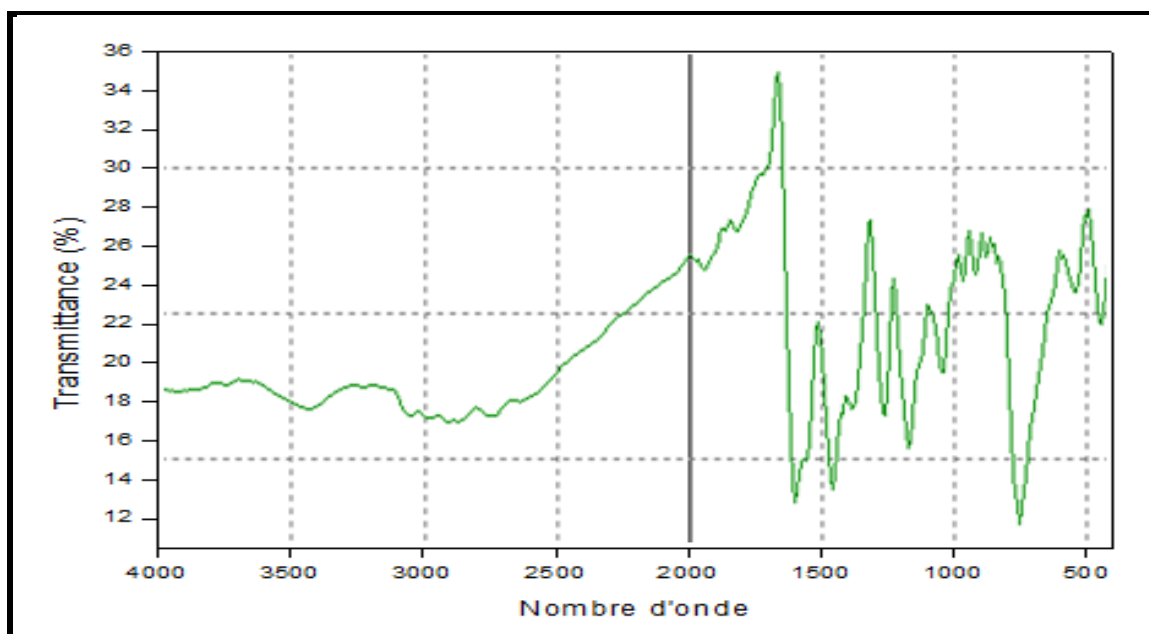


Figure 15: Spectre IR de la *N*-(2-hydroxybenzylidène)-3-chloroaniline.

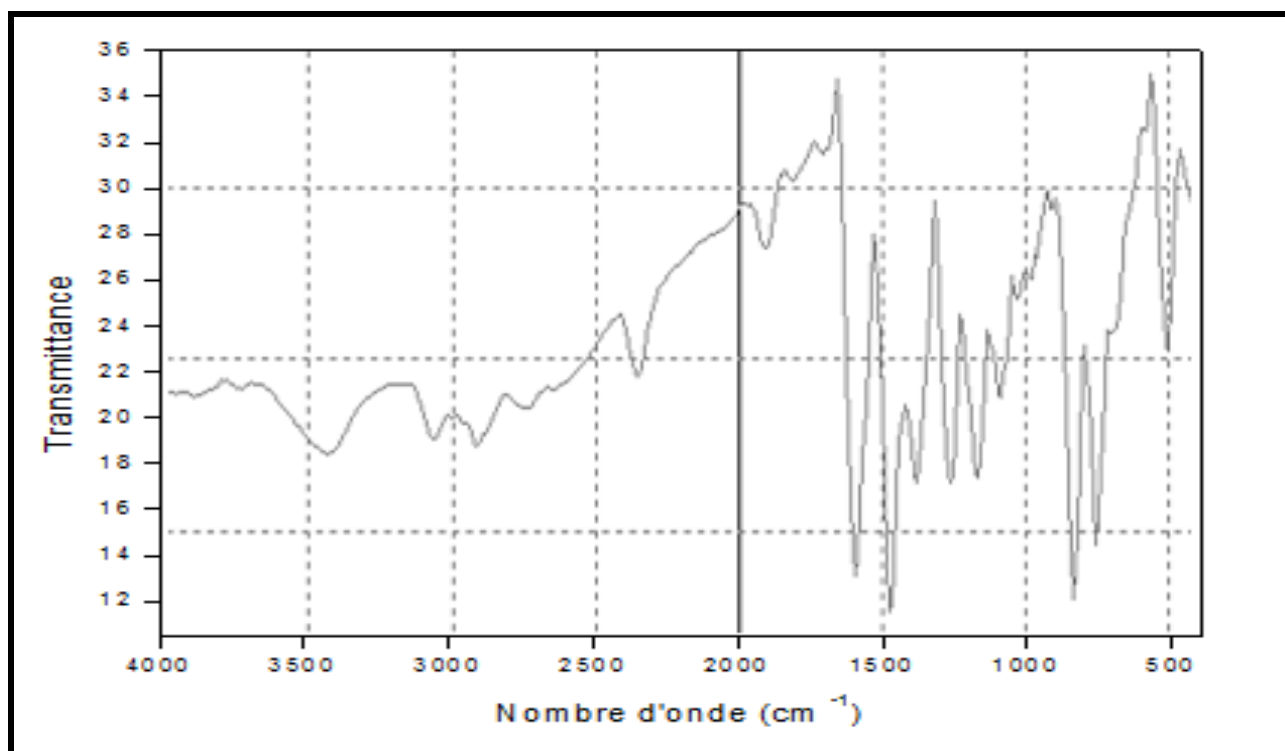


Figure 16: Spectre IR de la *N*-(2-hydroxybenzylidène)-4-chloroaniline.

II.2.3. Equilibre céto-énolique et étude structurale

La famille de *N*-(2-hydroxybenzylidène)aniline, de par leur groupement hydroxyle en α de la fonction imine sont capables dans certains conditions d'établir un équilibre entre deux formes tautomères, une forme énolique et une forme cétonique (Figure 17).

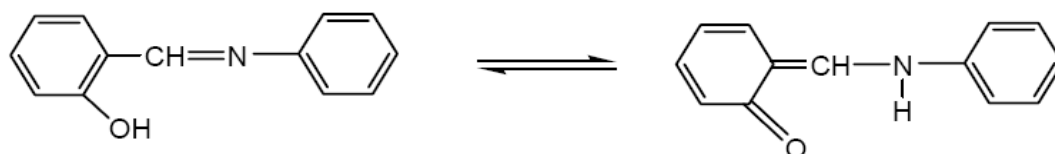


Figure 17: Equilibre céto – énolique de *N*-(2-hydroxybenzylidène)aniline.

Les études spectroscopiques d'absorption UV ont permis d'avancer une hypothèse sur la nature des espèces existées. Le transfert de proton intramoléculaire entre la forme énol stable jaune (forme OH) et la forme cétone orange-rouge (forme NH) est à l'origine de ces deux propriétés. La forme stable est l'énol absorbant en dessous de 400 nm et la forme

cétone métastable est caractérisée par une bande d'absorption large centrée autour de 500 nm. [75-76]

Salman et al. [80] ont fait une mise au point sur l'équilibre céto-énolique des bases de Schiff bidentées différemment substituées. Ils ont étudié le mode d'absorption de ces bases de Schiff dans les solvants de polarités croissantes. Ils ont démontrés que les bases de Schiff à structure purement énolique présentent des bandes en deçà de 400nm, alors que celles adoptant la forme cétonique (en équilibre avec la structure énolique) absorbent en plus entre 450 et 500 nm. Ils ont établi un certain nombre de facteurs empiriques régissent cet équilibre et le déplaçant vers la forme cétonique, il s'agit en l'occurrence de:

- L'aldéhyde salicylique substitué par des atomes de chlore en ortho et para.
- La nature du solvant (les solvants protiques et ceux à forte polarité favorisent la formation de la forme cétonique).

Cohen et al. [81, 82] ont fait une étude systématique des anils. Deux types d'anils existent, le premier est le plus souvent jaune à température ambiante et photochrome, le deuxième orange rouge à température ambiante et thermochrome (changement de couleur réversible avec la température).

L'étude structurale et l'équilibre céto-énolique de la N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée a été étudiée. Les substituants utilisés sont le méthyl, le nitro et le chloro, en position, ortho, méta et para dans la partie aniline. Les spectres électroniques ont été réalisés entre 500 et 200 nm dans les solvants à polarités différentes, à savoir, le cyclohexane, le toluène, l'éthanol, le N,N-Diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO). Les spectres présentent une absorption entre 400 et 200 nm dans les quatre différents solvants, sauf celles substituées en nitro, elles absorbent au delà de cette fréquence. [73]

Barkat a étudié l'effet du substituant et solvant sur la structure de N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée, les substituants utilisés, sont l'ortho méthyl, l'ortho méthoxy, le para méthoxy et le méta chloro dans la partie aniline. Les spectres électroniques ont été enregistrés entre 500 et 200 nm dans les solvants à polarités différentes à savoir le cyclohexane, le chloroforme, l'éthanol et le diméthylsulfoxyde. Ces

*Chapitre II : Synthèse, caractérisation et étude structurale des bases de Schiff de type
N-(2-hydroxybenzylidène) aniline substituée.*

ligands reflètent le même mode d'absorption en deçà de 400 nm, les deux noyaux benzéniques de ces bases de Schiff ne sont guère coplanaires. L'étude de l'influence du solvant sur la structure de ces ligands indique qu'aucun de ces produits n'a subi le moindre changement dans son mode d'absorption. [10]

Hadjeb a étudié l'effet du substituant et du solvant sur la structure de la N-(2-hydroxybenzylidène)aniline. Les substituants utilisés sont le méthyl, le nitro et le chloro, en position, ortho, méta ou para dans la partie aniline. Les spectres électroniques ont été réalisés entre 500 et 200 nm dans des solvants à polarités différentes. Les spectres présentent une absorption entre 400 et 200 nm sauf celles substituées en nitro absorbent au delà de cette fréquence. Ces composés sont caractérisés par une structure où les deux noyaux benzéniques ne sont guères coplanaires. [74]

Boukraa a étudié l'effet du substituant et solvant sur la structure de la N-(2-hydroxybenzylidène)aniline différemment substituée. Les substituants utilisés sont le méthyl, le nitro, le bromo et le méthoxy en position para dans la partie aniline. Les spectres électroniques ont été réalisés entre 450 et 200 nm dans les solvants à polarités différentes à savoir le cyclohexane, le chloroforme et le toluène. Les spectres présentent une absorption au deçà de 400 nm quelque soit la polarité du solvant. L'examen des spectres indique qu'ils sont caractérisés par une seule structure où les deux noyaux benzéniques ne sont guères coplanaires. [83]

Les spectres électroniques de nos bases de Schiff ont été réalisés entre 500 et 200 nm dans les solvants à polarités différentes, à savoir, le cyclohexane, le chloroforme et l'éthanol (figures 18-20 ci-dessous).

L'ensemble de nos composés absorbent en deçà de 400 nm, aucune base de Schiff quelque soit la nature du solvant ou la position du substituant n'absorbe au-delà de cette fréquence. Nous concluons que l'ensemble de nos substrats présentent une seule forme structurale, la forme énolique.

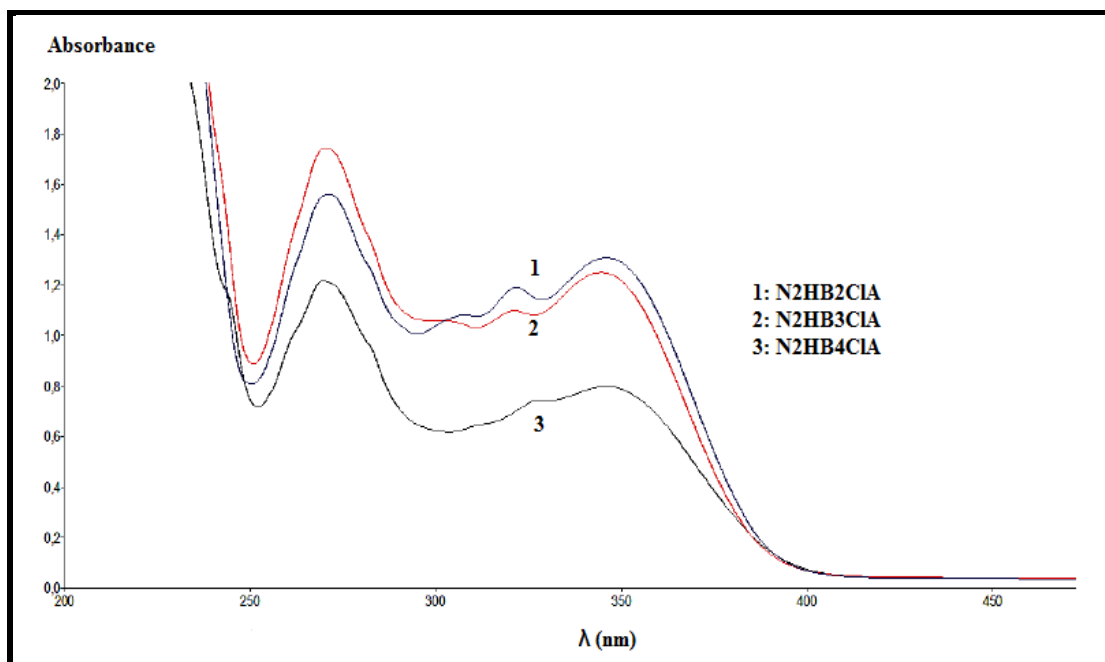


Figure 18 : Spectres électroniques des bases de Schiff de type
N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée dans le cyclohexane.

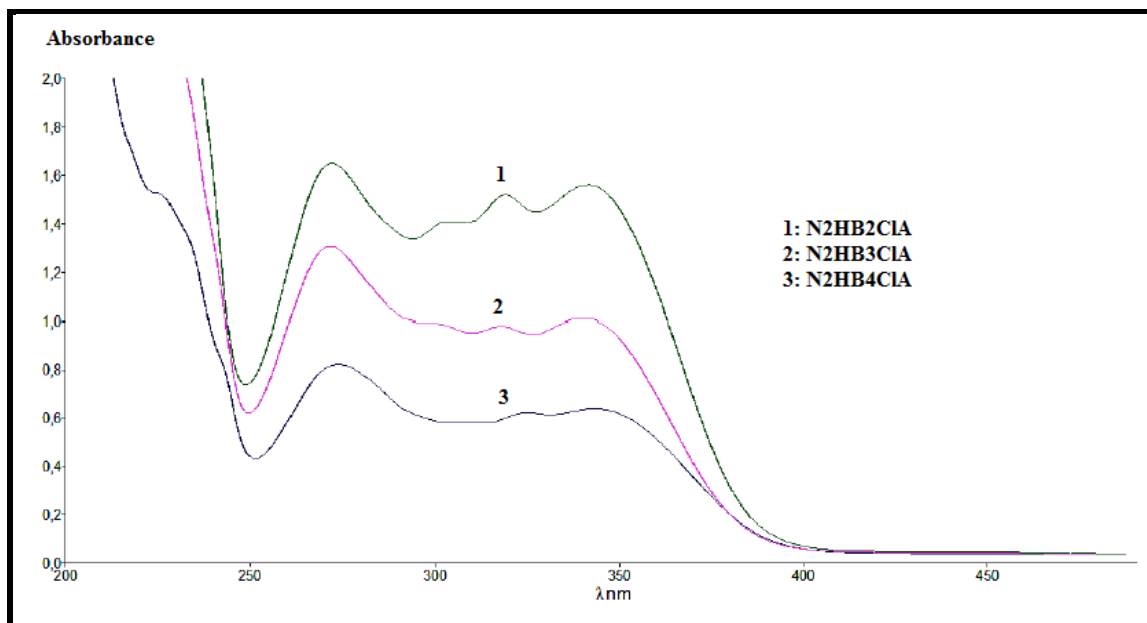


Figure 19 : Spectres électroniques des bases de Schiff de type
N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée dans l'éthanol.

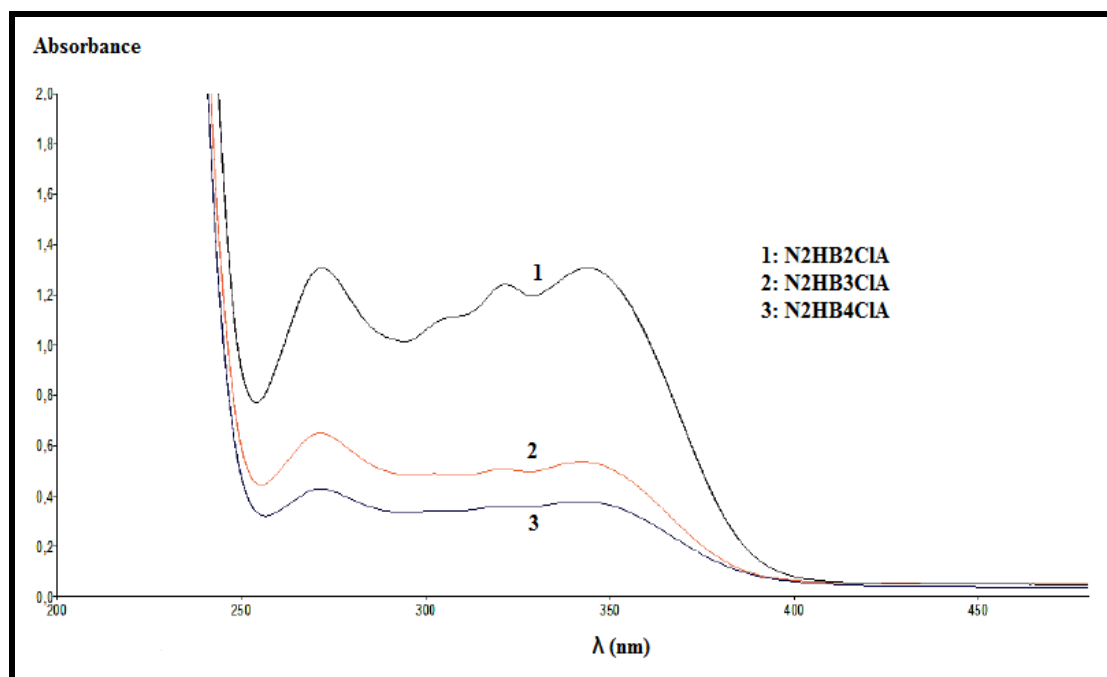


Figure 20 : Spectres électroniques des bases de Schiff de type

N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée dans le chloroforme.

- **Effet du solvant**

L'examen des spectres obtenus de nos bases de schiff dans les trois solvants indique qu'aucun de ces produits n'a subi le moindre changement dans son mode d'absorption.

En conclusion l'effet du solvant même polaire s'avère donc nul, l'effet de l'éthanol est probablement dû à l'établissement de liaison intramoléculaire entre le doublet de l'azote, non liant et le groupement OH.

La liaison hydrogène intramoléculaire accapare donc le doublet de l'azote et rend nul l'effet du solvant quelque soit son caractère.

Ces composés sont caractérisés par la seule forme énolique. La stabilité de cette forme est probablement due à la création de la liaison intramoléculaire entre le doublet de l'azote, non liant et le groupe hydroxyle phénolique. Le changement du milieu du cyclohexane à l'éthanol engendre un déplacement dans certaine de ces bandes. Ces déplacements dus à l'éthanol en raison de l'effet de l'établissement de la liaison hydrogène entre le solvant et le doublet libre de l'azote.

Ces résultats sont proches avec ceux déjà déterminés pour certaines bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée dans les solvants de polarités différentes à savoir le cyclohexane, le toluène, l'éthanol, le N,N-Diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO). [73]

Effet du substituant

Nous avons résumé dans le tableau 5 les longueurs d'ondes maximales de nos bases de Schiff dans le cyclohexane (figure 18). Le cyclohexane a été choisi comme solvant du fait de sa neutralité vis-à-vis des ligands organiques.

Tableau 5: λ_{\max} des bandes UV des bases de Schiff de type

N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée dans le cyclohexane.

Ligand	Bande I	Bande II	Bande III
N2HB2ClA	348	268	239
N2HB3ClA	345	268	240
N2HB4ClA	340	268	232

La détermination des longueurs d'ondes maximales montre que la variation de la position du substituant n'affecte que les transitions incarnées par les bandes I et III, celle correspondant à la bande II restant inchangées à 268 nm.

Nous confirmons en l'occurrence que les bandes I et III correspondent bien à la partie aniline, alors que la bande II est associée à la partie aldéhyde inchangée. Donc les deux moitiés de la molécule absorbent séparément et ne sont guère interagissant. Ce mode d'absorption ne devient évident que si l'on considère là aussi les deux entités (aldéhyde + azométhine), d'une part et l'aniline substituée, d'une autre part dans deux plans différents.

La résonance dans la partie φ_N concerne en l'occurrence le noyau aromatique ainsi que le doublet de l'azote, l'ensemble de leurs orbitales Pz étant quasi-parallèle entre elles. Dans un autre plan la partie φ_c quant à elle engage les orbitales Pz de son noyau aromatique avec celles de la double liaison (C=N) (Figure 21).

Deux configurations cis et trans pouvant caractériser nos ligands, la forme trans est la plus probable étant donné qu'elle seule peut expliquer l'établissement des liaisons hydrogènes dans ces molécules.

