

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou

Faculté des Sciences

Département de chimie



Mémoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme de

Master recherche en CHIMIE

Option chimie physique

Réalisée par : M^{elle} ***TOUIEB Zahia***

Intitulé

***Synthèse, caractérisation et comportement
électrochimique de complexes de Cu(II) et Ni (II) avec
des ligands bidentates***

Soutenu le : 21 Septembre 2016

Devant le jury composé de :

M^r ADKHIS Ahmed	Maitre de Conférences A, UMMTO	Président
M^{me} BERRADJ Hadda	Maitre-assistant classe A, UMMTO	Rapporteur
M^{me} DERRIDJ Fazia	Maitre de Conférences A, UMMTO	Examineur
M^r MECHOUET Mourad	Maitre de conférences B, UMMTO	Examineur

Remerciements

*Je remercie tout d'abord notre bon **DIEU** qui nous a donné la santé, le courage et la volonté de réaliser ce modeste travail.*

*Tout travail individuel nécessite la communion de tous et de chacun qui a pu participer de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail, et pour ce je tiens à remercier profondément toute l'équipe du laboratoire de chimie de coordination à l'Université UMMTO de Tizi-Ouzou et plus précisément le directeur du laboratoire Monsieur **ADKHIS Ahmed** maître de conférences A à l'Université de Tizi-Ouzou, pour son accueil chaleureux au sein de son équipe, sa disponibilité, sa patience, ses précieuses explications concernant les résultats obtenus, et aussi pour avoir accepté de présider le jury de soutenance.*

*Je porte le plus grand mérite à celle qui m'a accompagné et orienté dans mes recherches Madame **BERRADJ Hadda** Maître-assistant A ; à l'université de Tizi-Ouzou et membre du laboratoire ; je la remercie infiniment pour ces conseils et d'avoir dirigé ce travail avec tant d'intérêt.*

*Mes sincères remerciements à Madame **DERRIDJ Fazia**, Maître de conférences A ; à l'UMMTO qui m'a fait l'honneur de juger mon travail.*

*Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur **MECHOUET Mourad**, maître de conférences B ; à l'Université de Tizi-Ouzou pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'être membre de jury de ma soutenance.*

*Je remercie aussi Madame **BELHOCINE Kahina** d'avoir accepté de m'orienter et d'avoir été toujours présente en suivant tous mes pas dans mon travail et pour son écoute.*

*J'exprime ma gratitude à Madame **BOUDHANE Warda**; technicienne du laboratoire de chimie de coordination présente auprès des étudiants pour les orienter dans la bonne voie.*

*Mes remerciements vont aussi à Madame **Merzouk Lamia**, Monsieur **Merzouk** et Monsieur **BERRADJ Omar**.*

*Je tiens à remercier très chaleureusement tous l'équipe de laboratoire (**LPCM**) qui ont accepté de répondre à toutes mes interrogations avec gentillesse et sympathie.*

Un grand remerciement à tous mes amis qui ont été là pendant les périodes de doute et de stress, et leur grande disponibilité.

Enfin les mots sont insuffisants pour exprimer ma plus grande reconnaissance à ma famille, mes sœur, mes frères, en particulier mes parents qui ont su m'écouter et me motiver, et qui m'ont soutenu sans relâche.

Dédicace

*Je dédie cet humble travail avec grand amour et fierté:
A mes très chers et respectueux parents, aucune dédicace ne peut
exprimer l'estime et le respect que j'ai toujours pour vous.*

*A celle qui m'a donné la vie **ma très chère mère**, tu représentes
pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de
tendresse et l'exemple du dévouement et tu n'as pas cessé de
m'encourager et de prier pour moi.*

*A mon **précieux père** qui m'a encouragé à aller de l'avant et qui
m'a donné tout son amour et générosité pour continuer mes études
sans lui je n'arriverai pas à ce que j'en suis aujourd'hui.*

*Trouver en ce travail le fruit de votre dévouement, de votre
patience et l'expression de ma gratitude et mon profond amour.*