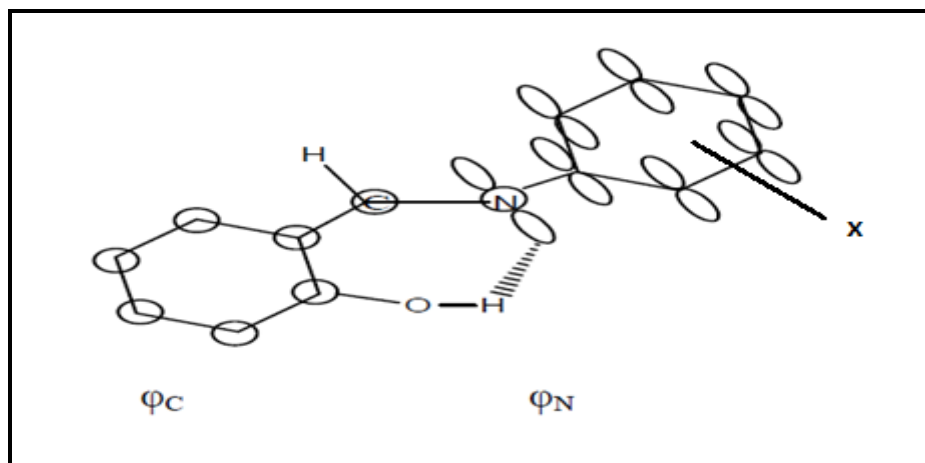


Figure 21 : Configuration spatiale de N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée.

Le mode d'absorption des bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée est similaire. L'effet probable de l'établissement de liaison intramoléculaire entre le groupement hydroxyle de la partie d'aldéhyde salicylique et le doublet non liant de l'azote qui engendre une forte stabilité de la structure énolique de la N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée (figure 22).

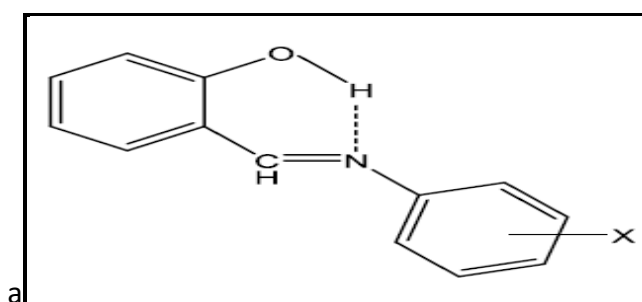


Figure 22: Liaison hydrogène dans les bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée

Ces résultats de l'effet du solvant et substituant sont proches avec ceux déjà évoqués pour les bases de Schiff de type salicylidèneanilines substituées. [10, 73, 74]

Chapitre III

Etude du comportement des bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée

Après les études structurales réalisées sur nos bases de Schiff, nous entamons dans ce qui suit l'étude de leur comportement en solution. L'étude de leur comportement acido-basique à la fois en milieu homogène (éthanol-eau) et dans un système à deux phases (chloroforme-eau) sera réalisée par titrage pH-métrique.

Ces études s'avèrent complémentaires de celles concernant la structure de nos ligands en ce sens qu'elles nous permettront de mieux circonscrire cette structure, en localisant les différents sites acides et basiques de nos extractants.

On outre nous avons effectué les titrages dans un système à deux phases, dont le but de se rapprocher à l'extraction liquide-liquide réalisée ultérieurement.

Nous clorons enfin ce chapitre par l'étude de la distribution et la détermination du pH, de complexation par titrage pH-métrique de nos ligands dans le système à deux phases chloroforme-eau.

Cette étude nous permet l'établissement pour chaque base de Schiff, ses constantes d'acidités et de distribution et de corrélérer éventuellement la valeur de chacune de ses constantes avec l'effet de la position du substituant sur la partie aniline.

III .1. Partie expérimentale

III.1.1. Technique et appareillages utilisés

Les titrages pH-métrique sont mesurés à 0.02 unités par conversion en pH des potentiels et étalonnés suivant la méthode de Gran. [84, 85] Le matériel utilisé pour les titrages pH-métriques de nos bases de Schiff se résume comme suit:

- pH-mètre de type NAHITA 903.
- Electrode de verre combinée.
- Cellule de verre à double parois, thermo-régulée, munie d'un agitateur magnétique.

L'ensemble de ce matériel se trouve au laboratoire de chimie moléculaire et environnement à l'université Mohamed Khider de Biskra.

III.1.2. Mode opératoire

III.1.2.1. Détermination des pK_a de différents sites par titrage pH-métrique, dans le système homogène

Dans une cellule de verre thermorégulée, 25 ml d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique $5 \cdot 10^{-2}$ M de force ionique unitaire ($[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.33\text{M}$) sont mélangés à 25 ml d'une solution éthanolique de base de Schiff $2 \cdot 10^{-2}$ M. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à température ambiante pendant 30 minutes le temps d'atteindre l'équilibre de protonation.

La solution de base de Schiff protonée est ensuite titrée par une solution aqueuse de soude 10^{-1} M de même force ionique.

III.1.2.2. Détermination des pK_a des hydroxyles phénoliques par titrage pH-métrique, dans les mélanges éthanol-eau à différents concentrations

Dans une cellule de verre thermorégulée, les titrages pH-métriques de nos bases de Schiff ont été réalisés dans les différents proportions volumiques éthanol/eau (40/60, 50/50 et 60/40) de force ionique unitaire ($[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.33\text{M}$). Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à température ambiante pendant 30 minutes.

La solution de base de Schiff est titrée par une solution aqueuse de soude 10^{-1} M de même force ionique.

III.1.2.3. Détermination de la constante de distribution par titrage pH-métrique dans le système hétérogène

Dans une cellule de verre thermorégulée, 25 ml d'une solution de base de Schiff 0.02M dissoute dans le chloroforme sont mélangés avec 25 ml, d'une solution aqueuse d'eau distillée de force unitaire ($[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.33\text{M}$). Le mélange est maintenu sous agitation magnétique, à température ambiante pendant 30 minutes.

La solution de base de Schiff est titrée par une solution aqueuse de soude 10^{-1} M de même force ionique.

III.1.2.4. Titrage du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) en absence de base de Schiff

Dans une cellule de verre thermorégulée, 25 ml d'une solution aqueuse (sulfate de cuivre, sulfate de cobalt ou sulfate de nickel) (0.02M) de force ionique unitaire ($[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.33\text{M}$), chaque solution est dissoute dans une solution de chloroforme de 25 ml.

Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à température ambiante pendant 30 minutes. La solution est titrée par une solution aqueuse de soude 10^{-1} M de même force ionique.

III.1.2.5. Titrage du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) en présence de base de Schiff

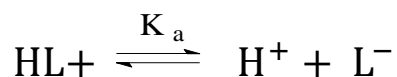
Dans une cellule de verre thermorégulée, 25 ml d'une solution aqueuse (sulfate de cuivre, sulfate de cobalt ou sulfate de nickel) (0.02M) de force ionique unitaire ($[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.33\text{M}$), chaque solution est mélangé avec une solution de base de Schiff (0.02 M) dissoute dans le chloroforme de 25 ml.

Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à température ambiante pendant 30 minutes. La solution de base de Schiff est titrée par une solution aqueuse de soude 10^{-1} M de même force ionique.

III.2. Résultats et discussions

III.2.1. Caractère acido-basique d'un extractant dans un système homogène

Dans un système à une seule phase, le processus de dissociation d'un extractant organique acide (HL) est régi par l'équilibre suivant:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{L}^-]}{[\text{HL}]} \quad (26)$$

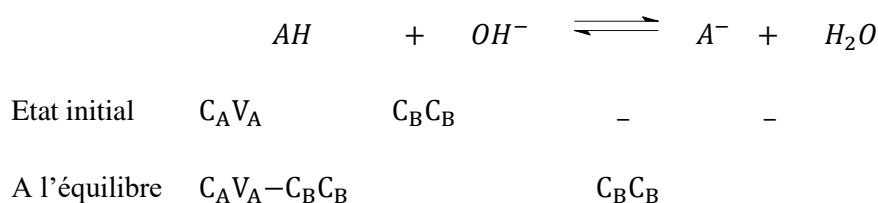
K_a : La constante de dissociation acide ou constante d'ionisation de l'extractant (HL).

Le titrage pH-métrique est une technique usuelle permettant d'évaluer les constantes de dissociation d'un ligand. Le pK_a est déterminé graphiquement par simple lecture à partir du point de demi-équivalence ($V_{\text{éq}}/2$) repéré sur la courbe de titrage $\text{pH} = f(V)$. La demi-équivalence est déduite à travers le point d'équivalence ($V_{\text{éq}}$) par utilisation de la méthode graphique de la tangente.

Dans le cas d'un titrage d'un acide très faible par une base forte le saut du pH ne peut pas être visible au point d'équivalence, le pK_a de l'acide est donc difficile à établir graphiquement par la méthode de la tangente. Dans ce cas la méthode de Gran palie ce problème, le principe sera présenté et qui s'obtient à travers la linéarisation des points situés avant l'équivalence.

Le principe de la méthode de Gran est basé sur l'établissement d'une relation linéaire, entre la concentration de la substance à doser au cours du titrage et le volume V_B de réactif titrant, en ne considérant que les points situés avant l'équivalence de la manière suivante:

Soit le titrage classique suivant (acide faible/ base forte):



C_A , V_A , C_B et V_B représentent respectivement la concentration, le volume de l'acide AH et de la base. Compte tenu de ce bilan pour un volume V_B de base versé, la concentration de l'acide au point d'équivalence s'écrit:

$$[A^-] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \tag{27}$$

Donc la constante d'acidité s'exprime sous la forme:

$$K_a = \frac{[H_3 O]^+ \cdot C_B V_B}{C_A V_A - C_B V_B} \tag{28}$$

L'utilisation de la relation $C_A V_A - C_B V_{\text{éq}}$, on obtient :

$$K_a = \frac{10^{-pH} C_B V_B}{C_B (V_{\text{éq}} - V_B)} \quad (29)$$

Soit :

$$10^{-pH} C_B V_B = K_a C_B (V_{\text{éq}} - V_B) \quad (30)$$

La fonction $f(V_B) = 10^{-pH} C_B V_B$ est une droite de pente $-K_a C_B$, elle s'annule à $V_B = V_{\text{éq}}$. Le pK_a est déterminé à partir de la courbe de titrage par extrapolation à $V_{\text{éq}}/2$.

Les courbes de titrage de nos bases de Schiff préalablement protonées dans le système homogène [eau (HCl $5.10^{-2}M$) – éthanol], sont représentées sur la figure 23ci-dessous. La courbe de titrage acide fort-base forte nous sert ici de référence.

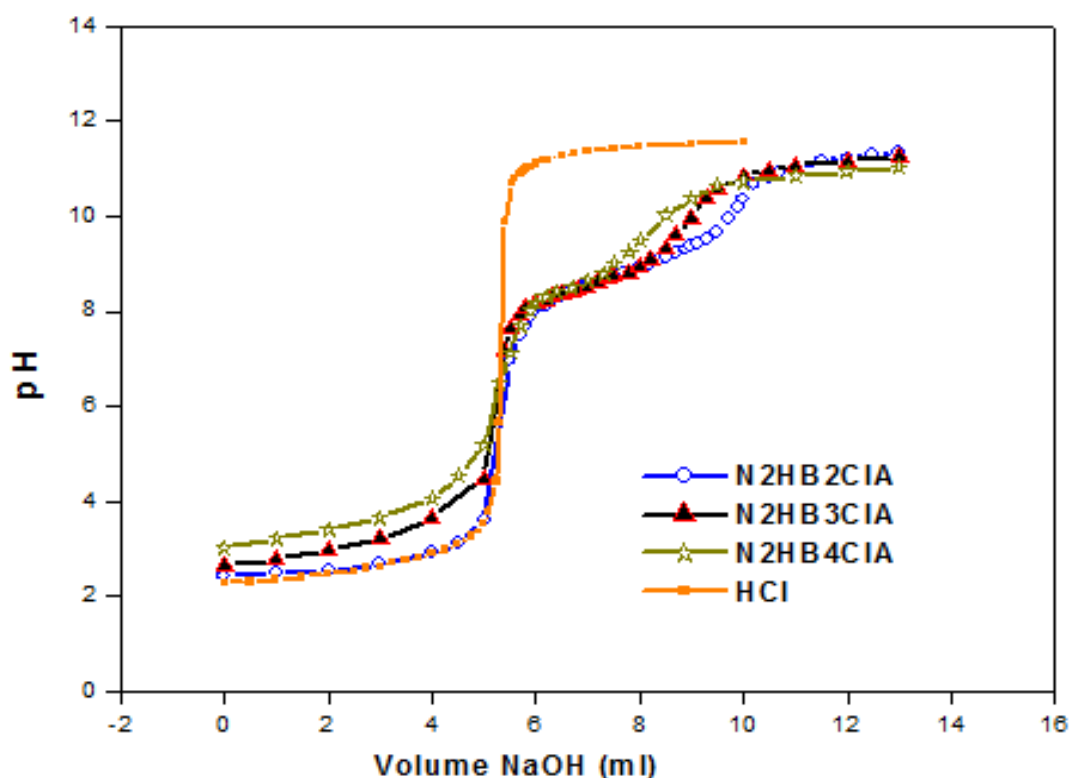


Figure 23: Titrage pH-métrique des bases de Schiff de type

N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée.

Contrairement à la courbe de titrage classique acide fort-base forte nous remarquons pour nos bases de Schiff protonées, l'obtention de deux vagues d'acidité bien distinctes correspondant à la déprotonation du groupement (C=N⁺H) aux faibles pH suivie de celle du OH phénolique aux pH plus élevés.

Les valeurs des pK_a (pH de demi-neutralisation) de nos bases de Schiff sont représentées dans le tableau 6 ci-dessous. Ces résultats sont proches avec ceux déjà déterminés pour les bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée. [86]

Tableau 6 : Valeurs des pK_a des deux sites acides des bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée.

Base de schiff	N2HB2ClA	N2HB3ClA	N2HB4ClA
$C = N^+ H - \rightleftharpoons C = N - + H^+$	2.58	3.09	3.61
$R-O H \rightleftharpoons R-O^- + H^+$	8.68	8.71	8.77

- **Déprotonation du groupement (C = N⁺H)**

Nous remarquons que les valeurs obtenues sont généralement voisines, les écarts observés nous permettent d'établir pour nos bases de Schiff protonées l'ordre d'acidités croissantes suivant :



L'interprétation du classement obtenu pourrait se faire en tenant compte l'effet électronique du substituant, d'une part et la configuration spatiale de nos ligands, d'une autre part.

Suivant les résultats de Hadjeb, la salicylidène-chloroaniline substituée est dotée par un effet inductif attracteur, les vagues de déprotonation de l'azote dans ses composés sont situées en deçà de celle de salicylidéneaniline non substituée [74].

On déduit que lors du passage de la position ortho à para pour notre substituant les valeurs des pK_a augmentent. Ceci est probablement dû à l'effet inductif attracteur du substituant qui attire fortement la densité électronique au niveau de l'azote. Lorsque le substituant est en position ortho, il a une acidité plus élevée.

- **Déprotonation du groupement (OH)**

Nous remarquons que, les valeurs obtenues des pK_a de nos ligands sont très proches. Il est impossible d'établir une corrélation entre l'effet électronique exercé par le substituant, sur nos bases de Schiff et les valeurs obtenues des pK_a, ceci est probablement dû à l'éloignement du substituant par rapport au groupement OH.

Nous signalons auparavant qu'après neutralisation du groupement (C = N⁺ H), l'atome d'azote établit par le biais de son doublet libre récupéré une liaison hydrogène avec l'hydroxyle phénolique, laquelle la liaison était inexistante auparavant.

En considérant la configuration ou les deux noyaux aromatiques de la molécule ne sont pas coplanaires, la force de la liaison hydrogène devrait en principe diminuer avec le pouvoir électroattracteur du substituant.

Les constantes de dissociation acide (pK_a) de nos bases de Schiff à V_{éthanol} = 0 (milieu purement aqueux) sont déterminées par les titrages pH-métriques, dans le milieu homogène (éthanol-eau) à différents fractions volumiques éthanol/eau (40/60, 50/50 et 60/40) de force ionique unitaire.

Les courbes des titrages sont représentées sur les figures 24-26 ci-dessous. Elles révèlent la présence d'une seule vague d'acidité, correspondant à l'hydroxyle phénolique dans chaque mélange. Les valeurs des constantes de dissociation acide (pK_a) dans les mélanges éthanol-eau à différents pourcentages, sont déterminées par la méthode de Gran (tableau 7). Nous soulignons que les mêmes valeurs des pK_a (OH phénolique) lors du titrage de nos ligands préalablement protonées dans le système [eau (HCl 5.10⁻²M) – éthanol] et de même pourcentage (50%/50%).

Tableau 7 : Constantes de dissociation acide (pK_a) des bases de Schiff de type *N*-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée dans les mélanges éthanol-eau à différents Pourcentages.

Pourcentage (éthanol-eau)	40/60	50/50	60/40
pK_a (N2HB2ClA)	8.56	8.65	8.72
pK_{a2} (N2HB3ClA)	8.61	8.71	8.77
pK_a (N2HB4ClA)	8.62	8.73	8.79

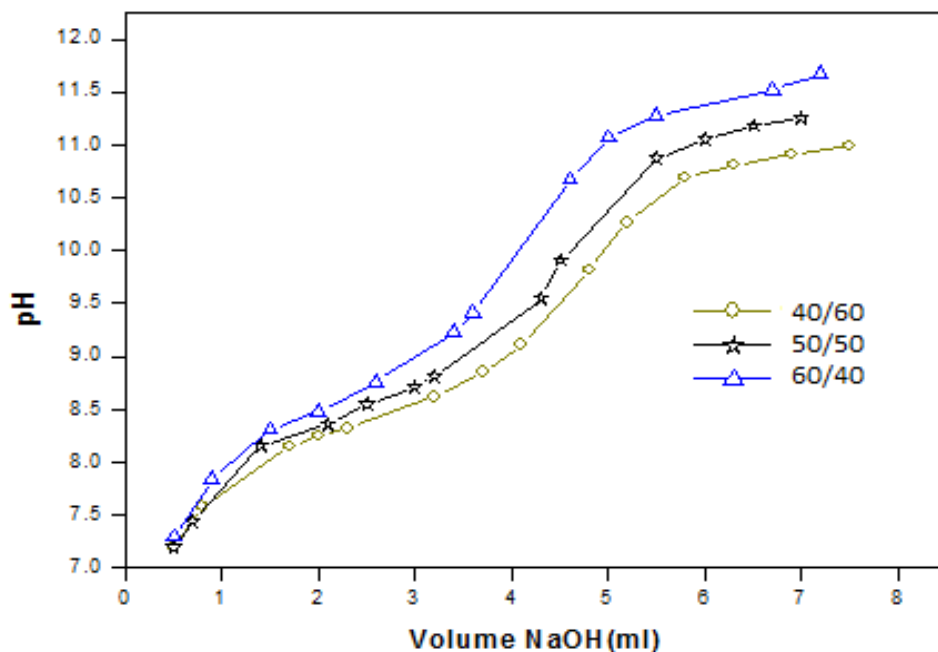


Figure 24: Titrage pH-métrique de *N*-(2-hydroxybenzylidène)-2-chloroaniline à différents pourcentages dans le mélange homogène (éthanol-eau).

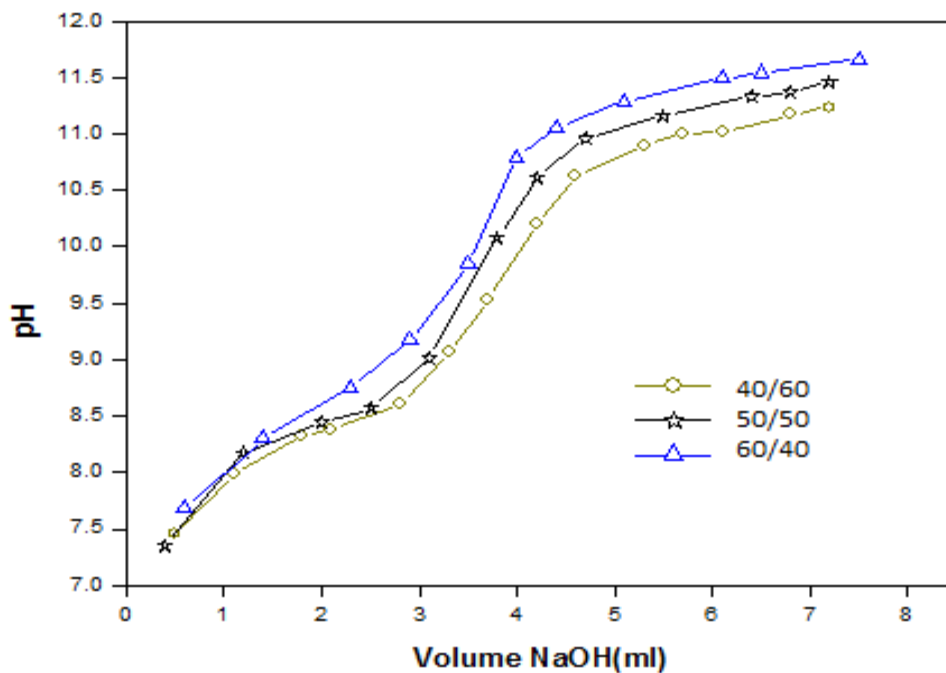


Figure 25: Titrage pH-métrique de N-(2-hydroxybenzylidène)-3-chloroaniline à différents pourcentages dans le mélange homogène (éthanol-eau).

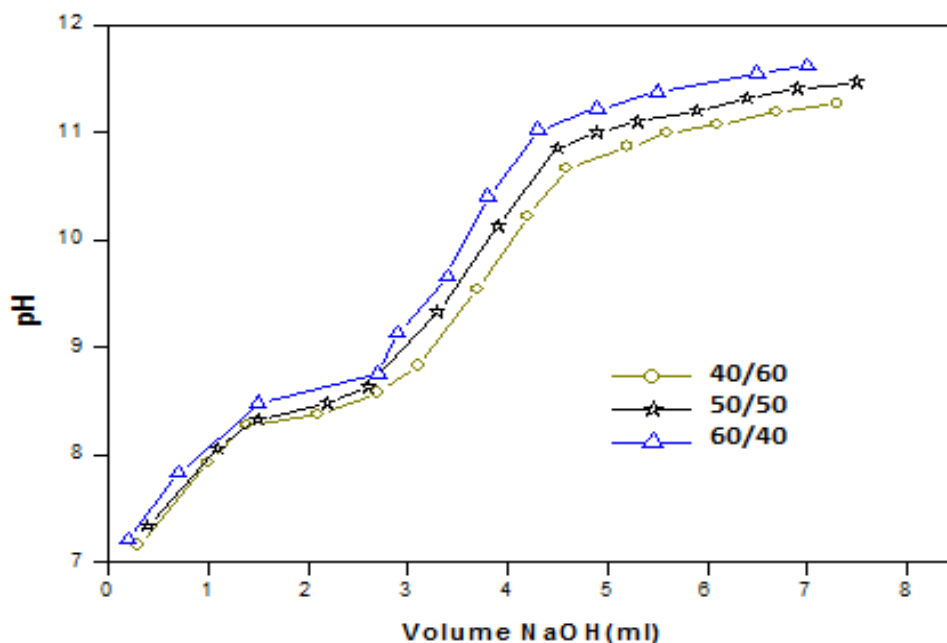


Figure 26: Titrage pH-métrique de N-(2-hydroxybenzylidène)-4-chloroaniline à différents pourcentages dans le mélange homogène (éthanol-eau).

Les pK_a obtenus à différentes fractions volumiques, nous permettent d'obtenir trois droites (figures 27-29). Les valeurs de ces derniers nous permettent d'obtenir les pK_a de nos bases de Schiff dans un milieu purement aqueux ($V_{\text{éthanol}}=0$) tableau 8.

Tableau 8: Constantes de dissociation acide (pK_a) des bases de Schiff de type

N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée dans le milieu aqueux.

Ligand	N2HB2ClA	N2HB3ClA	N2HB4ClA
pK_a	8.25	8.27	8.28

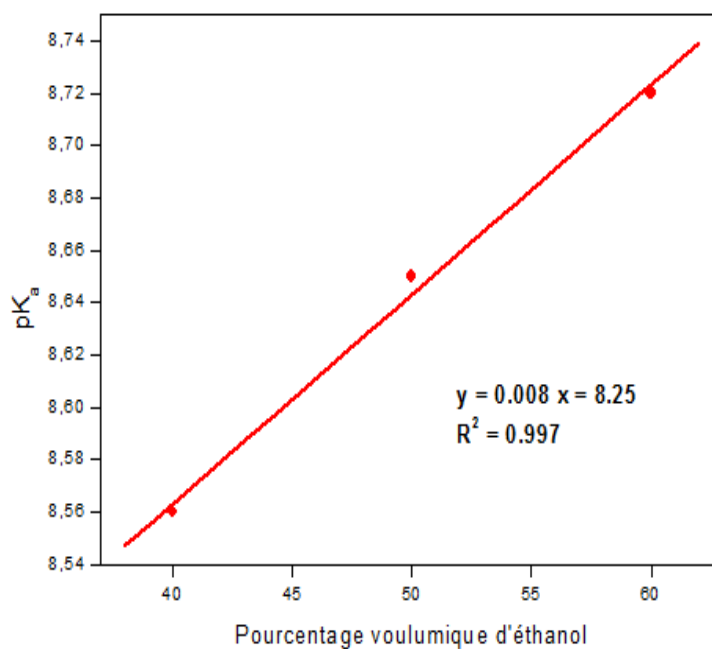


Figure 27: Variation des pK_a de N-(2-hydroxybenzylidène)-2-chloroaniline en fonction des fractions volumiques dans le mélange éthanol-eau.

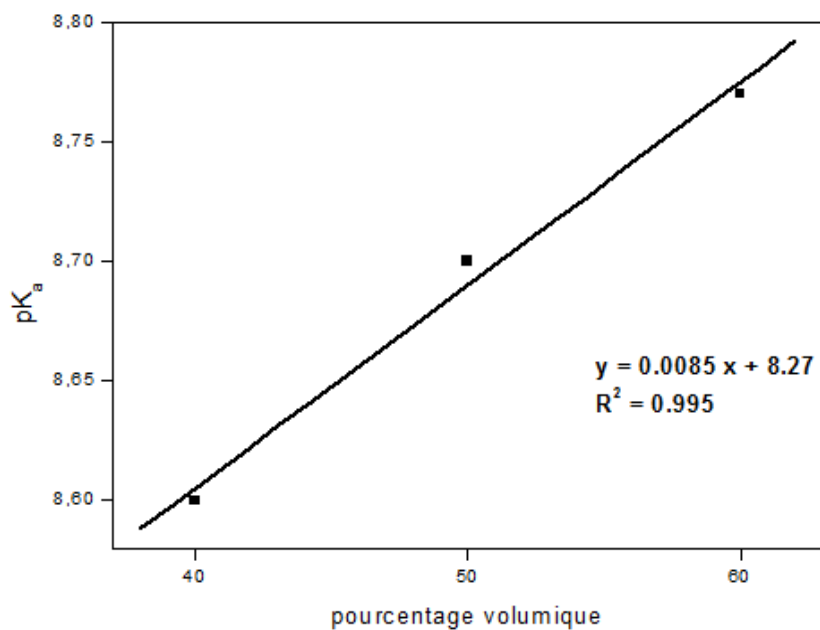


Figure 28: Variation des pK_a de N-(2-hydroxybenzylidène)-3-chloroaniline en fonction des fractions volumiques dans le mélange éthanol-eau.

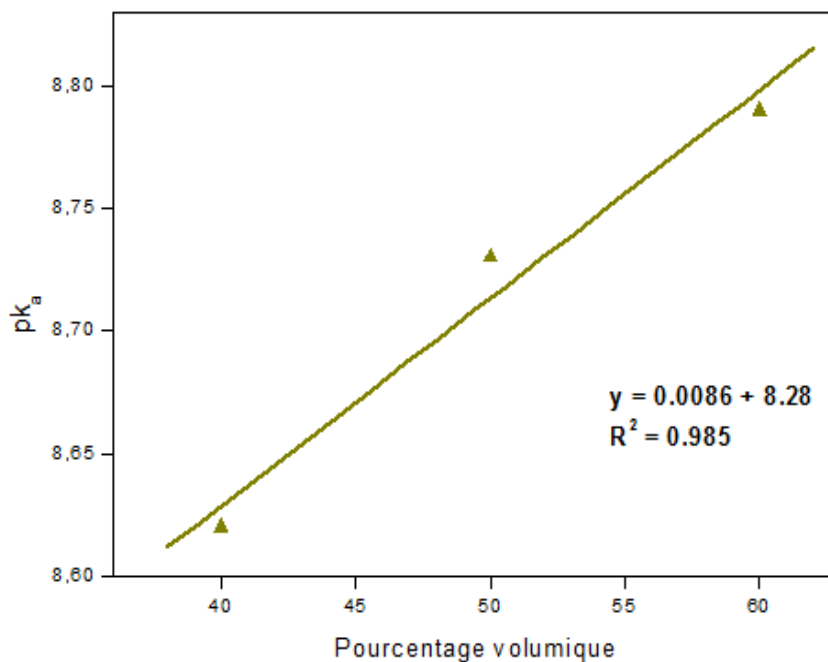
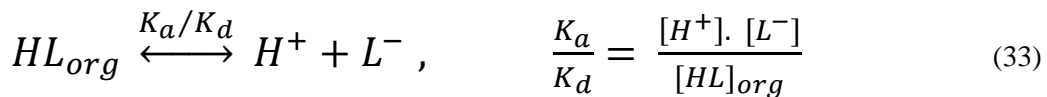


Figure 29: Variation des pK_a de N-(2-hydroxybenzylidène)-4-chloroaniline en fonction des fractions volumiques dans le mélange éthanol-eau.

III.2.2. Distribution d'un extractant dans un système hétérogène

Dans le processus d'extraction, un extractant acide chélatant est caractérisé par, le rapport de sa constante de distribution sur sa constante d'acidité (K_d/K_a). La détermination de ce rapport peut être effectuée par titrage pH-métrique entre les deux phases liquides non miscibles l'une aqueuse et l'autre organique.

La distribution de l'extractant acide (HL), d'une phase à une autre est régie par les équilibres suivants:



K_d : Constante de distribution de (HL) d'une phase à l'autre.

K_a : Constante de dissociation acide ou constante d'acidité dans le milieu homogène.

$\frac{K_a}{K_d}$: Constante d'acidité dans le système à deux phases

Le coefficient de distribution de l'extractant entre les deux phases est défini par la relation suivante:

$$d = \frac{[HL]_{org}}{[L^-]} \quad (34)$$

D'après les relations 26, 31, 32,33 et 34, on tire l'égalité:

$$\log d = \log \frac{K_d}{K_a} - pH \quad (35)$$

La courbe $\log d = f(pH)$ est une droite de pente (-1) indique la libération d'un seul proton, son intersection avec l'axe des pH permet de déterminer la valeur de $\log \frac{K_d}{K_a}$.

Les constantes d'acidité et distribution de nos bases de Schiff dans le milieu hétérogène (chloroforme-eau) de force ionique unitaire, sont déterminées par les titrages pH-métriques (figure 30).

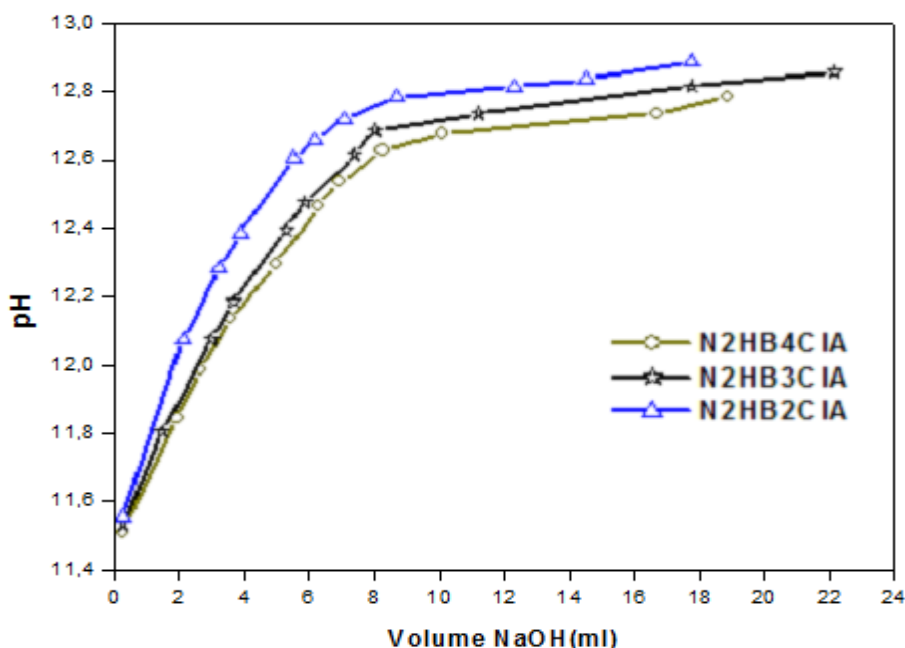


Figure 30: Titrage pH- métrique des bases de Schiff 10^{-2} M par Na OH (10^{-1} M), dans le système hétérogène (eau-chloroforme).

L'allure des courbes obtenues ne révèle aucune vague de neutralisation probablement, du fait de la nature des ligands, trop faiblement acide dans ce mélange. A défaut de lire les pK_a directement sur les courbes, il convient d'établir le volume de soude au point d'équivalence par l'utilisation de la méthode de Gran. La formule $pK_A = \log (K_d/K_a)$ permet de calculer les valeurs des constantes de distribution K_d (tableau 9).

Tableau 9 : Valeurs des pK_A et $\log K_d$ des des bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée.

Ligand	N2HB2CIA	N2HB3CIA	N2HB4CIA
pK_A	12.63	12.13	12.07
Log K_d	4.38	3.87	3.80

A la lumière des valeurs des Log K_d de nos bases de Schiff et selon le résultat obtenu par Barkat pour N2HB3CIA qui indique que l'effet électronique du substituant est incapable d'expliquer ce phénomène, qui pourrait être dû aux problèmes de distribution de ces composés dans le système à deux phases. [10]

Nous pouvons conclure que la distribution de N2HB2ClA est moindre par rapport aux N2HB3ClA et N2HB4ClA dans ce milieu chloroforme-eau. Ceci serait probablement dû à une forte interaction entre ce ligand et le chloroforme ce qui engendre une plus grande lipophilie.

III.2.3. Titrage pH-métrique du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) dans le mélange hétérogène en absence et présence des bases de Schiff.

Les titrages du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) dans le mélange hétérogène (chloroforme-eau) en absence et présence, de la base de Schiff sont déterminés par le titrage pH-métrique.

Les courbes de titrage du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) en absence des bases de Schiff sont représentées sur les figures 31-33 ci-dessous. On remarque l'apparition des paliers correspondant à la formation d'hydroxyde métallique.

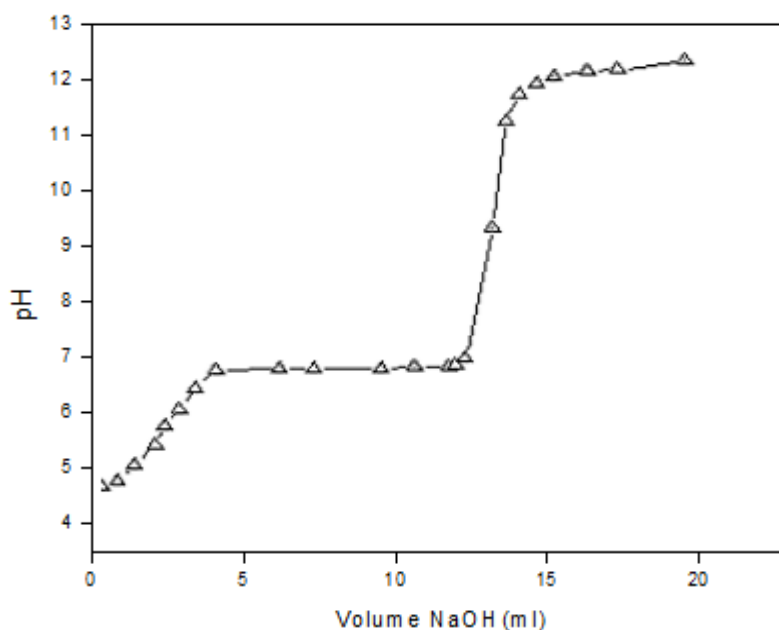


Figure 31: Titrage du cuivre(II) 0.02M dans le chloroforme-eau en absence de base de Schiff.

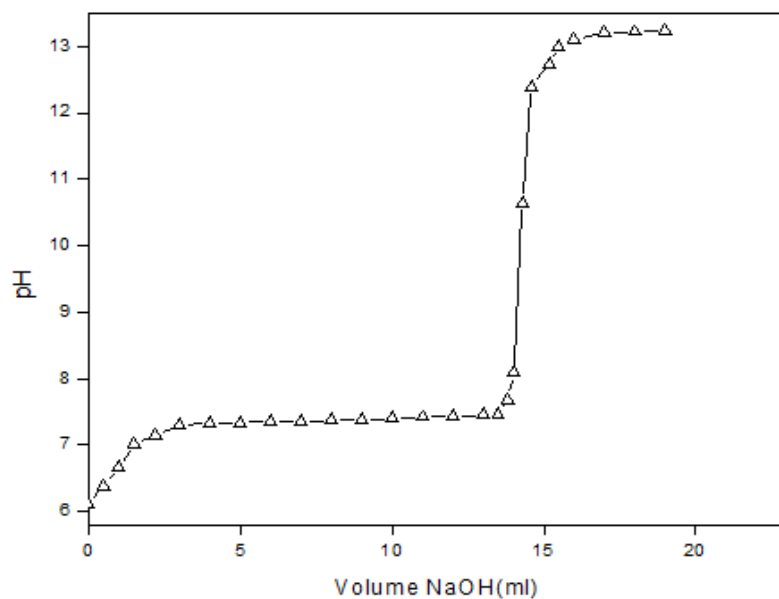


Figure 32: Titrage du cobalt(II) 0.02M dans le chloroforme-eau en absence de base de Schiff.

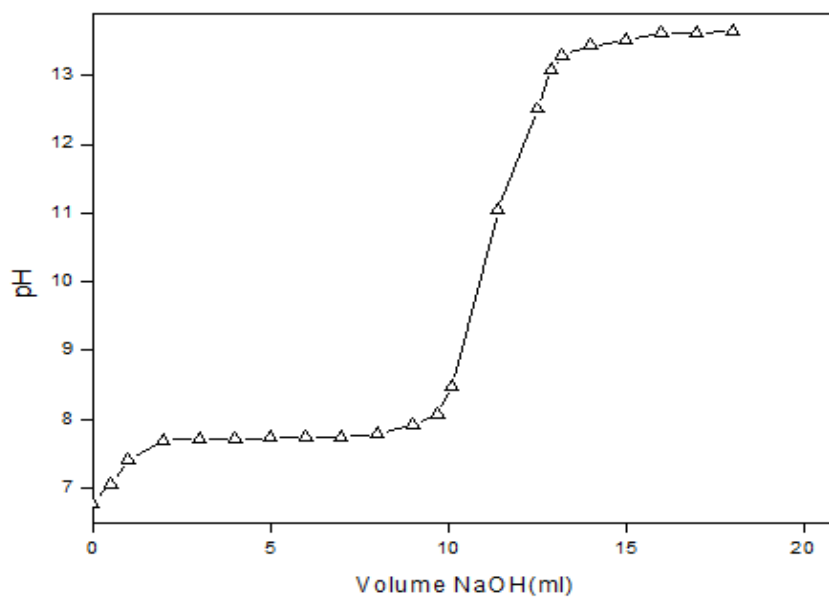


Figure 33: Titrage du nickel(II) 0.02M dans le chloroforme-eau en absence de base de Schiff.

Sur les figures 34-42, nous représentons les titrages du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) dans le système hétérogène (chloroforme-eau) en présence des bases de Schiff, nous obtenons aux faibles volumes de soude une première vague reflétant la coordination du métal, par le ligand suivi d'un palier qui correspondrait à la formation des mêmes hydroxydes métalliques, de la quantité du métal restante. Quant au saut de pH suivant il représenterait la neutralisation des ions H_3O^+ présents dans le milieu.

Ces différents titrages nous permettent de circonscrire les pH de complexation des ions Cu^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} dans le système à deux phases chloroforme-eau. Il s'agit en l'occurrence des domaines de pH compris respectivement entre (4 à 6), (7 à 8.5) et (7.5 à 9) pour le cuivre(II), le cobalt(II) et le nickel(II).

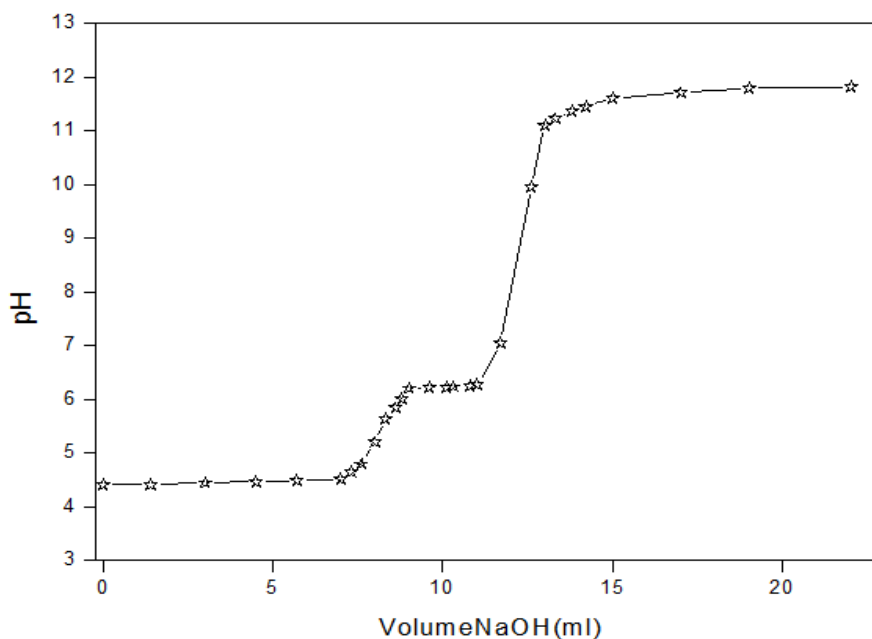


Figure 34: Titrage du cuivre(II) 0.02M dans le chloroforme-eau en présence de (N2HB2CIA) 0.02M.