*A ma tendre sœur **SAMIA**, les mots ne suffisent guère pour
exprimer l'attachement et l'affection que je porte pour toi, tu es ma
fidèle accompagnante dans les moments les plus délicats.*

*A mes anges ; mes neveux **Ali, Anis, Mohamed Et Youcef**.*

*A mes frères **Amar et Madjid**, et à mes sœurs **Zehour, Ouardia,
Ferroudja et Nadia** en témoignage de leur fraternité, avec mes
souhaits de bonheur, de santé et de succès.*

*A tous mes amis ; **Boukha, Che Wie, Nori, Blyn, Dyhia, Kahoo,
Yuva, Nouredine, Farid, Kahina, Farida, Djebu, Steph, Meriam,
Shanez , Bina, Rosa, Moh, Mouloud et Yidir** sans qui la vie me
semblera bien fade, je vous
souhaite la prospérité et la réussite en témoignage de ma sincère
amitié, vous trouverez dans ce travail, mon profond hommage.*

*A toute ma famille de loin et de près grand ou petit, et à tous ce qui
ont assisté,
dans la réalisation et le bon déroulement de ce travail.*

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

AA : Acide Aminé

ECS : Électrode au Calomel Saturée

DMSO : Diméthylsulfoxyde

ϵ : Coefficient d'extinction molaire

S : Siemens

Λ_M : Conductivité molaire

ν : Vibration de valence (d'élongation)

δ : Vibration de déformation

λ : Longueur d'onde

C_2H_5OH : Ethanol

H_2dmg : diméthylglyoxime

Morph: Morpholine

OPD: Ortho-ph2nylènediamine

Met: Methionine

Ala : Alanine

Liste des tableaux

Tableau 1 : Fonction biologique des ions de cuivre et de nickel	5
Tableau 2: Propriétés physico-chimiques du Cuivre et du nickel.....	5
Tableau 3 : Propriétés physiques de la morpholine	11
Tableau 4 : propriété physique de l'o-phénylene diamine.....	13
Tableau 5 : Constantes caractéristiques des différents acides aminés	16
Tableau 6 : La formule chimique et les propriétés physiques des sels métalliques et des ligands	20
Tableau 7: Quelques propriétés physico-chimiques des solvants utilisés.....	20
Tableau 8: Propriétés physico-chimiques des complexes métalliques.....	27
Tableau 9: Nombres d'ondes des bandes IR des ligands en cm^{-1}	30
Tableau 10: Nombres d'ondes des bandes IR des complexes de Cu (II) en cm^{-1}	31
Tableau 11: Nombre d'ondes des bandes IR des complexes de Ni (II) en cm^{-1}	32
Tableau 12: Résultats des spectres électroniques des ligands	35
Tableau 13: Résultats des spectres électroniques des complexes de cuivre (II).....	36
Tableau 14 : Résultats des spectres électroniques des complexes de nickel (II)	38
Tableau 15 : Résultats de la voltamétrie cyclique des ligands et des sels métalliques	41
Tableau 16: Résultats de la voltamétrie cyclique des complexes de cuivre (II).....	43
Tableau 17: Résultats de la voltamétrie cyclique des complexes de nickel (II)	46

Liste des figures

Figure1 : Structure de complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	6
Figure 2 : Environnement octaédrique	7
Figure 3 : La structure de l'ortho-phénylene diamine	12
Figure 4 : La formule générale des Acides aminés	13
Figure 5 : Titration d'un acide aminé	15
Figure 6 : Dispositif de synthèse des complexes.....	19
Figure 7 : Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Morph})_2]$	29
Figure 8 : Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{OPD})(\text{Br}_2)]$	33
Figure 9 : Spectre IR du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Méth})(\text{SCN}_2)]$	34
Figure 10 : Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Morph})_2]$ dans le DMSO, 10^{-3}M	37
Figure11 : Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{OPD})(\text{Br}_2)]$ dans le DMSO, 10^{-3}M	37
Figure12 : Spectre UV-Vis du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Met})](\text{SCN})_2$ dans le DMSO, 10^{-3}	39
Figure 13 : Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Morph})_2]$ dans le DMSO, 10^{-3}M	39
Figure14 : Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{OPD})(\text{Br}_2)]$ dans le DMSO, 10^{-3}M	40
Figure 15 : Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Ala})(\text{I}_2)]$ dans le DMSO, 10^{-3}M	40
Figure 16 : Voltamogramme du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Morph})_2]$. Electrode en platine (électrolyte support : NaClO_4 0,1M), $T = 25^\circ\text{C}$	44

Figure 17: Voltamogramme du complexe [Cu(H ₂ dmg)(OPD)Br ₂]. Electrode en platine (électrolyte support : NaClO ₄ 0,1M), T = 25°C.....	45
Figure 18 : Voltamogramme du complexe [Ni(H ₂ dmg)(Morph) ₂]. Electrode en platine (électrolyte support : NaClO ₄ 0,1M), T = 25°C.....	47
Figure 19 : Voltamogramme du complexe [Ni(H ₂ dmg)(Ala) ₂ I ₂]. Electrode en platine (électrolyte support : NaClO ₄ 0,1M), T = 25°C.....	47
Figure 20: Micrographie du complexe [Cu(Hdmg)(Morph) ₂]	48
Figure 21: Micrographie du complexe [Ni(Hdmg)(Morph) ₂]	48
Figure 22 : Micrographie du complexe [Ni (H ₂ dmg)(OPD)](Br ₂).....	48
Figure 23: Micrographie du complexe [Cu(H ₂ dmg)(Méth)(SCN) ₂]	48
Figure 24: Micrographie du complexe [Cu(H ₂ dmg)(Ala)]I ₂	49
Figure 25: Micrographie du complexe [Ni (H ₂ dmg)(Méth)](SCN) ₂	49
Figure 26: Micrographie du complexe [Ni (H ₂ dmg)(Ala)]I ₂	49

SOMMAIRE

	Pages
Introduction générale.....	1
<i>Chapitre I : Synthèse bibliographique</i>	
I. Les métaux de transition	3
I.1.Le cuivre.....	4
I.2.Le nickel.....	4
I.3.Fonction biologique des ions de cuivre et de nickel	5
I.4.Propriétés physico-chimiques du Cuivre et du nickel.....	5
II. Les complexes	6
II.1. historique	6
II.2.Définition d'un complexe métallique	7
II.3.Types des complexes	7
II.4.Formation des complexes de coordination	8
II.5.Complexe de cuivre et de nickel.....	8
II.5.1.Complexes de cuivre II	9
II.5.2.Complexes de nickel	9
III. Ligands utilisés dans ce travail.....	10
III.1.La diméthylglyoxime.....	10
III.2.La morpholine	10
III.2.1.Le rôle de la morpholine.....	11
III.2.2.Propriétés physiques	11
III.2.3.Propriétés chimiques.....	12
III.3.Ortho -phenylènediamine	12
III.3.1.Propriété physique de l'o-phénylene diamine	13
III.4.Les acides aminés	13
III.4.1.Généralité.....	13
III.4.2.Classification	14
III.4.3.Propriétés physico-chimiques des acides aminés	14
a. Ionisation, effet de PH.....	14
b. Zwitterion.....	15
c. La solubilité.....	15

III.4.4.Méthionine	18
III.4.5.Alanine.....	18

Références bibliographique

Chapitre II: Partie expérimentale

I. Techniques de synthèse et de caractérisation des complexes	19
I.1.Méthodes de synthèse des complexes	19
I.2.Chauffage à reflux.....	19
I.3.Réactifs et solvants utilisés	20
I.4.Synthèse et préparation des complexes.....	20
II. Techniques de caractérisation des complexes	21
II.1.Point de fusion	22
II.2.Analyse conductimétrique	22
II.3.Spectroscopie d'absorption atomique.....	22
II.4.Spectroscopie infrarouge	23
II.5.Spectroscopie d'absorption UV-visible	24
II.6 Microscope électronique à balayage (MEB)	24
II.7.Etude électrochimique des complexes.....	25