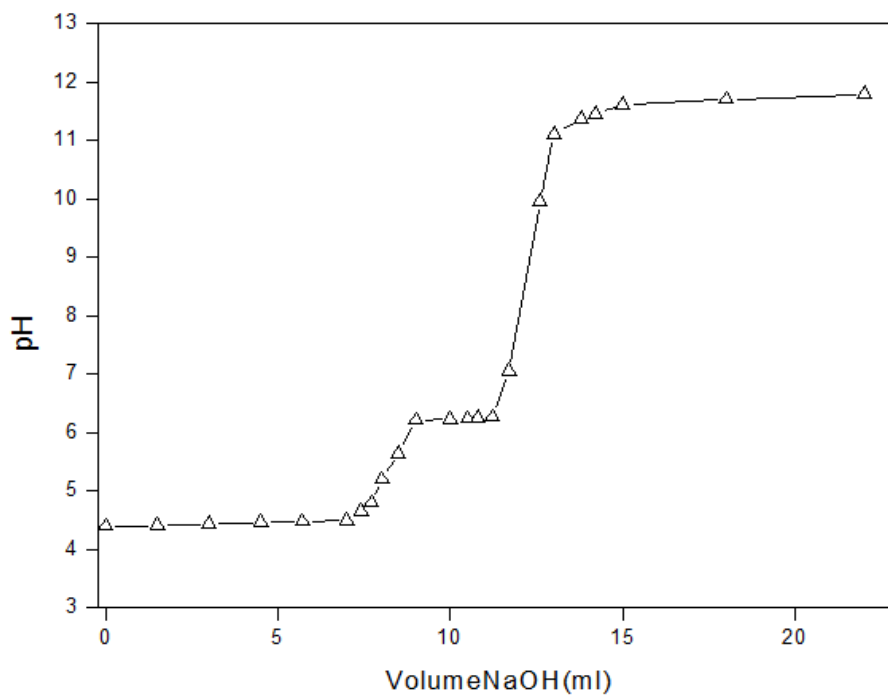


Figure 35: Titrage du cuivre(II) 0.02M dans le chloroforme-eau
en présence de N2HB3ClA 0.02M.

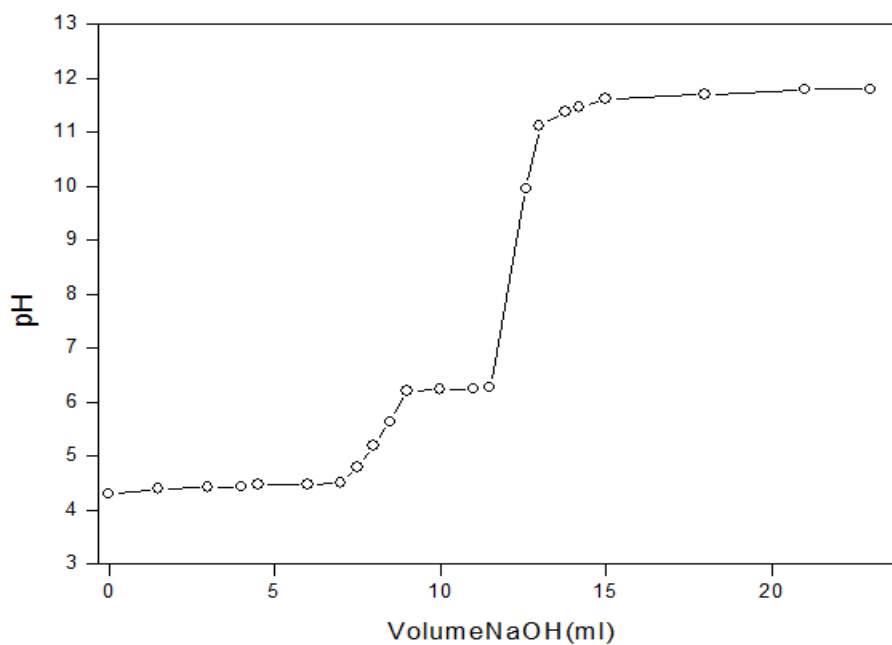


Figure 36: Titrage du cuivre(II) 0.02M dans le chloroforme-eau
en présence de N2HB4ClA 0.02M.

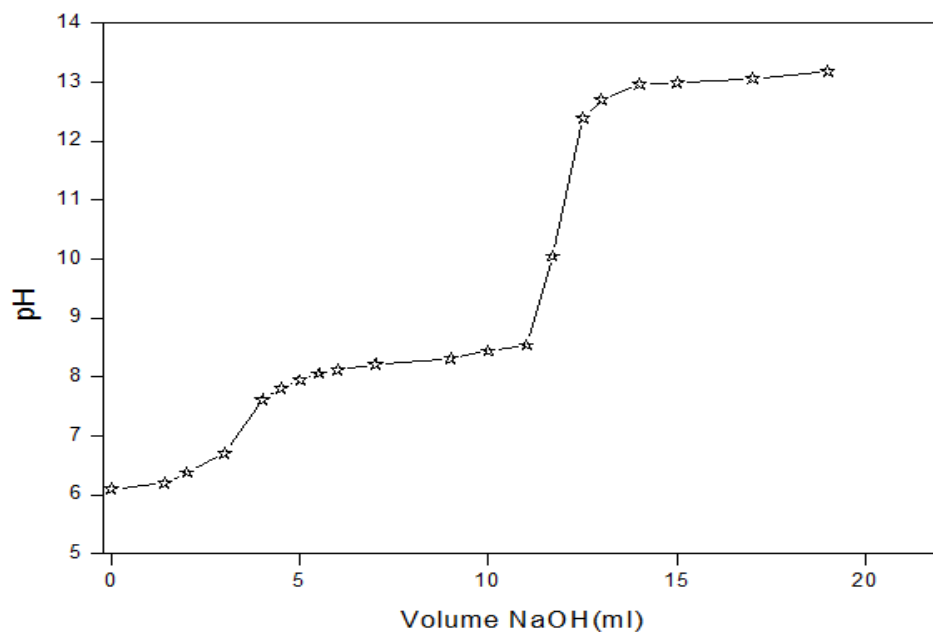


Figure 37: Titrage du cobalt(II) 0.02M dans le chloroforme-eau en présence de N2HB2CIA 0.02M.

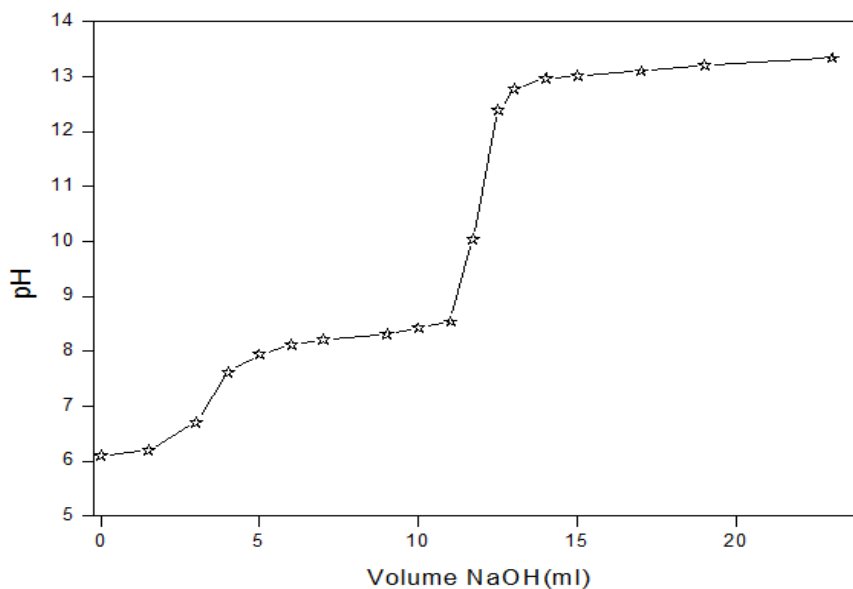


Figure 38: Titrage du cobalt(II) 0.02M dans le chloroforme-eau en présence de la base de Schiff, N2HB3CIA 0.02M.

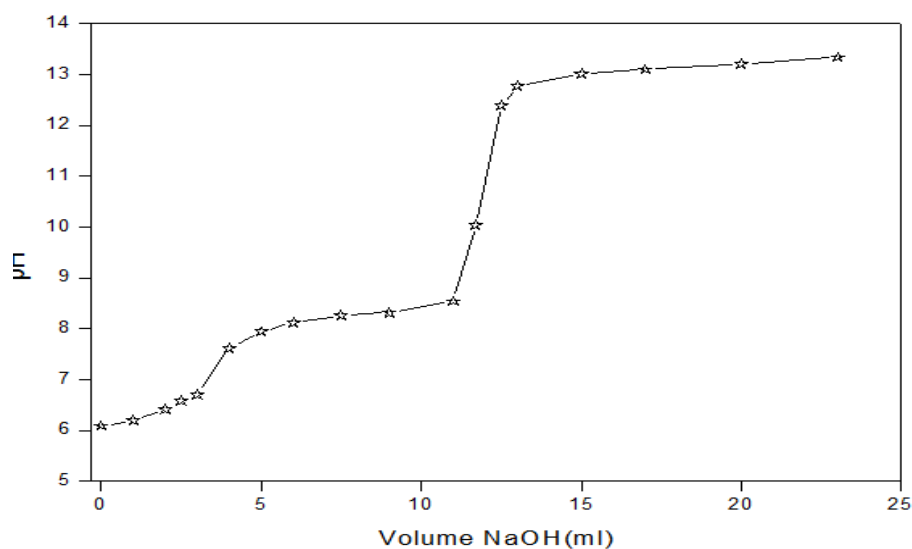


Figure 39: Titrage du cobalt(II) 0.02M dans le chloroforme-eau en présence de la base de Schif, N2HB4ClA 0.02M.

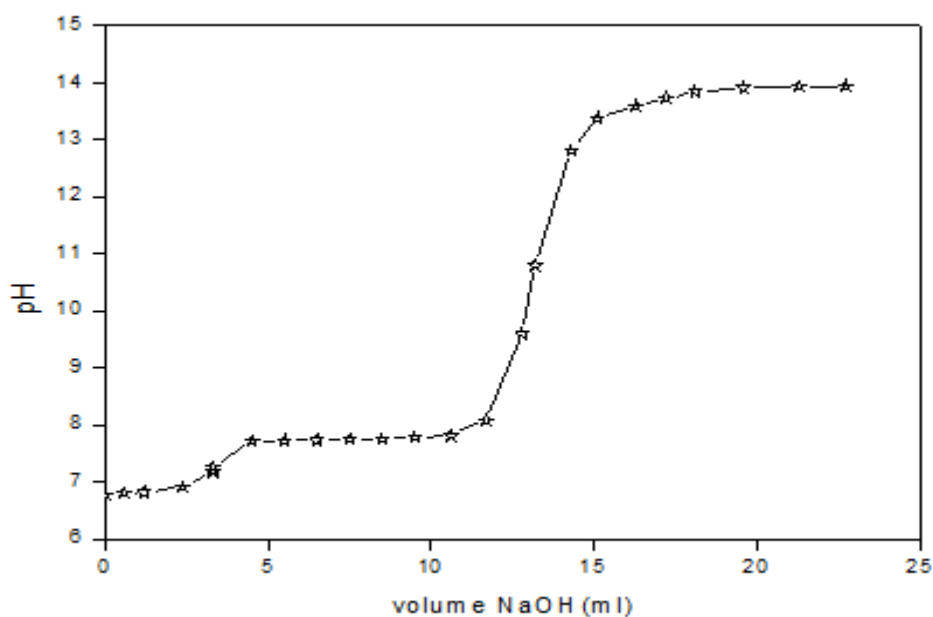


Figure 40: Titrage du nickel(II) 0.02M dans le chloroforme-eau en présence de la base de Schif, N2HB2ClA 0.02M.

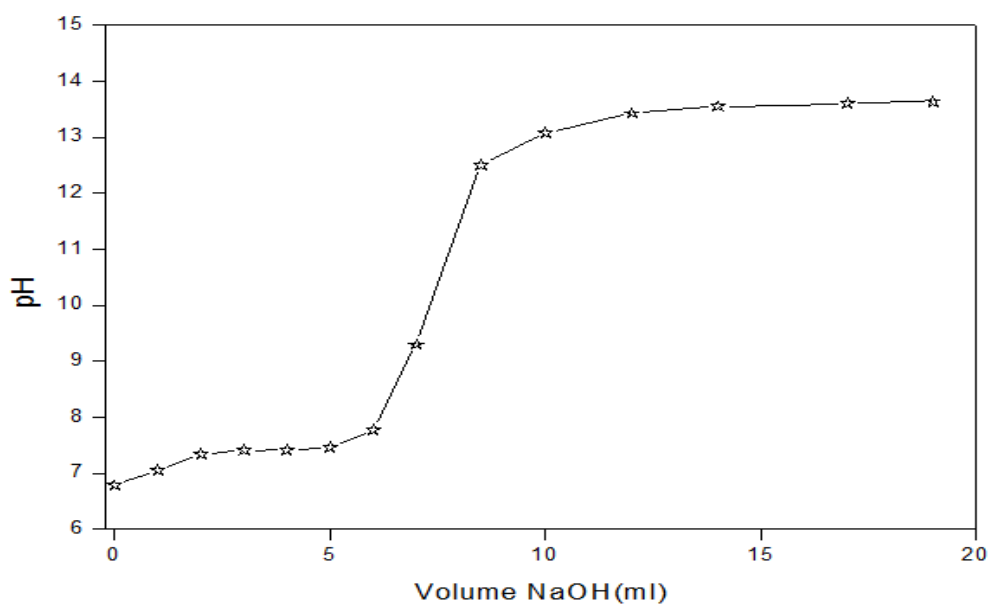


Figure 41: Titrage du nickel(II) 0.02M dans le chloroforme-eau
en présence de N2HB3CIA 0.02M.

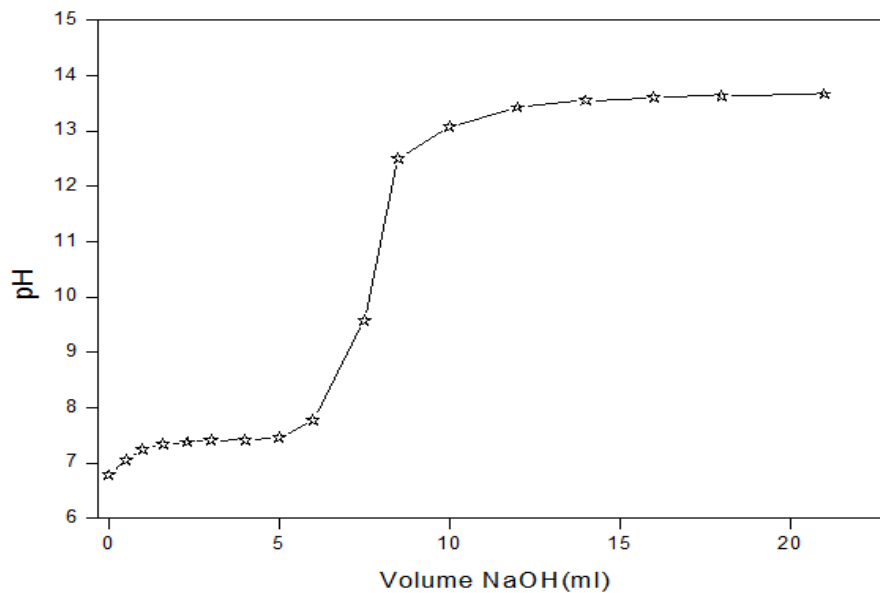


Figure 42: Titrage du nickel(II) 0.02M dans le chloroforme-eau
en présence de N2HB4CIA 0.02M.

Chapitre IV

*Etude de l'extraction du cuivre(II), cobalt(II)
et nickel(II) par les bases de Schiff de type
N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée.*

L'ensemble des résultats acquis à travers les études préalablement réalisées sur nos ligands, concernant leur équilibre céto-énolique, leur configuration spatiale, leur comportement acido-basique ainsi leur mode de distribution dans le système chloroforme-eau et par la même l'établissement de leurs constantes d'acidité et de distribution. Les études nous ont permis de mettre en exergue leurs propriétés extractantes vis-à-vis des cations métalliques.

L'extraction des métaux de transitions par les bases de Schiff de type salicylidèneaniline substituée a été largement étudiée, [10-14] alors que la base de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée par l'atome de chlore en position ortho, méta ou para dans la partie aniline n'est pas été étudiée comme extractant.

Dans ce chapitre nous sommes intéressés à l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par nos bases de Schiff, l'étude a été réalisée en faisant varier le pH et la concentration de l'extractant. Le but est l'optimisation des paramètres d'extraction et la détermination de la stœchiométrie des espèces organométalliques extraites.

IV.1. Partie expérimentale

IV.1.1. Produits et solutions

- Les solutions du cuivre, cobalt et nickel ont été préparées à partir de sulfate du cuivre ($\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$), sulfate de cobalt ($\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$) et sulfate du nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$).
- Le diluant organique (chloroforme) est pré-équilibré, avec la solution aqueuse ne contenant pas le métal.
- Le sulfate de sodium (Na_2SO_4) est utilisé comme un milieu ionique.
- Les bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée ($\text{C}_{13} \text{H}_{10} \text{O N Cl}$).
- La solution aqueuse de soude (10^{-1} M) de même force ionique.

IV.1.2. Techniques et appareillages utilisés

Le dosage du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible PYE UNICAM SP6-350 (PHILIPS).

La variation du pH de la phase aqueuse a été suivie à l'aide d'un pH-mètre du type NAHITA 903. Le cuivre(II), le cobalt(II) et le nickel(II) absorbent respectivement à $\lambda_{\max} = 810 \text{ nm}$, $\lambda_{\max} = 511 \text{ nm}$ et $\lambda_{\max} = 720 \text{ nm}$.

IV.1.3. Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25°C, 25 ml d'une solution aqueuse de force ionique unitaire contenant le métal sont agités avec 25 ml d'une solution organique de base de Schiff dans le chloroforme. L'agitation des deux phases est assurée par un agitateur magnétique.

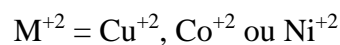
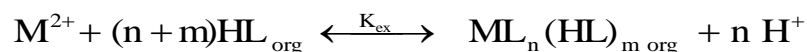
La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de la soude (0.1M) de même force ionique dans le système. A des intervalles de temps réguliers définis par le temps d'équilibre de chaque système, on fait des prélèvements de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du métal au pH considéré.

La concentration initiale du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) dans la phase aqueuse égale respectivement $1,57 \cdot 10^{-3}$, $6,78 \cdot 10^{-3}$ et $6,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

IV.2. Résultats et discussions

IV.2.1. Effet du pH sur l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par les bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée

L'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par les bases de Schiff de types N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée, notée HL_{org} dans un solvant décrite par l'équilibre suivant:



Suivant les deux relations 16 et 17 citées dans le chapitre I (page 15), on conclut les relations suivantes:

$$\log D_{Cu} = \log K_{ex} + (n + m) \log [HL]_{org} + n \text{ pH} \quad (36)$$

$$\log D_{Co} = \log K_{ex} + (n + m) \log [HL]_{org} + n \text{ pH} \quad (37)$$

$$\log D_{Ni} = \log K_{ex} + (n + m) \log [HL]_{org} + n \text{ pH} \quad (38)$$

L'étude de la variation de log D en fonction du pH à $[HL]_{i\ org}$ constant a été effectuée pour l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) en milieu sulfate de force ionique unitaire par nos bases de Schiff (0.01 et 0.02M), dans le chloroforme à 25°C.

Nous avons représenté sur les figures 43-51ci-dessous les courbes d'extraction ($\log D = f(\text{pH})$), toutes les courbes sont droites de pente voisine de 2. Ceci indique que deux protons sont échangés entre l'extractant et l'ion métallique.

Le pH de complexation varie respectivement de 4.91 à 5.98, 7.62 à 8.24 et 7,85 à 8,69 pour le cuivre, le cobalt et le nickel.

Le temps de changement de couleur dans la phase organique est respectivement trois heures, huit heures et neuf heures pour l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II). Ceci indique la formation des complexes dans la phase organique.

L'extraction liquide-liquide du cobalt(II) et nickel(II) par nos extractants a menée à la formation de la troisième phase, qui caractérisée expérimentalement par un film se situe à l'interface et qui gêne l'extraction.

Dans le procédé d'extraction liquide-liquide, le dédoublement de la phase organique est un phénomène couramment observé. Cette transition dans un système biphasique vers un système triphasique, est conduite à l'apparition de la troisième phase.

La troisième phase est en fait la phase lourde de la phase organique démixtée. La plupart des études consistent principalement à la détermination de la limite de formation de cette phase, selon divers paramètres tels que la concentration du ligand, la concentration du soluté, la nature du solvant organique utilisé, la structure de la molécule extradante ou la température.[87]

Zolotov et al [88] ont étudié l'extraction du cobalt(II) dans une solution aqueuse de ClO_4^- , Cl^- et SO_4^{2-} par 4-Benzoyl-3-Methyl-1-Phenyl-5-Pyrazolinone dans le toluène. Ils remarquent l'apparition de la troisième phase lorsque la concentration du métal est supérieure à $0.2 \cdot 10^{-3}\text{M}$. La 3^{ème} phase, disparaît en ajoutant un alcool et l'extraction sera améliorée. Ce phénomène a été expliqué par le remplacement des molécules d'eau dans l'espèce extraite par les molécules d'alcools.