Chapitre III: Résultats et discussions

I. Propriétés physiques et analytiques des complexes.....	26
II. Caractérisation des complexes par les méthodes spectroscopiques	28
II.1.Spectrométrie infrarouge	28
II.1.1.Interprétation des spectres infrarouge.....	28
II.2. Spectroscopie d'absorption électronique des complexes.....	34
II.2.1.Interprétation des spectres UV-Visible des complexes	35
II.3.Comportement électrochimique	41
II.3.1.Comportement électrochimique des ligands et des sels métalliques	41
II.3.2.Etudes électrochimiques des complexes de cuivre (II).....	42
II.3.3.Etudes électrochimiques des complexes de nickel (II).....	45
II.4.Analyse par microscopie à balayage électronique.....	48
Conclusion générale	50

Références bibliographiques

Les annexes

A decorative graphic of a scroll with a black outline and grey shading on the rolled-up ends. The text is centered within the scroll.

Introduction

Générale

Introduction générale

Les complexes de métaux de transition ont été largement étudiés. Les chimistes ont commencé à se rendre compte que beaucoup de molécules biochimiques sont des composés de coordination impliquant un ou plusieurs ions métalliques coordonnés à des groupements organiques parfois volumineux et complexes [1].

La chimie de coordination est une discipline qui associe le plus souvent la chimie inorganique et la chimie organique : les molécules organiques (comme ligands) et un ion inorganique comme élément central. Elle a connu un développement tant dans le domaine de la chimie structurale et analytique que dans celui des applications biologiques.

Les hétérocycles azotés ont une longue histoire dans la recherche biomédicale et dans les applications bioactives. Depuis la fin des années 80, la chimie de coordination des composés azotés connaît un essor important en raison de la diversité des propriétés chimiques et catalytiques des complexes contenant dans leur sphère de coordination une ou plusieurs fonctions azotées.

Un des objectifs de la chimie de coordination, est la synthèse des composés dont les propriétés reproduisent celles des molécules catalytiquement actives.

La chimie de coordination des complexes de cuivre(II) avec des ligands multidenté, a toujours été un sujet d'une attention considérable dû à ses applications diverse. Des complexes innombrables du cuivre(II) avec de tels ligands ont été préparés et caractérisés ces derniers temps en raison de l'importance de leurs propriétés catalytiques, magnétiques, et biologiques. Des études similaires avec des complexes de premiers métaux de transition de la série comprenant le nickel et le cobalt, ont suscité une attention particulière. En effet les divers complexes avec les ligands base de Schiff bi- et tridenté contenant des sites N_2O_2 jouent un rôle important dans le système biologique et représentent des modèles intéressants pour les métalloenzymes [2].

Les complexes métalliques d'acides aminés jouent un rôle important dans le domaine de la chimie bio-inorganique. La coordination des métaux avec des acides aminés a fait l'objet d'un grand nombre d'études car ce sont des systèmes simples pouvant servir de modèle des

Introduction générale

systèmes métallo protéiniques. Leurs structures cristallines, propriétés optiques, structure électronique et propriétés magnétiques ont été largement décrites [3].

La morpholine est un ligand hétérocyclique qui contient deux sites de coordination (N et O), l'azote est toujours l'atome donneur. Des études sur les spectres infrarouges des complexes de morpholine avec du métal (II) ont montré que la morpholine est coordonné au métal par l'intermédiaire de l'azote de N-H ainsi que l'oxygène [4,5].

Les complexes de l'ortho-phénylènediamine et les bases de Schiff de ce ligand ont une variété d'applications, y compris biologique, clinique et analytique. Les bases de Schiff avec l'OPD sont également utilisés dans la synthèse des insecticides, des fongicides à base de colorants, des inhibiteurs de corrosion et des pigments [6].

D'autre part la diméthylglyoxime est d'un grand intérêt dans la chimie analytique grâce à la fonction oxime (N-O-H) qui se chélate fortement avec les ions métalliques bivalents pour former trois types de complexes qui sont: $[M(Hdmg)_2]$, $[M(H_2dmg)_2]^{2+}$, $[M(dmg)_2]^{2-}$ [7].

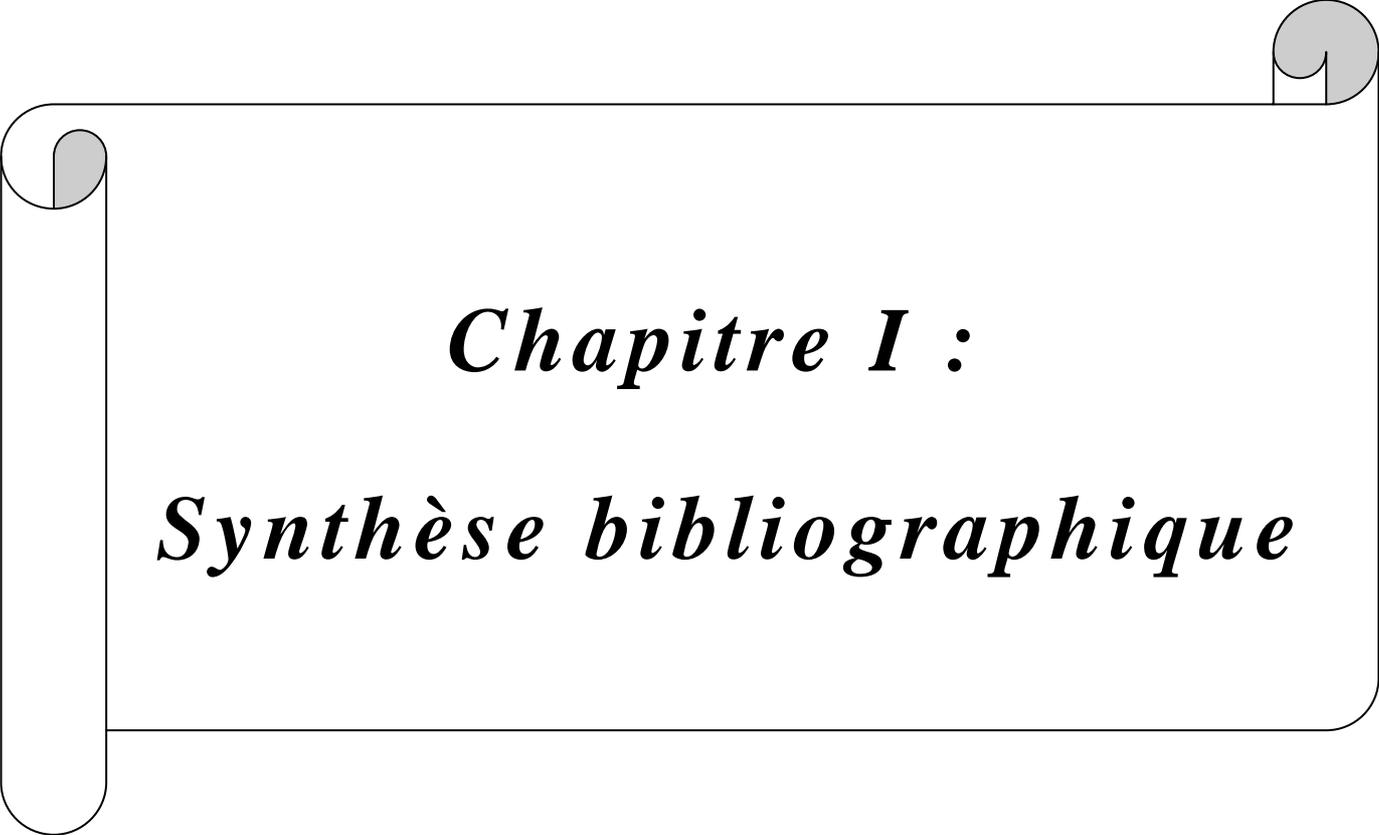
Dans notre présent travail nous nous sommes intéressés à la préparation de nouveaux complexes de cuivre et de nickel bivalents avec la diméthylglyoxime comme ligand principal et la morpholine, l'ortho-phénylènediamine et les acides aminés, comme ligand secondaire, et de déterminer leurs structures à l'aide des méthodes spectroscopiques différentes.

Le plan adopté pour ce travail est organisé comme suit :

Chapitre I : il présente des généralités sur les métaux de transition et leurs complexes ainsi que les ligands utilisés.