Brunette et al. [89] ont utilisé le Tri-n-octylamine comme un agent synergique avec 4-Benzoyl-3-Methyl-1-Phenyl-5-Pyrazolinone, dans le toluène pour extraire le cobalt(II) dans le milieu perchlorate. Ils remarquent que l'extraction du cobalt augmente et la 3^{ème} phase disparaît.

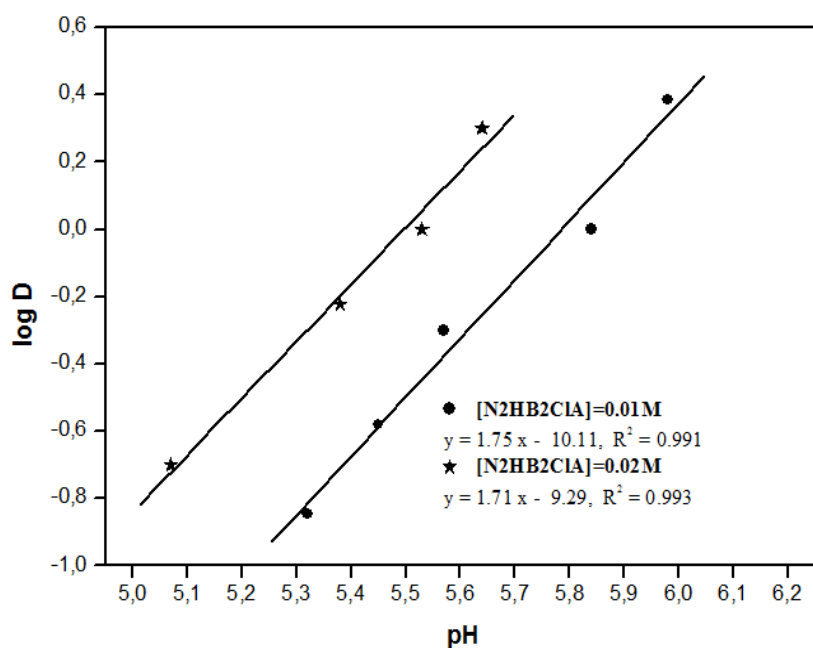


Figure 43: Influence du pH sur l'extraction du Cu²⁺ par N2HB2CIA.

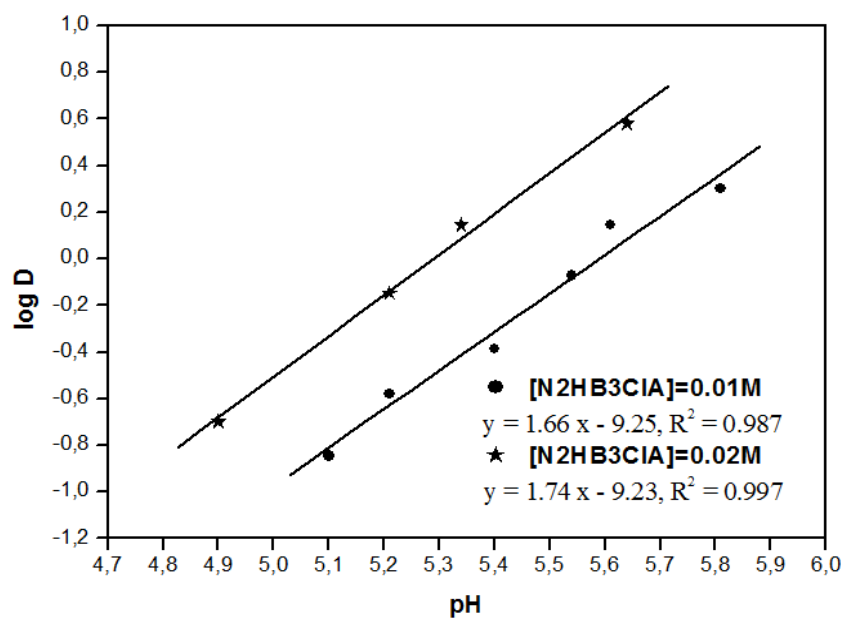


Figure 44: Influence du pH sur l'extraction du Cu²⁺ par N2HB3CIA.

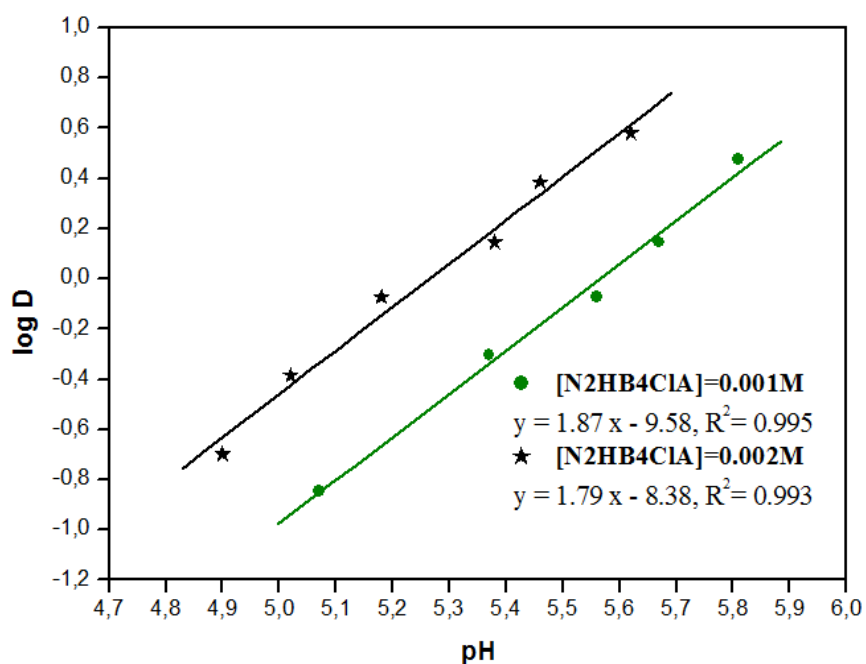


Figure 45: Influence du pH sur l'extraction du Cu^{+2} par N2HB4ClA.

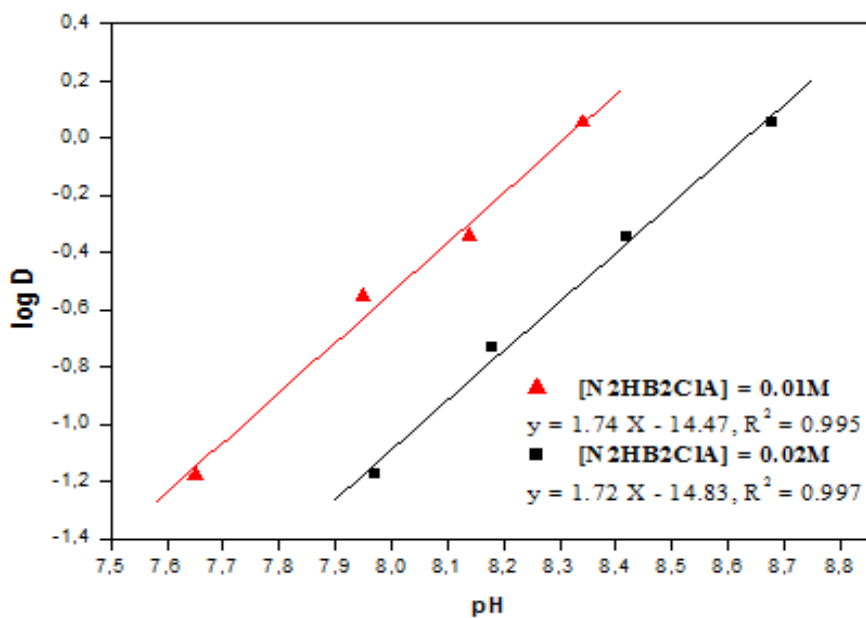


Figure 46: Influence du pH sur l'extraction du Co^{+2} par N2HB2ClA.

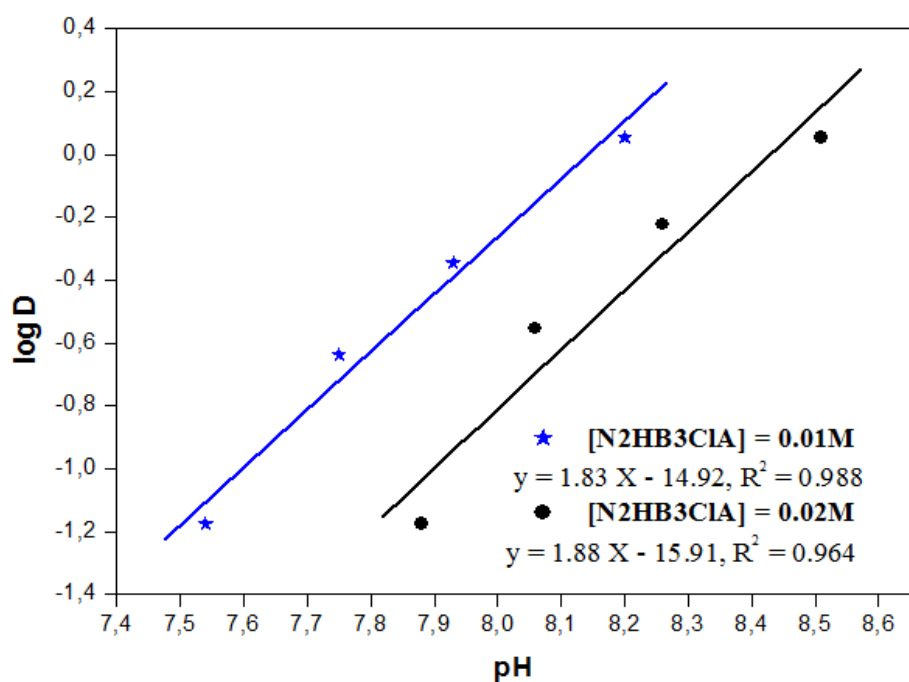


Figure 47: Influence du pH sur l'extraction du Co^{+2} par N2HB3CIA.

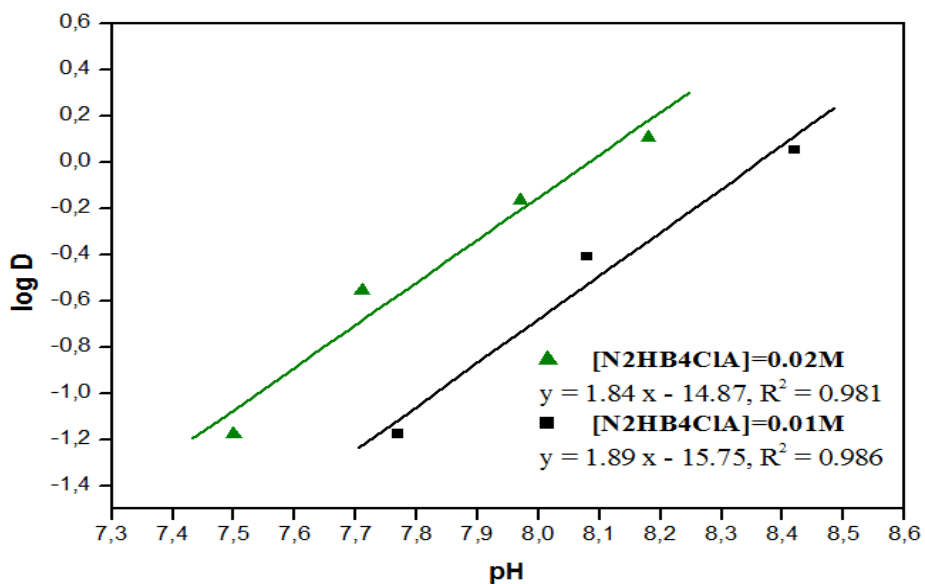


Figure 48: Influence du pH sur l'extraction du Co^{+2} par N2HB4CIA.

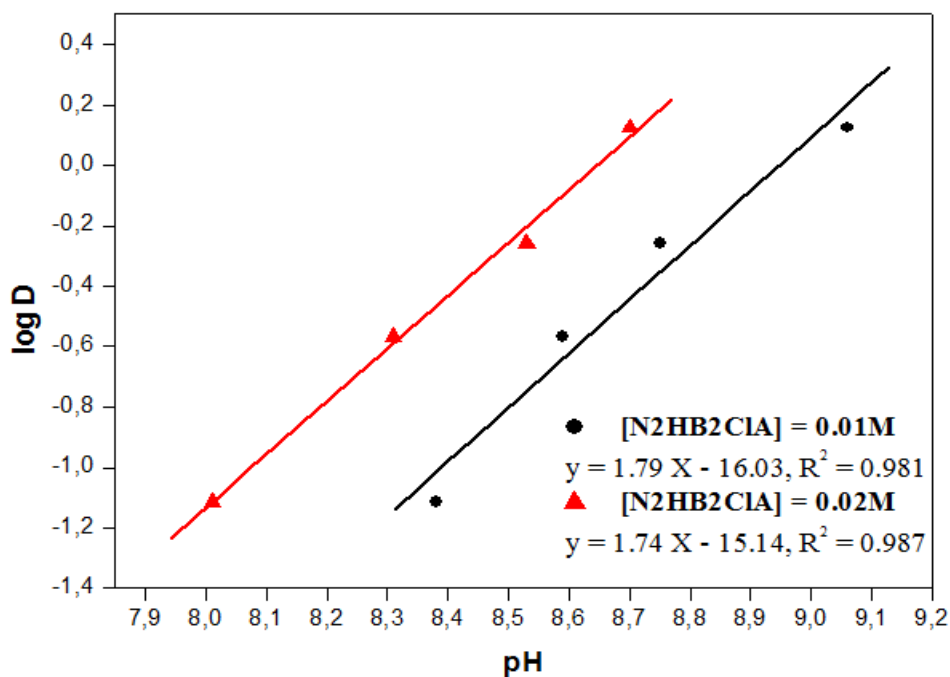


Figure 49: Influence du pH sur l'extraction du Ni²⁺ par N2HB2ClA.

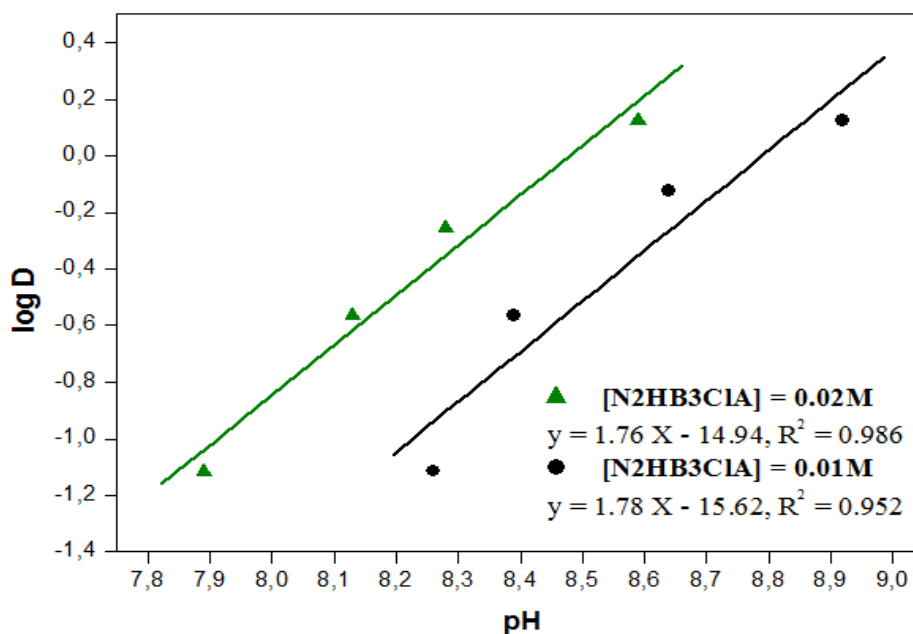


Figure 50: Influence du pH sur l'extraction du Ni²⁺ par N2HB3ClA.

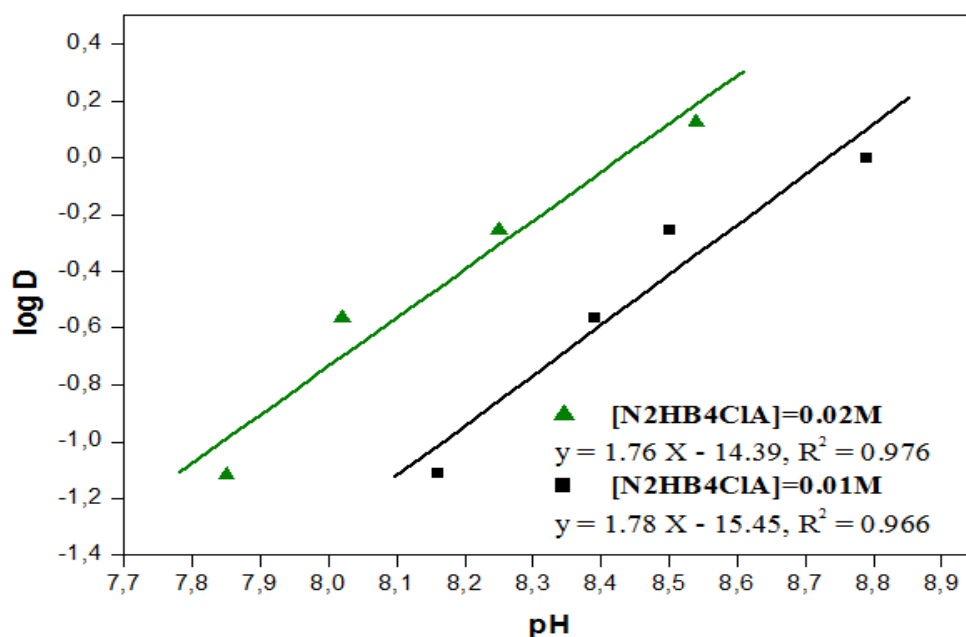
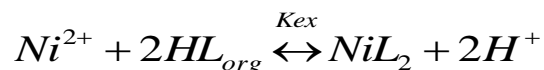
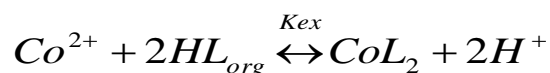
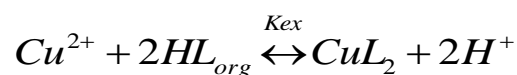


Figure 51: Influence du pH sur l'extraction du Ni²⁺ par N2HB4ClA.

IV.2.2. Effet de la concentration de l'extractant sur l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par les bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée

Pour étudier l'influence de la concentration de l'extractant, nous avons suivi les variations de $\log D = f(\log [HL]_{org})$ à pH constant lors de l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) de force ionique unitaire en milieu sulfate dans le chloroforme à 25°C par nos bases de Schiff 0.01 et 0.02M (figures 52-60).

Toutes les courbes obtenues sont droites de pente voisine de 2, ceci indique la participation de deux molécules d'extractant dans la formation de chaque espèce métallique extraite dans la phase organique conformément aux équilibres suivants:



L'écriture d'un tel équilibre jointe aux résultats acquis lors de l'étude de l'influence du pH, sur l'extraction indique de l'extraction d'une espèce organométallique constituée par un ion métallique central entouré par deux molécules d'extractant. Ceci confirme la participation de deux molécules d'extractant par le biais de leurs groupements phénolates, dans la coordination du métal. Les espèces extraites sont de forme monomère, cette conclusion est en accord avec les études réalisées lors de l'extraction des métaux de transitions par la salicylidèneaniline. [10]

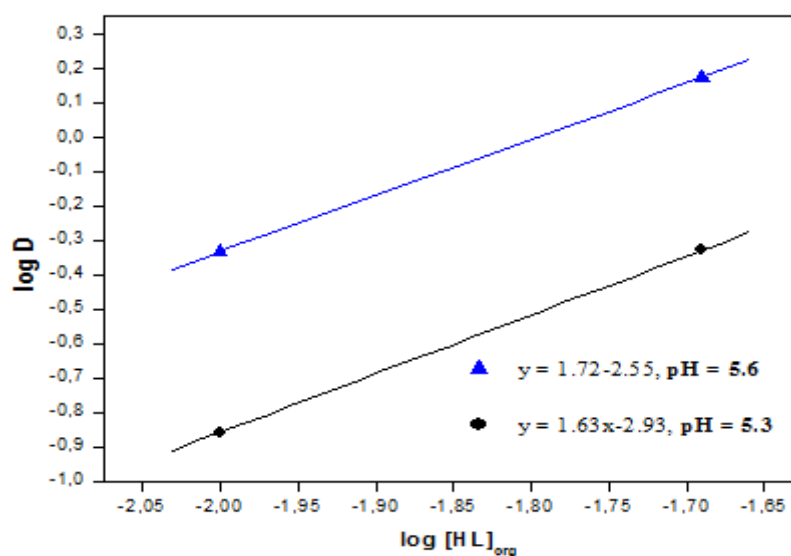


Figure 52: Influence de la concentration de l'extractant

sur l'extraction du Cu^{+2} par N2HB2ClA.