Chapitre II : dans ce chapitre, nous décrivons les méthodes de préparation et les propriétés physiques et analytiques des complexes, ainsi que les méthodes spectroscopiques et le comportement électrochimique des complexes.

Chapitre III : ce chapitre porte sur l'interprétation des résultats obtenus et la discussion des structures de l'ensemble des complexes préparés.



Chapitre I :
Synthèse bibliographique

Chapitre I Synthèse bibliographique

I. Les métaux de transition

Les anciens chimistes ne connaissaient pas encore la configuration électronique des éléments et ils ont pensé que les éléments du milieu de la classification périodique présentaient des propriétés transitoires entre les éléments métalliques et les éléments non métalliques. Les 38 éléments chimiques situés au centre de la classification périodique sont communément appelés les métaux de transition. Ce nom provient de leur position dans le tableau périodique des éléments, qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbitale d des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période. Les métaux de transition sont chimiquement définis comme « les éléments qui forment au moins un ion avec une sous-couche d partiellement remplie. » Comme nous le verrons ci-dessous certains éléments de ce groupe ne correspondent pas exactement à cette définition. Du Scandium au Zinc, les éléments du bloc d remplissent progressivement leur orbitale d à travers la série. À l'exception du cuivre et du chrome, tous les éléments du bloc d ont deux électrons dans leur orbitale extérieure s , même les éléments avec une orbitale $3d$ incomplète. Ceci est inhabituel car normalement les orbitales de plus basses sont remplies avant les orbitales extérieures, mais dans ce cas les orbitales s des éléments du bloc d sont à un niveau d'énergie plus faible que les orbitales d . Comme les atomes sont toujours dans leur état énergétique le plus stable, les orbitales s sont remplies d'abord. Le cuivre et le chrome possèdent un seul électron dans leur orbitale extérieure s à cause de la répulsion électronique. Partager un électron entre les orbitales s et d est plus stable énergétiquement que d'avoir deux électrons dans l'orbitale s extérieure. Il y'a des éléments du bloc d qui ne sont pas des métaux de transition. Par exemple, le scandium et le zinc ne correspondent pas à la définition donnée ci-dessus. Le scandium a un électron dans son orbitale d et deux électrons dans son orbitale extérieure s . Comme le seul ion du scandium (Sc^{3+}) n'a aucun électron dans son orbitale d , il ne correspond plus à la définition des métaux de transition car il n'a plus de sous-couche d partiellement remplie. De la même façon, cette définition ne peut être appliquée au Zinc, car l'ion Zn^{2+} possède une orbitale d pleine.

Les éléments de transition ont en général une forte densité électronique, une température de fusion et de vaporisation élevée. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la couche d qui se délocalisent dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus fort est le métal. Voici quatre caractéristiques communes des métaux de transition : ils forment des

Chapitre I Synthèse bibliographique

composés colorés, ils possèdent de nombreux états d'oxydation, ce sont de bons catalyseurs, ils peuvent former des complexes. Une caractéristique importante des éléments alcalins ou alcalino-terreux est qu'ils ne peuvent exister à l'état combiné que dans **un seul état d'oxydation** positif : +I (alcalins) ou +II (alcalino-terreux). Par contre l'existence des **plusieurs états d'oxydation** est une caractéristique des éléments de transition. L'élément vanadium (colonne 5) à cinq électrons de valence, et le degré d'oxydation maximal est cinq (V), par exemple dans V_2O_5 . En solution aqueuse le vanadium peut exister sous forme de cations V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} . Le rayon ionique du cation diminue et le champ électrique augmente avec le degré d'oxydation. Le pouvoir polarisant du cation augmente donc avec l'augmentation du degré d'oxydation, la conséquence est la formation de liaisons de plus en plus covalentes. Ce phénomène est illustré par l'existence du cation VO^{2+} et non du cation $V^{4+}(aq)$.

I.1.Le cuivre

Le cuivre est un métal de transition considéré comme un oligo-élément essentiel à la vie pour tous les organismes vivants. Il possède de nombreuses propriétés indispensables au monde d'aujourd'hui [8]. C'est un métal de couleur rougeâtre, il possède une exceptionnelle conductivité thermique et électrique.