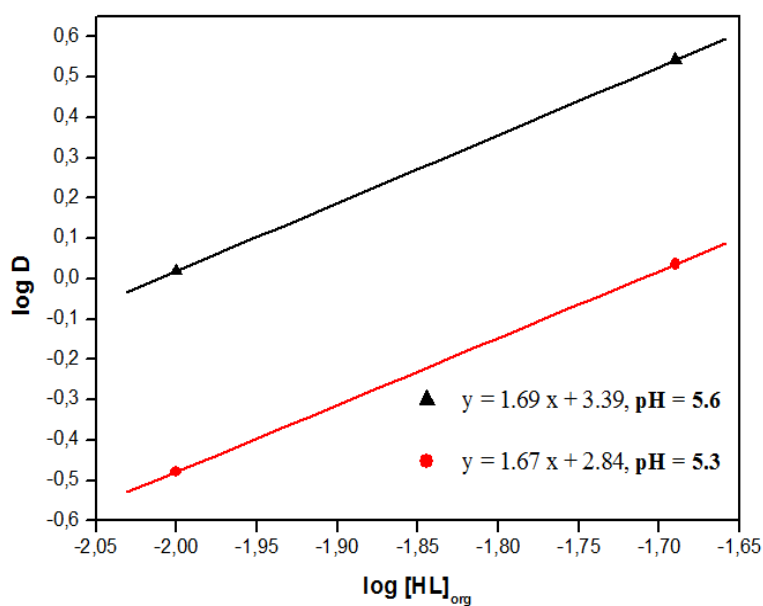


Figure 53: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du Cu^{+2} par $N2HB3CIA$.

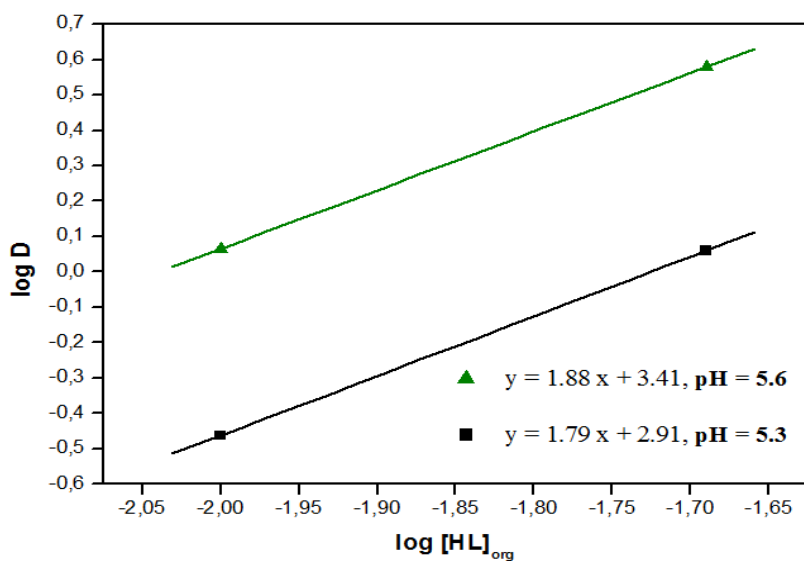


Figure 54: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du Cu^{+2} par $N2HB4CIA$.

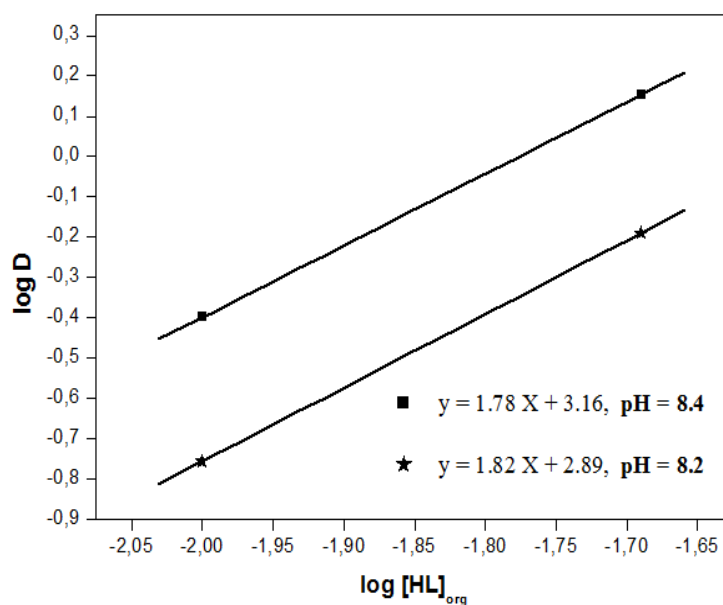


Figure 55: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du Co^{+2} par N2HB2ClA.

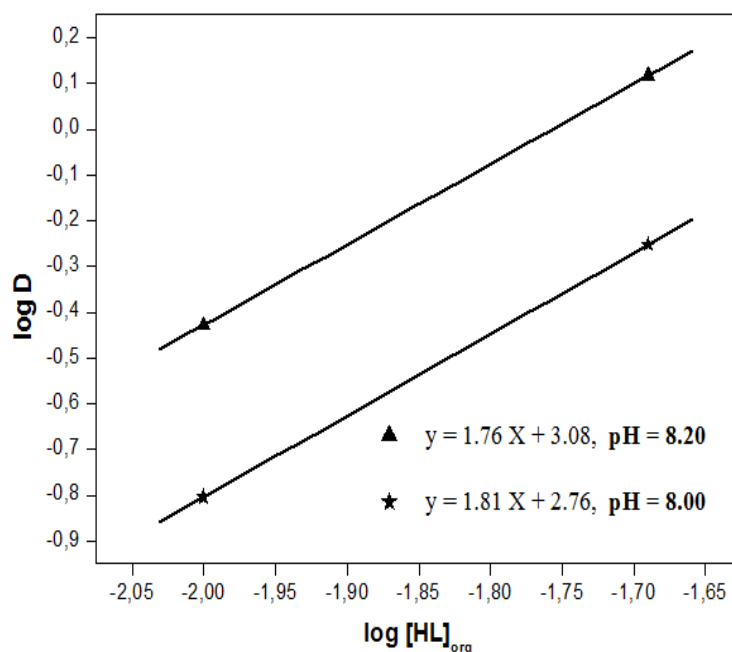


Figure 56: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du Co^{+2} par N2HB3ClA.

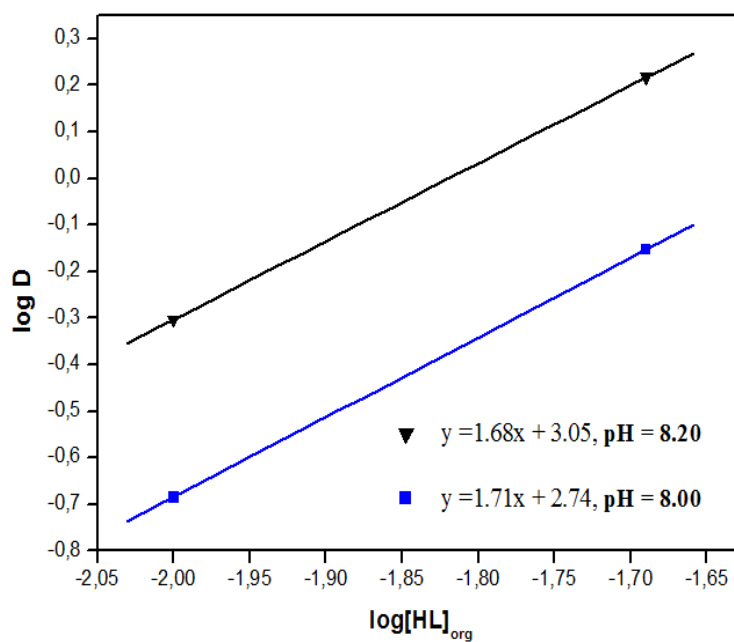


Figure 57: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du Co^{+2} par N_2HB_4ClA .

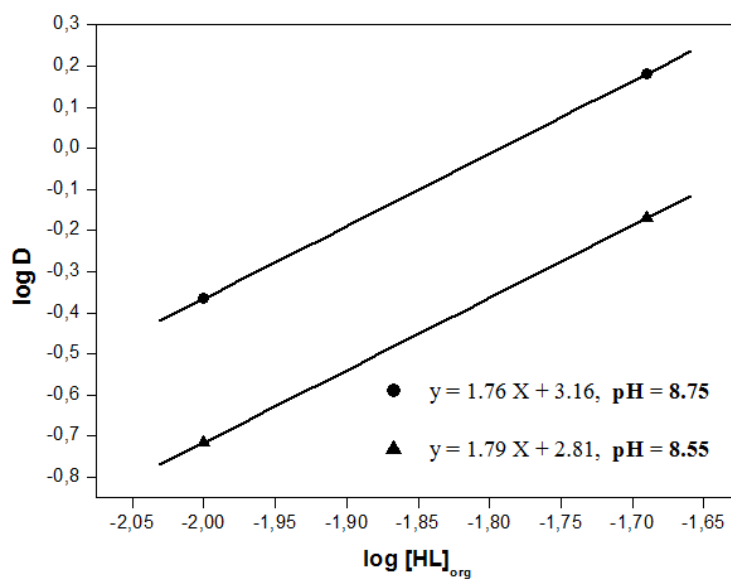


Figure 58: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du Ni^{+2} par N_2HB_2ClA .

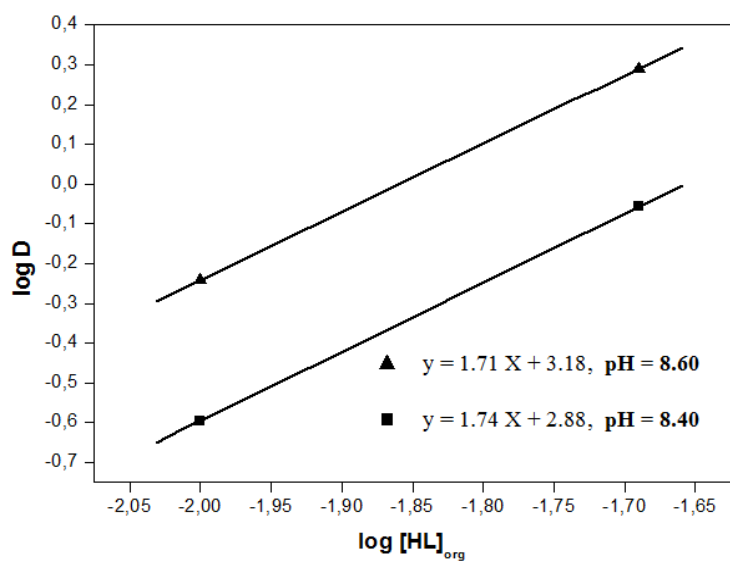


Figure 59: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du Ni^{+2} par N2HB3ClA.

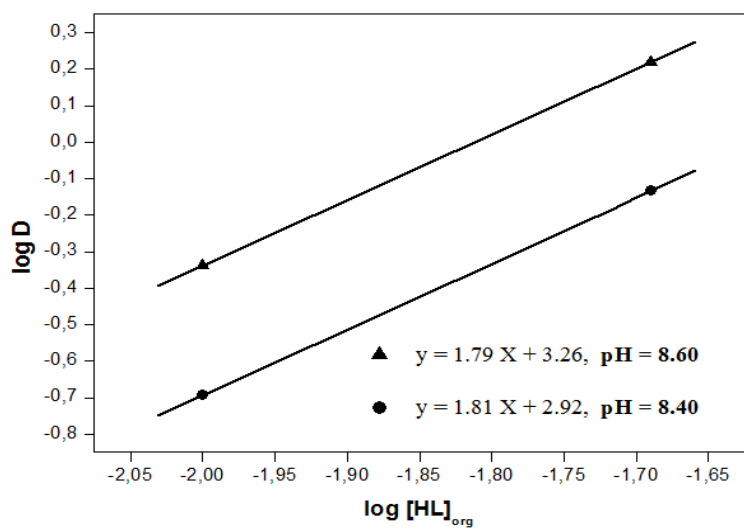


Figure 60: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du Ni^{+2} par N2HB4ClA.

Les spectres infrarouges de nos complexes obtenus du cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) correspondants aux bases de Schiff sont représentés sur les figures 61-63 ci-dessous.

Les spectres IR attribués à la fonction imine (C=N) sont compris entre 1592 et 1617 cm^{-1} , la $\nu(\text{C}=\text{N})$ est décalée par rapport à la fréquence des ligands libres de 4 à 10 cm^{-1} , ce qui indique la coordination d'un atome d'azote du groupe azométhine avec l'ion du métal. [90, 91]

La bande de vibration de la liaison C-O phénolique est déplacée vers les fréquences les plus élevées de 1324 à 1355 cm^{-1} , ce qui signifie que la déprotonation-OH phénolique et la coordination du ligand avec l'ion métallique par l'azote d'azométhine et de l'oxygène phénolique. [92]

La présence d'une large bande entre 3400 et 3500 cm^{-1} peut être due à l'eau treillis, hydratée ou coordonnée. [93]

Les nouvelles bandes dans les régions (550-564), (570-680) et (565-675) correspondants successivement aux complexes du cuivre, nickel et cobalt qui ne sont pas présent dans les spectres des ligands libres, elles sont affectées respectivement aux vibrations $\nu(\text{M}-\text{O})$ et $\nu(\text{M}-\text{N})$. [91]

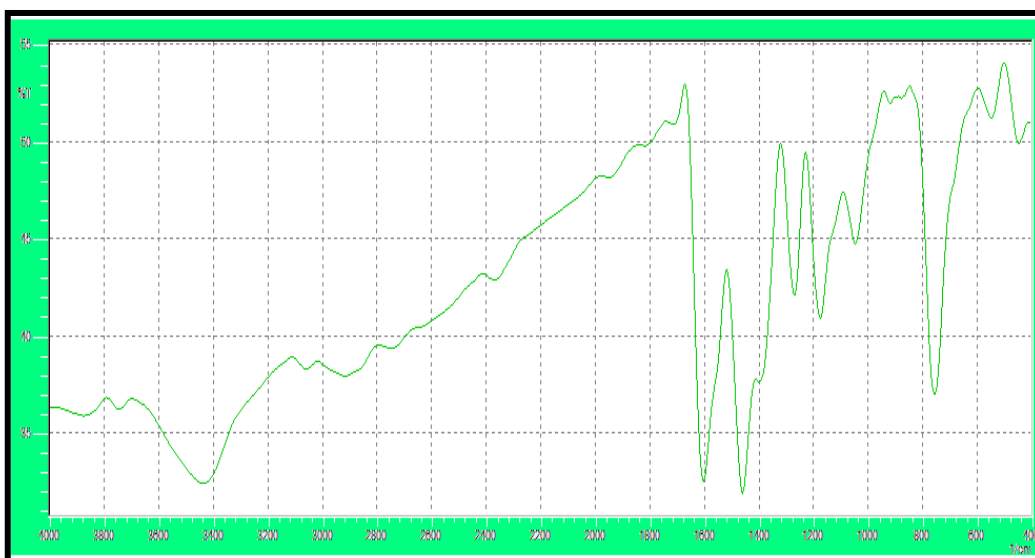


Figure 61: Spectre IR du complexe de cuivre(II)-ligand.

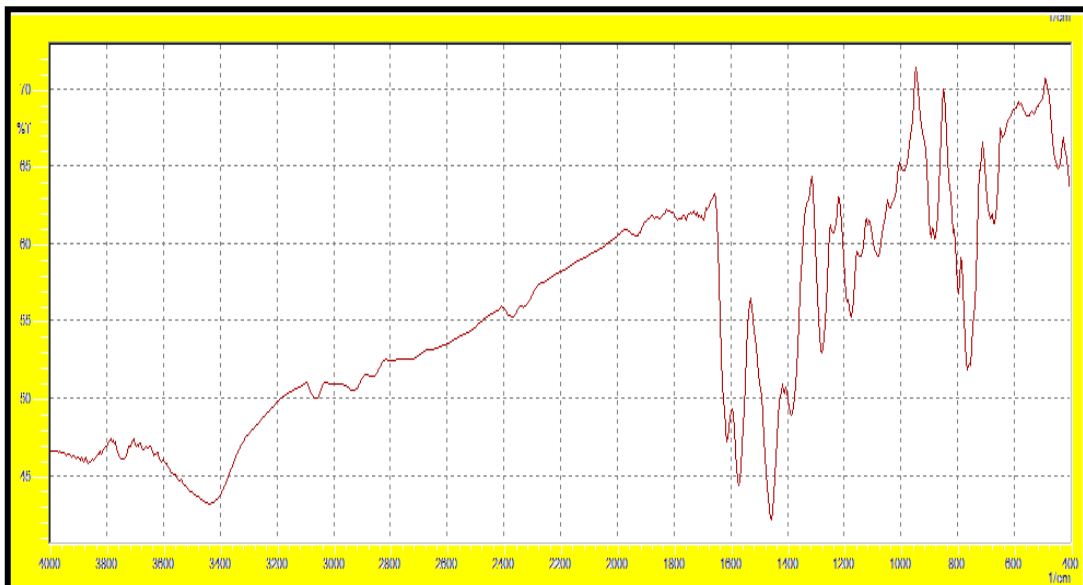


Figure 62: Spectre IR du complexe de nickel(II)-ligand.

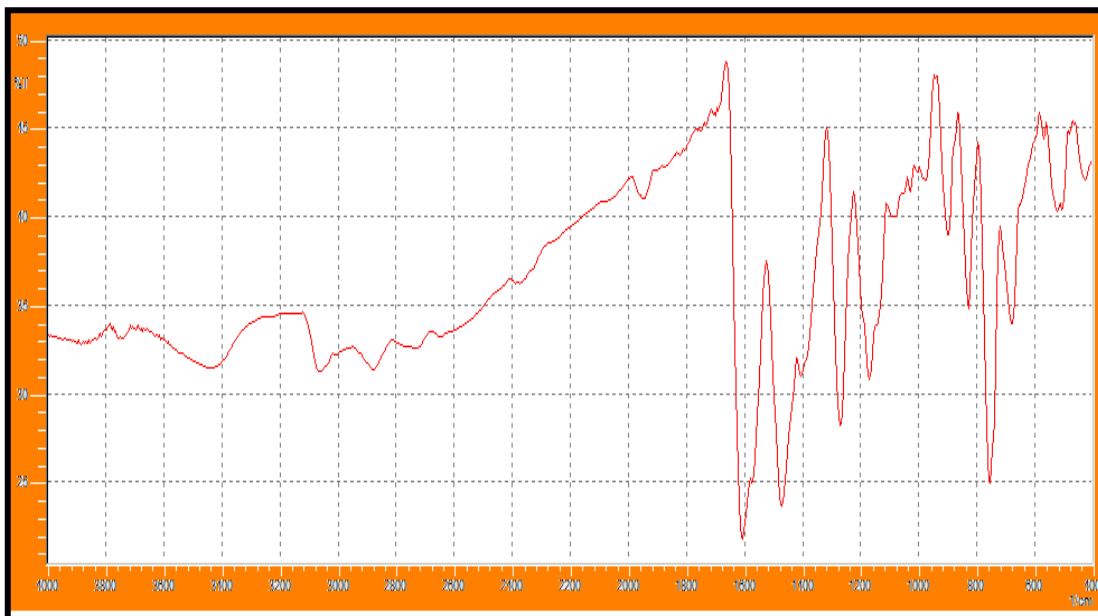


Figure 63: Spectre IR du complexe de cobalt(II)-ligand.

Les spectres électroniques des complexes du cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) correspondants aux bases de Schiff dans le chloroforme sont représentés sur les figures 64-66 ci-dessous.

Les complexes du cuivre(II) présentent des bandes d'absorption centrée à $\lambda_{\max} = 680\text{nm}$, correspondant à la transition ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ qui caractérisent la géométrie octaédrique où les deux ligands sont dans un plan et les deux positions axiales sont occupées par deux molécules d'eau du complexe $\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$. [86]

Les complexes du nickel(II) présentent trois bandes d'absorptions une large à $\lambda_{\max} = 975\text{ nm}$, correspond à la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, une faible dans la région 760 - 810 nm, correspond à la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ et la troisième centrée à $\lambda_{\max} = 620\text{ nm}$ correspond, probablement à la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{F})$ qui caractérisent la géométrie octaédrique du complexe. [95]

Les complexes du cobalt(II) présentent des bandes d'absorptions dans la région 800-900nm, correspondent à la transition ${}^4T_{1g}(\text{F}) \longrightarrow {}^4T_{2g}(\text{F})$ qui caractérisent la géométrie octaédrique du complexe et les absorptions observées à 620nm correspondent à la transition ${}^4A_2 \longrightarrow {}^4T_1(\text{p})$ qui caractérisent la géométrie tétraédrique du complexe. [96, 97]

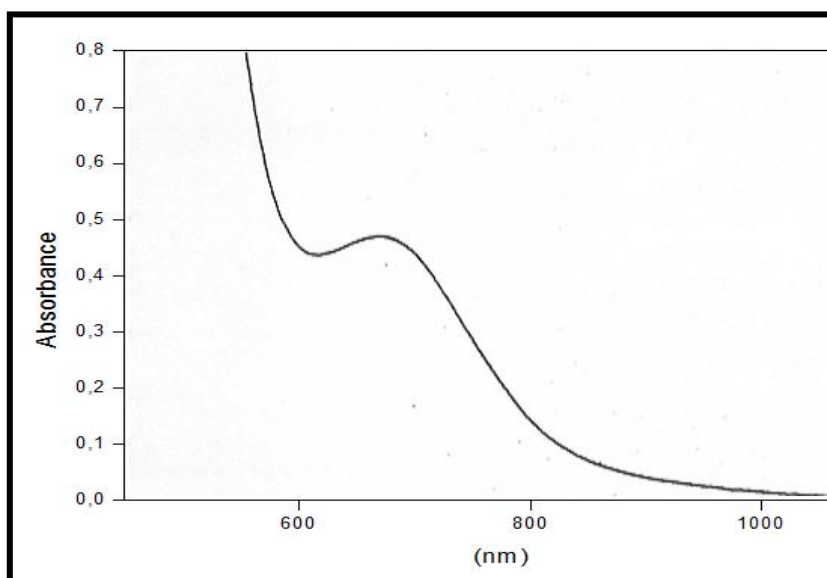


Figure 64: Spectre UV-visible du complexe de cuivre(II)-ligand.

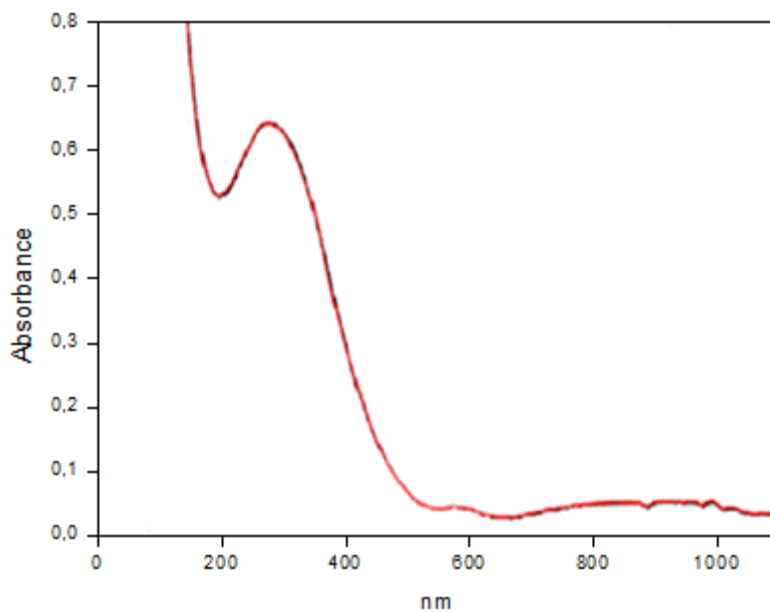


Figure 65: Spectre UV-visible du complexe de nickel(II)-ligand.

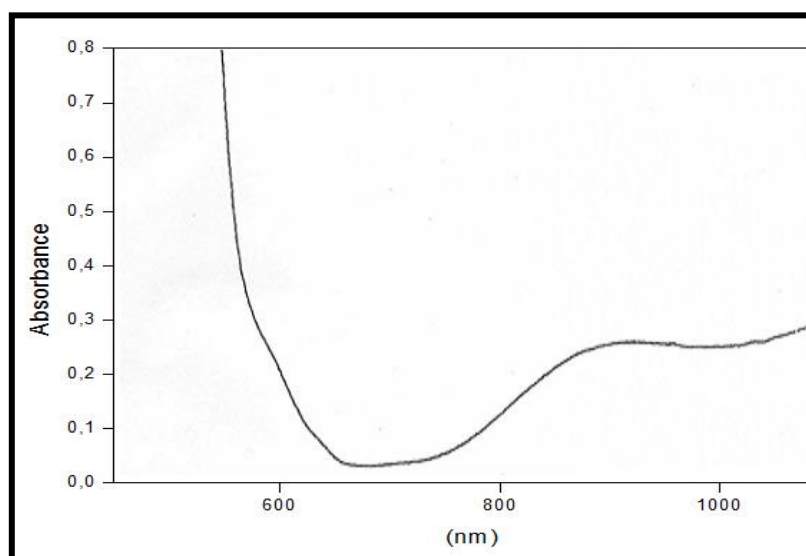


Figure 66: Spectre UV-visible du complexe de cobalt(II)-ligand.

Les deux géométries octaédrique et tétraédrique des complexes du cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) extraits sont représentées dans les figures 67 et 68 ci-dessous.

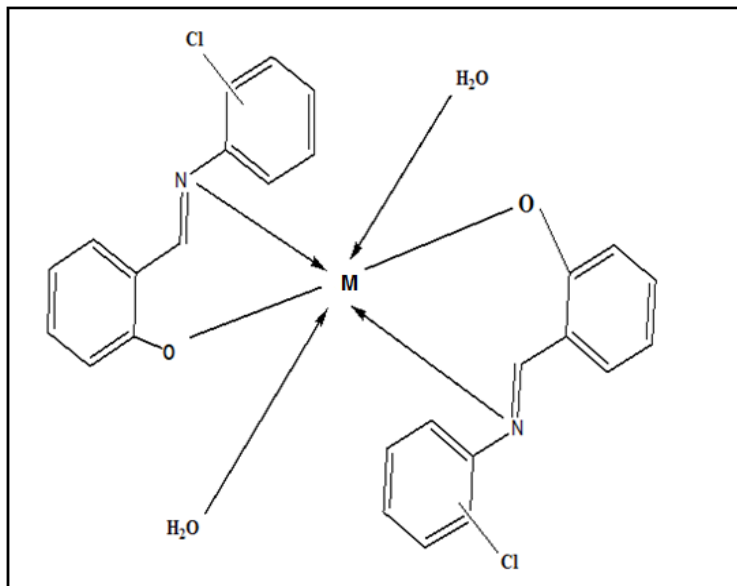


Figure 67: Géométrie octaédrique proposée du complexe $ML_2(H_2O)_2$

(M = Cu, Co ou Ni).

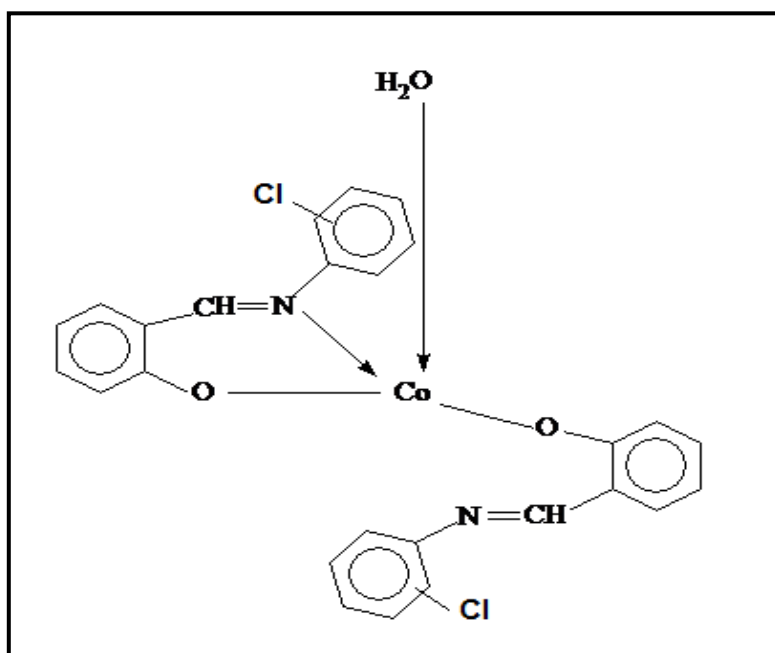


Figure68: Géométrie tétraédrique proposée du complexe $CoL_2(H_2O)_2$.

IV.2.1.3. Pourcentage d'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par les bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée

Les courbes de pourcentage d'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par les bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée 0.02M, sont représentées sur les figures 69-71 ci-dessous.

On remarque que l'extraction du cuivre(II) avec les trois extractants est rapide et le rendement de nos extractants N2HB2C1A, N2HB3C1A et N2HB4C1A égalent respectivement 68%, 84% et 86% à pH= 5,6.

L'extraction du cobalt(II) avec les mêmes extractants est lente et le rendement de nos extractants N2HB2C1A, N2HB3C1A et N2HB4C1A égalent respectivement 42%, 57% et 62% à pH= 8,2.

En fin l'extraction du Nickel(II) avec les trois ligands est aussi lente et le rendement de nos extractants N2HB2C1A, N2HB3C1A et N2HB4C1A égalent respectivement 41%, 55% et 60% à pH= 8,6.

Le pourcentage d'extraction de nos ligands augmente avec l'augmentation du pH, il montre clairement l'existence d'un échange cationique. En effet si aucun proton n'était échangé lors de l'extraction du métal, le pH ne devrait avoir aucune influence sur le pourcentage d'extraction. On remarque que le rendement d'extraction de nos extractants pour chaque métal suit l'ordre croissant suivant:



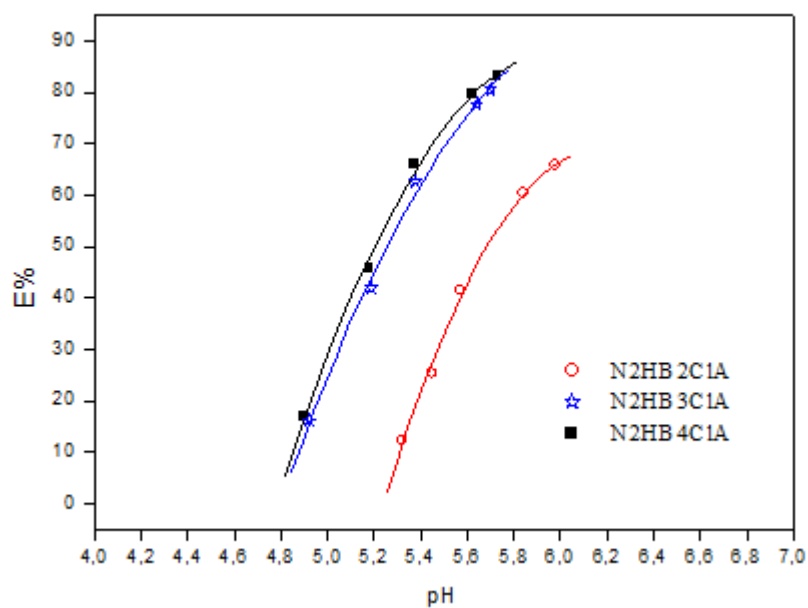


Figure 69: Effet du pH sur le pourcentage d'extraction du cuivre (II) par N2HBC1As.

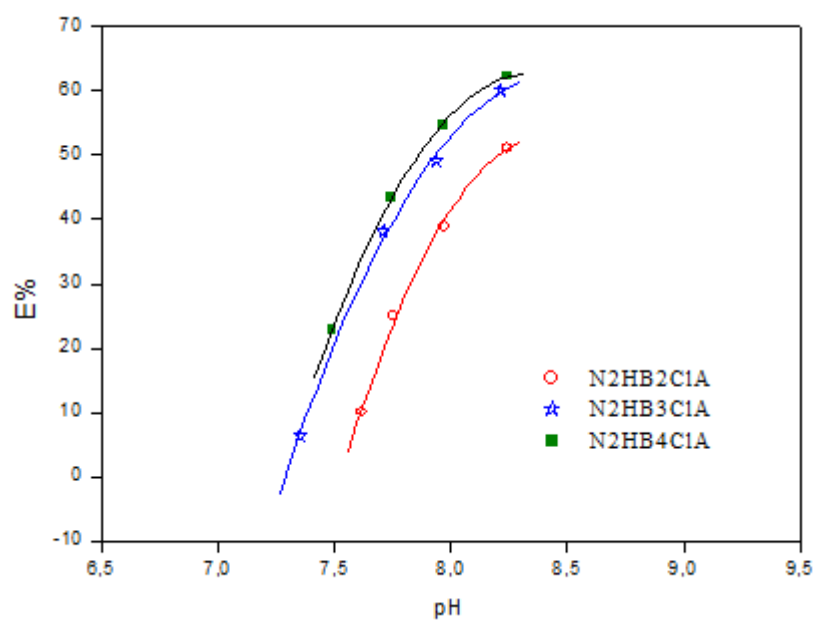


Figure 70: Effet du pH sur le pourcentage d'extraction du cobalt (II) par N2HBC1As.

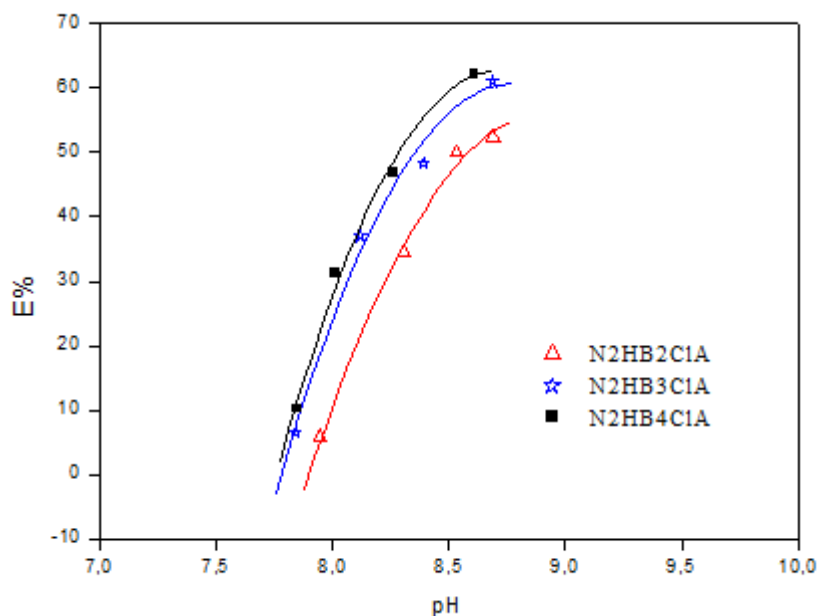


Figure 71: Effet du pH sur le pourcentage d'extraction du nickel (II) par N2HBClAs.

IV.2.1.4. Comparaison entre les trois extractants

Afin de pouvoir comparer entre les trois extractants nous représentons les courbes $\log D = f(\text{pH})$ pour l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel (II) par les bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée 0.02M (figure 72-74 ci-dessous).

L'allure des courbes obtenues permet d'établir l'ordre d'extraction croissant suivant : $\text{N2HB2ClA} < \text{N2HB3ClA} < \text{N2HB4ClA}$.

Cette même séquence a été confirmée après l'établissement des constantes d'extraction de nos extractants, en utilisant les relations ci-dessus (36, 37 et 38), ces valeurs sont représentées dans le tableau 10.

Tableau10: Valeurs (Log K_{ex}) d'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et du nickel (II) par des bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée.

Extractant	Extraction du cuivre(II)	Extraction du cobalt(II)	Extraction du nickel(II)
N2HB2CIA	-7.58	-19,64	-20.51
N2HB3CIA	-7,16	-19.54	-20.36
N2HB4CIA	-7.12	-19.50	-20.31

L'étude de l'extraction par ces mêmes ligands a permis de leur établir un caractère chélate, échangeur de cations et agissant par le doublet libre de l'atome d'azote.

Le pourcentage d'extraction avec N-(2-hydroxybenzylidène)-2-chloroaniline est faible, ceci probablement due à un problème d'encombrement stérique. Le substituant en ortho encombre les sites de coordination du ligand et gêne la complexation de l'ion métallique. Ce phénomène a été déjà remarqué lors de l'extraction du cuivre(II) par ortho-méthoxyanilinesalicylidène. [10]

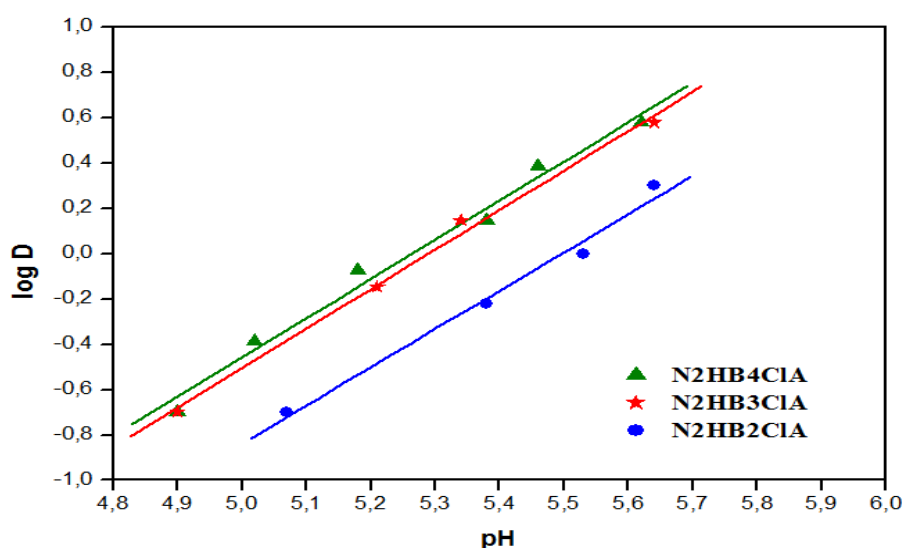


Figure 72: Comparaison de l'extraction du Cu^{2+} par trois extractants ($2 \cdot 10^{-2}$ M).

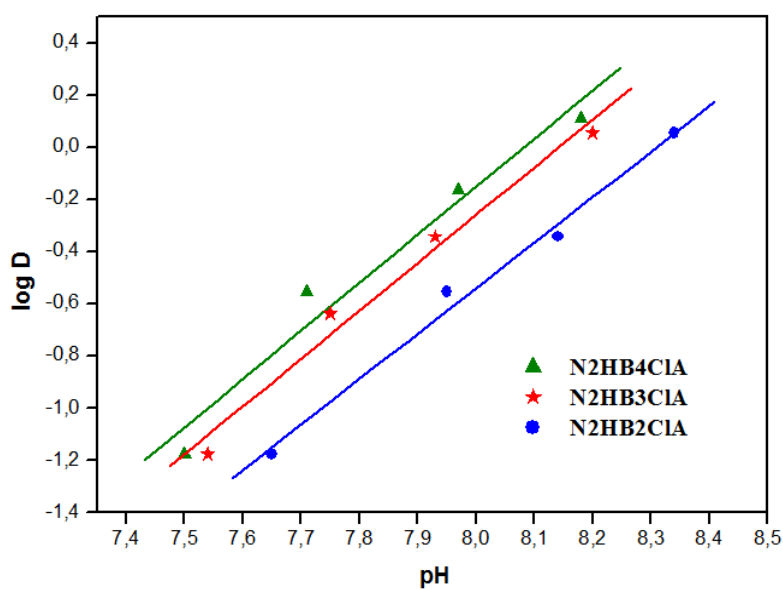


Figure 73: Comparaison de l'extraction du Co^{2+} par trois extractants ($2 \cdot 10^{-2}$ M).

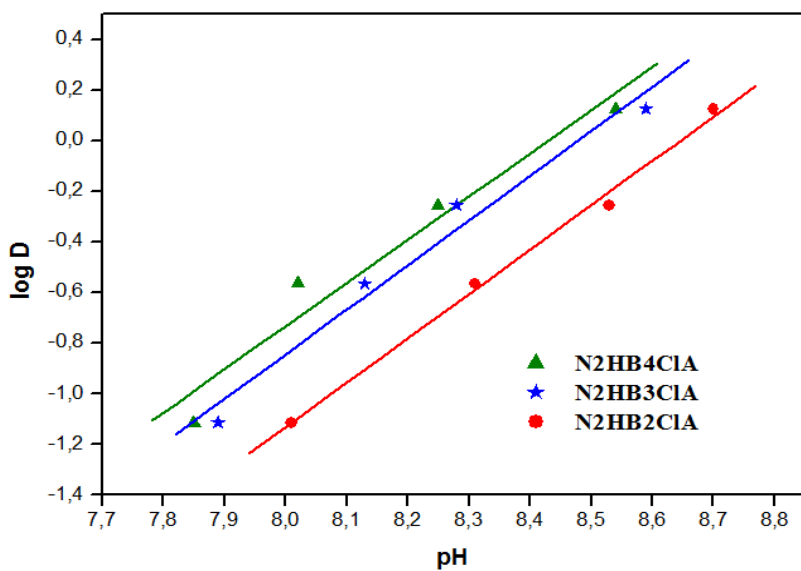
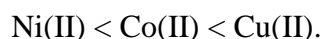


Figure 74: Comparaison de l'extraction du Ni^{2+} par trois extractants ($2 \cdot 10^{-2}$ M).

IV.2.1.4. Comparaison entre l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II)

Les courbes de comparaison entre l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par nos extractants (0.02M), sont représentées sur les figures 75-77ci-dessous.

Selon les courbes obtenues on remarque que l'extraction du cuivre(II) est la meilleure qui suit l'ordre croissant suivant :



Ce résultat s'explique par la différence de l'acidité du cuivre(II) par rapport aux deux autres métaux. Cette comparaison est proche à l'étude de l'extraction des mêmes métaux, par la salicylidèneaniline en milieu sulfate dans les différents solvants à savoir, le chloroforme, le toluène et le cyclohexane. [14]

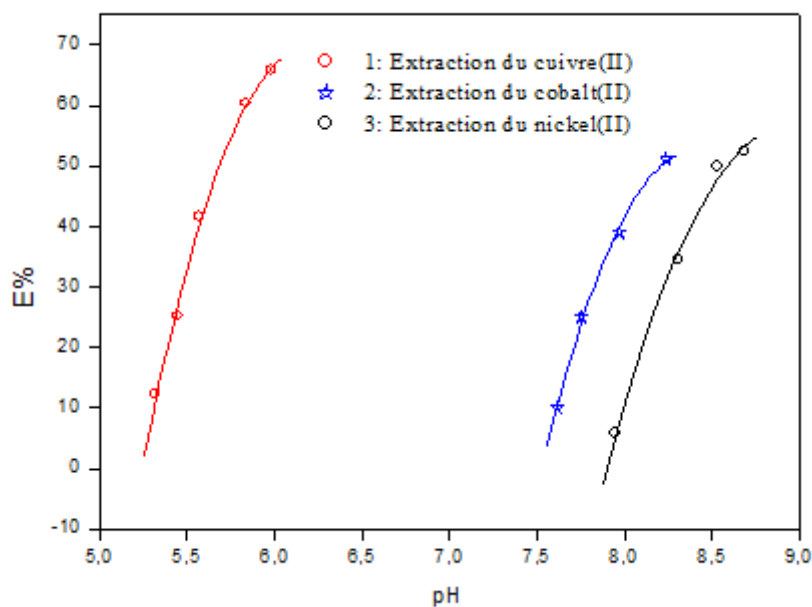


Figure 75: Pourcentage de l'extraction du Cu^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+}

par N2HB2CIA ($2 \cdot 10^{-2}$ M).

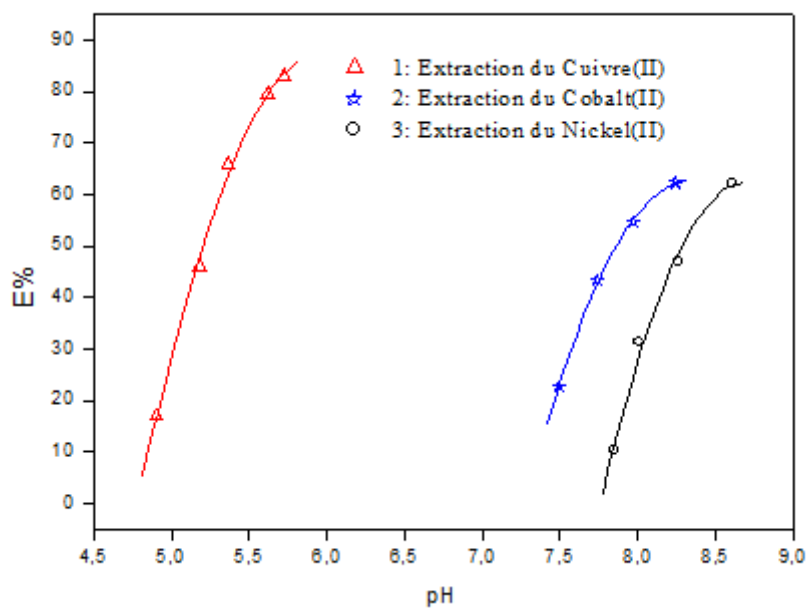


Figure 76: Pourcentage de l'extraction du Cu²⁺, Co²⁺ et Ni²⁺ par N2HB3ClA (2. 10⁻² M).

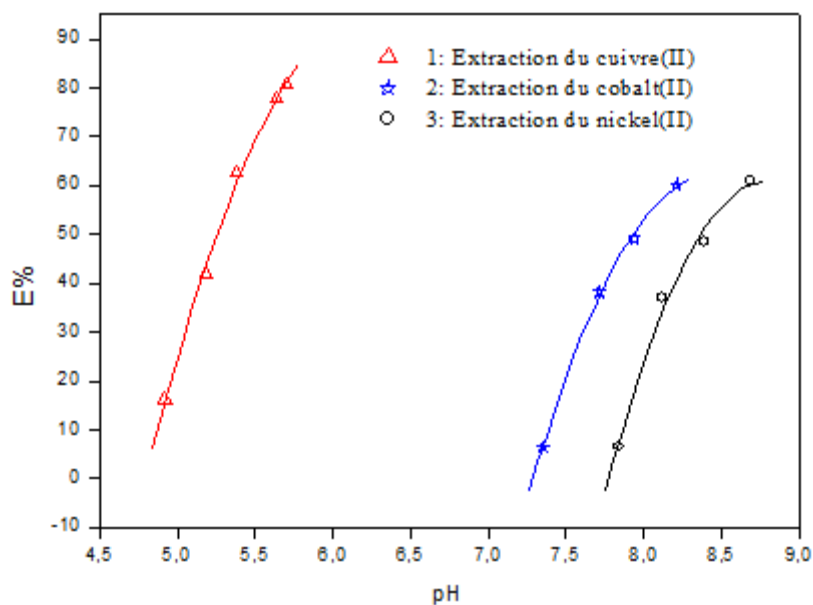


Figure 77: Pourcentage de l'extraction du Cu²⁺, Co²⁺ et Ni²⁺ par N2HB4ClA (2. 10⁻² M).

Conclusion générale

Conclusion générale

Après avoir situé notre travail dans le contexte bibliographique. Nous avons réalisé la synthèse, la caractérisation de trois bases de Schiff bidentées à savoir la N-(2-hydroxybenzylidène)-2-chloroaniline, la N-(2-hydroxybenzylidène)-3-chloroaniline et la N-(2-hydroxybenzylidène)-4-chloroaniline.

La spectroscopie électronique de nos bases de Schiff dans les solvants à polarité différente a montré que l'ensemble de nos composés absorbent en deçà de 400 nm. Toute les bases de Schiff étudiées quelque soit la position du substituant sur la partie aniline ou la nature du solvant utilisé sont caractérisées par la forme énolique.

Les bases de Schiff dont la structure a été étudiée par spectroscopie électronique se sont avérées constituées chacune par deux moitiés non coplanaires, non interagissantes et absorbent séparément. Il s'agit de la partie (benzalhydroxylé + azométhine) d'une part et aniline substituée de l'autre.

L'étude du comportement acido-basique par titrage pH-métrique en milieu homogène (éthanol-eau) et dans un système à deux phases (chloroforme-eau), de ces extractants a permis la détermination de leurs sites de coordination ainsi que leurs constantes d'acidité et de distribution.

L'étude de l'effet du pH et la concentration de l'extractant dans l'extraction liquide-liquide du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) a permis de déterminer la stœchiométrie de l'espèce organométallique extraite. Il s'agit des complexes de types: CuL_2 , CoL_2 et NiL_2 .

Les constantes d'extraction pour les trois bases de Schiff ont été calculées ce qui a permis de comparer leur pouvoir extractif et d'établir l'ordre croissant suivant:



La meilleure extraction a été obtenu avec le cuivre(II) viennent ensuite respectivement le cobalt(II) et le nickel(II).

Conclusion générale

Les résultats obtenus dans ce travail nous permettront par ailleurs de dégager des nouvelles perspectives, visant l'amélioration de la capacité d'extractive d'autres métaux par l'utilisation d'autres extractants de structure plus complexes.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] J. Haddaoui, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (2004).
- [2] H. Benalia and D. Barkat, Journal of Dispersion Science and Technology Review, 38, 3 (2017).
- [3] H. Rehali and D. Barkat, Journal of the Turkish Chemical, 3, 1, 117-130 (2016).
- [4] S. Djebabra and D. Barkat, Analytical Chemistry Letters, 5, 4 (2015).
- [5] A. Bara and D. Barkat, Journal of the Indian chemical society, 93, 1-7 (2016).
- [6] F. Adjel, S. Almi and D. Barkat, Analytical Chemistry Letters, 7, 3, 334-343 (2017).
- [7] S. Almi, F. Adjel and D. Barkat, Inorganic and Nano-Metal Chemistry, 47, 11, 1577-1584 (2017).
- [8] M.Y. Belghit, Z. Nedjar, A. Moussi and D. Barkat, International Journal of Engineering and Applied Sciences (IJEAS), 4, 6 (2017).
- [9] F. Adjel and D. Barkat, International Journal of Advances in Science Engineering and Technology, 5, 2, 48-52 (2017).
- [10] D. Barkat, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Boudiaf, Oran (2001).
- [11] Y. Boukraa, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf, Oran (2004).
- [12] M. HadjYoucef, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf, Oran (2004).
- [13] S. Almi, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2017).
- [14] A. Aidi, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2013).
- [15] F. Adjel, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2014).
- [16] F. Ghebghoub, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2012).
- [17] A. Bara, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2017).
- [18] S. Djebabra, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2017).
- [19] F.A. Cotton, G. Wilkinson and P.L. Gaus, Basic Inorganic Chemistry, Wiley Eastern, Ltd, 12 (1987).
- [20] E. Browning, Toxicity of industrial metals, Butterworths, London 1969.
- [21] P. Pascal, A. Pacault et G. Pannetier, Nouveau traite de chimie minérale, Masson (1963).
- [22] R. King Bruce, Encyclopaedia of Inorganic Chemistry, John Wiley and Sons, 5, 2392-2411 (1998).
- [23] J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas and G.R. Choppin, Solvent Extraction Principle and Practice, second edition, Marcel Dekker, New York (2004).

- [24] W.W. Schulz and J.D. Navratil, Science and Technology of Tributylphosphate. Ed, Crc. Press, Vol. 1, P.3, Florida, USA (1984).
- [25] J.F. Flagg, Chemical Processing of Reactor Fuels, Ed. Academic Press, New York (1963).
- [26] M. Taube and S. Siekierski, Nukleonika, 6, 489-502 (1961).
- [27] T.V. Healy and G. Hundbuch, Band 2, Teil D2, N° 21, Springer Verlag Berlin, p.360 (1975).
- [28] N. Irving and D.N. Edincton, J.Inorg. Nucl. Chem., 15, 158-170 (1960).
- [29] Y. Marcus, Z. Kollarik and J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1069-1073 (1973).
- [30] T. Sato, J. Inorg, Nucl. Chem, 24, 699-706 (1962).
- [31] C.A. Blake and C.F. Baes, Proc, Second, Intern, Conf Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 28, p. 289 (1963).
- [32] J.R. Ferraro and D.F. Peppard, Nucl. Sci. Energ., 16, 389 (1963).
- [33] H.O. Liem, Solvent Extraction Chemistry, Ed. Durssen, P. 264, Amsterdam (1967).
- [33] S.N. Mixaulov, Russain. J. Inorg. Chem., 27(7), 1000 (1982).
- [34] K. Naito, Bull. Chem. Soc. Japan., 33, 363-394 (1980).
- [35] G.M. Ricey and A.W. Ashbrook, Solvent extraction, Vol.1. Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, Amesterdam, Netherlands, p.90 (1984).
- [36] G.M. Ricey and A.W. Ashbrook, Solvent Extraction, Vol.2. Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, Amesterdam, Netherlands, p.167 (1979).
- [37] J.S. Preston, Hydrometallurgy, 14, 171-188 (1985).
- [38] T. Kakoi, T. Toh, F. Kubota, M. Goto, S. Shinkai and F. Nakashio, Anal. Sci.,14, 501(1998).
- [39] K. N. Koh, T. Imada, T. Nagasaki and S. Shinkai, Tetrahedron Lett, 35, 4157 (1994).
- [40] S. Przeszlakowski and H. Wydra, Hydrometallurgy, 8, 49-64 (1982).
- [41] J.S. Preston, Hydrometallurgy, 10, 187-204 (1983).
- [42] Y. Marcus and A.S. Kertes, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley-Interscience, New York (1969).
- [43] C. Parija, B.R. Reddy and P.V.R. Bhaskara Sarma, Hydrometallurgy, 49, 255-261 (1998).
- [44] K. Tait Brian, Hydrometallurgy, 32, 365-372 (1993).
- [45] B. Yao, N. Yukio, S. Masatada, N. Akihiko and H. Kiyoshi, Solvent Extraction and Ion Exchange 23, 677-693 (2005).

- [47] T. Sato and K. Sato, M. Ito, Proceeding of International Solvent Extraction Conference, 1, 665-670 (1996).
- [48] K. Tait Brian, Solvent Extraction and Ion Exchange, 5, 799-809 (1992).
- [49] M. Nishida, A. Ayame, M. Murozumi, H. Watanabe and K. Haraguchi, Proc. Symp. on Solvent Extraction, Hamamatsu, Japan, 25 (1986).
- [50] K. Inoue, B. Yoshinari, O. Tetsuji, T. Makoto and D. Kunihiko, Solvent Extraction and Ion Exchange, 2, 237-254 (1986).
- [51] D. Barkat and Z. Derriche, Turk. J. Chem., 25, 381-389 (2001).
- [52] D. Barkat, Z. Derriche and A. Tayeb, J.Soc. Chim. Tunisie., 4, 100-106 (1998).
- [53] W. Mickler, A. Reich and E. Uhleman, Proceeding of International Solvent Extraction Conference, 1, 415-420 (1996).
- [54] M.C. Ogwuegbu and N.C. Oforika, Hydrometallurgy, 34, 359-367 (1994).
- [55] J. Aggett and R.A. Richardson, Analyst, 105(1256), 1118 (1980).
- [56] S. Abe, T. Sone, K. Fujii and M. Endo, Analytica Chimica Acta, 274(1), 141-146, (1993).
- [57] Z. Cimerman, N.Galic and B. Bosner, Anal. Chim. Acta, 145,153, (1997).
- [58] D.M. Epstein, S. Choudhary, M.R. Churchill, K.M. Keil, A.V. Eliseev and J.R.Morrow, Inorg. Chem, 40(7), 1591–1596 (2001).
- [59] G.M. Ritcey and G.H. Lucas, Proceeding of International Solvent Extraction Conference, London, 3, 2437-2481 (1974).
- [60] M. Hadj Youcef, T. Benabdallah, H. Ilikti, and H. Reffas, Solvent Extraction and Ion Exchange, 26, 534–555 (2008).
- [61] Z. H. Chohan, Metal-Based Drugs, 6(2),75-80 (1999).
- [62] K. A. Mapari and K.V. Mangaonkar, Chem. Tech. Research., 3(2), 636-641, 2011.
- [63] A. Kriza and C. Spinu, Acta Chim. Slov, 47, 179-185 (2000).
- [64] W. Al Zoubi, F. Kandil and M. K. Chebani, Arabian Journal of Chemistry, 06, 23, 2011.
- [65] B. Macias, J. J. Criado, M. V. Vaquero, M. V. Villa, Thermochimca Acta, 223, 213-221 (1993).
- [66] Y, Boukraa, D. Barkat, T. Benabdellah, A. Tayeb and M. Kameche, Phys. Chem. Liq., 44(6): 693-700 (2006).
- [67] Y. Boukraa, A. Tayeb, T. Benabdellaha and M. Kameche, Phys. Chem. Liq., 47(2): 133–139 (2009).
- [68] D. Barkat and M. Kameche, Phys. Chem. Liq., 3, 289-293 (2007).

- [69] Y. Boukraa and T. Benabdallah, *J. Coord. Chem.*, 64(3): 832-841 (2011).
- [70] S. Almi, R. Benakcha and D. Barkat, *Synth. React. Inorg M.*, 46(2): 274-279 (2016).
- [71] A. Aidi and D. Barkat, *J. Coord. Chem.*, 63(23): 4136-4144 (2010).
- [72] M.D. Hurwitz, *Chem. Abstr.*, 46, 8146 (1952).
- [73] M. Belghit, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2017).
- [74] R. Hadjeb., Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2015).
- [75] E. Hadjoudis, *Journal of Photochemistry*, 17(2), 355-363 (1981).
- [76] M.D.Cohen and S.Flavian, *Journal of the Chemical Society B-Physical Organic*, 4, 321 (1967).
- [77] R.Nakagaki, T.Kobayashi, J.Nakamura and S. Nagakura, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 50(8), 1909- 1912 (1977).
- [78] J. Zhao, B. Zhao, J. Liu, W. Xu and Z. Wang, *Spectrochim. Acta. A.*, 57, 149 (2001).
- [79] Y. Sim, N.Omer, M. Niyar Khan and L. M. Pratt, *Tetrahedron*, 69, 2524-2533, (2013).
- [80] S.R. Salman, S.H. Shawkat and G. M. Al-Obaidi, *Spectr. Let.*, 22, 1265-1273 (1989).
- [81] M.D. Cohen, G.M.J.Schmidt and S. Flavian, *J. Chem. Soc.*, 2041-2051(1964).
- [82] M. D. Cohen and G.M.J.Schmidt, *J. Phys. Chem.*, 66(12), 2442-2446 (1962).
- [83] Y. Boukraa, Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf, Oran (2014).
- [84] G. GRAN, *Acta. Chim. Scand*, 41, 559 (1950).
- [85] G. GRAN, *Analyst*, 77, 66 (1952).
- [86] M. Abdulkadir Akay , Esin Canel and Esmâ Kilic, *Turk. J. Chem.*, 26 , 37 -44 (2002).
- [87] M. Robaglia, Thèse de doctorat, Université Paris VI (1973).
- [88] Y. A. Zolotov and L.G. Gavrilova, *Radiokhimiya*, 11, 389 (1969).
- [89] J. P. Brunette, M. Lakkis and M. J. F. Leroy, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2, 1009 (1984).
- [90] J.T. Makode and A.S. Aswar, *Indian. J.chem.*, 43(A), 2120-2125 (2004).
- [91] N. Raman, T.Baskaran, A. Selvan and R. Jeyamurugan, *J.Iran.chem.*, 1, 129-139, (2008).
- [92] M.Ravanasiddappa , T.Sureshg , Syed K, S.C Radhavendray, C.Basavaraja and S.D. Angadi, *E-j.chem.*, 5(2), 395-403 (2008).
- [93] V.Reddy, N. Patil and S.D.Angadi, *E-J chem*, 5(3), 577-583 (2008).
- [94] A. Kriza and C. Spinu, *Acta Chim. Slov.*, 47, 179-185 (2000).

- [95] A. A. Ahmed, S. A. BenGuzzi and A. A. EL-Hadi, *Journal of Science and Its Applications* 1(1), 79-90 (2007).
- [96] G. G. Mohamed and Z. H. Abd El-Wahab, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 73, 347-359 (2003).
- [97] E. Canpolat, A. Yazici and M. Kaya, *Journal of Coordination Chemistry*, 60(4), 473–480 (2007).

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction liquide-liquide du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II), en milieu sulfate dans le chloroforme à 25°C, par trois bases de Schiff bidentées à savoir, la N-(2-hydroxybenzylidène)-2-chloroaniline (N2HB2CIA), la N-(2-hydroxybenzylidène)-3-chloroaniline (N2HB3CIA) et la N-(2-hydroxybenzylidène)-4-chloroaniline (N2HB4CIA).

Le mode d'absorption UV des bases de Schiff élaborées a été réalisé dans des solvants de polarités différentes. Nos composés, absorbent en deçà de 400 nm.

Les propriétés acido-basiques de nos bases de Schiff ont été étudiées dans les deux systèmes homogène (éthanol-eau) et hétérogène (chloroforme-eau). Les résultats ont permis d'établir les constantes de distribution K_d de nos ligands.

Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont de types CuL_2 , CoL_2 et NiL_2 . Les constantes d'extraction K_{ex} dans l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par nos extractants, ont permis d'établir l'ordre d'extraction croissant suivant:



Mots clés : Bases de Schiff; Complexe organométallique; Mode d'absorption; Propriétés acido-basiques; Extraction liquide-liquide ; Cuivre(II); Cobalt(II); Nickel(II).

Abstract:

The present work consists in the study of the liquid-liquid extraction of copper(II), cobalt(II) and nickel(II), from sulfate media into chloroform at 25° C, with three bidentate Schiff bases namely, N-(2-hydroxybenzylidene)-2-chloroaniline (N2HB2CIA), N-(2-hydroxybenzylidene)-3-chloroaniline (N2HB3CIA) and N-(2-hydroxybenzylidene)-4-chloroaniline (N2HB4CIA).

The UV absorption mode of the Schiff bases was made in solvents of different polarities. All of our compounds absorb below 400 nm.

The acid-base properties of our Schiff bases were studied in both homogeneous (ethanol-water) and heterogeneous (chloroform-water) systems. The results made it possible to establish the distribution constants K_d of our ligands.

The organometallic complexes extracted in the organic phase are of types CuL_2 , CoL_2 and NiL_2 . The estimated extraction constants $\log K_{ex}$ for copper (II), cobalt (II) and nickel (II), of the three Schiff bases revealed that the extraction efficiency increased in the following order :



Keywords: Schiff Bases; Organometallic complexe; Absorption mode; Acid-base properties; Liquid-liquid extraction; Copper (II); Cobalt (II); Nickel (II).

ملخص

يرتكز هذا العمل على استخلاص كل من النحاس (Cu(II))، النيكل (Ni(II)) والكوبالت (Co(II)) انطلاقاً من طورين سائل (كلوروفورم) – سائل (المحاليل المائية) عند 25 درجة مئوية باستعمال قواعد شيف وهي :

N-(2-hydroxybenzylidène)-2-chloroaniline (N2HB2CIA), N-(2-hydroxybenzylidène)-3-chloroaniline (N2HB3CIA) و N-(2-hydroxybenzylidène)-4-chloroaniline (N2HB4CIA).

طريقة امتصاص قواعد شيف المصنعة في المذيبات المختلفة الأقطاب تم تحقيقها . جميع مركباتنا تمتص أقل من 400 نانومتر. الخصائص الحمضية لقواعد شيف في كل من النظام المتجانس (إيثانول - ماء) وغير المتجانس (كلوروفورم - ماء) درست . من النتائج المحصل عليها تم تحديد ثوابت التوزيع K_d لهذه القواعد.

المجمعات الفلزية العضوية المستخلصة هي من نوع CuL_2 ، CoL_2 و NiL_2 . ثوابت الاستخلاص K_{ex} في استخلاص النحاس(II)، الكوبالت(II) والنيكل (II) من قبل مستخلصاتنا ، أمكن إنشاء الترتيب التالي للاستخلاص:



كلمات البحث: قواعد شيف; المجمعات العضوية الفلزية; طريقة الامتصاص; خصائص القاعدة الحمضية; استخلاص السائل- السائل; النحاس (II); الكوبالت (II); النيكل (II).