Le cuivre est ductile et malléable à froid. Il se travaille assez mal et il est souvent utilisé sous forme d'alliages dont les principaux sont les laitons (alliages cuivre-zinc) et les bronzes (alliages cuivre-étain). En solution, il peut adopter deux étages d'oxydation différents et se trouver ainsi sous la forme Cu^+ (cuivreux) ou Cu^{2+} (cuivrique). Cu^{2+} paramagnétique (d^9) est stable en solution aqueuse de couleur bleue sous forme de cation $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ [9]. Il réagit très lentement avec HCl concentré. La plupart des composés de cuivre (II) se dissolvent facilement dans l'eau en donnant l'ion hydraté bleu $[Cu(H_2O)_6]^{+2}$ et $[CuCl_2, 2H_2O]$ [10,11].

On le trouve usuellement, comme la plupart des métaux à usage industriel ou commercial, sous une forme poly cristalline [8].

I.2.Le nickel

Malgré la relative abondance du nickel à l'intérieur du globe et dans la croûte terrestre, les minerais de nickel (sulfures, oxydes et silicates) exploitables dans des conditions économiques convenables sont localisés dans quelques régions seulement. Utilisé jusque-là

Chapitre I Synthèse bibliographique

sous forme d'alliage, le nickel n'est isolé qu'en 1751 par le chimiste suédois Axel Fredrik Cronstedt. Au XIXe siècle, il est extrait industriellement d'abord en Norvège, puis en Nouvelle Calédonie et à la fin du siècle le Canada devient et reste le premier producteur mondial de nickel.

Le nickel est un élément de transition qui peut former des composés dans lesquels il a la valence 0, 2, 3 ou 4. Son utilisation a permis la réalisation de techniques de pointe et de performances élevées dans des domaines aussi divers que les industries aérospatiale, nucléaire, chimique et pétrochimique. Sous forme métallique Ni⁰, il sert à l'état massif dans l'électronique, pour les pièces de monnaie et sous forme de revêtements électrolytiques (décoration et protection d'autres métaux). Les poudres de nickel entrent dans l'élaboration des accumulateurs alcalins, des piles à combustibles, d'aciers (inoxydables et réfractaires), d'alliages frittés et font office de catalyseurs. La précipitation d'hydroxyde de nickel consiste à faire réagir un sel de nickel(II) avec une base forte ou une base permettant une libération lente et homogène d'un des réactifs [12].

I.3.Fonction biologique des ions de cuivre et de nickel

Tableau 1 : Fonction biologique des ions de cuivre et de nickel

Métal	Fonction
Cuivre	oxydase ; transport de l'oxygène ; transfert électronique.
Nickel	hydrolase ; hydrogénase.

I.4.Propriétés physico-chimiques du Cuivre et du nickel

Les propriétés physico-chimiques du cuivre et du nickel sont illustrées dans le tableau 2 :

Tableau 2: Propriétés physico-chimiques du Cuivre et du nickel

Propriété	Cuivre	Nickel
Symboles	Cu	Ni
Classification périodique	IB	VIIB
Numéro atomique	29	28
masse atomique (g/mol)	63.54	58.69
Couche externe électronique	4s ¹ 3d ¹⁰	4s ² 3d ⁸
Masse volumique (g/cm ³) à 20°C	8.96	8.90
Energie de fusion (kJ/mol)	13.05	17.47
Point de fusion (°C)	1083	1455
Point d'ébullition (°C)	2570	2150
Etat physique	Solide	Solide
structure cristalline	Cubique à face centrée	Cubique à face centrée

Chapitre I Synthèse bibliographique

II. Les complexes

La chimie de coordination a trouvé l'expression pour expliquer les substances chimiques que nous envisageons aujourd'hui comme extrêmement simple, cependant qu'on appelait auparavant "composés complexes" à cause de la consternation que leur existence générait dans l'esprit des chimistes au début du 20ème siècle, car ces substances sont stables et en même temps ce sont des combinaisons de composés chimiques indépendamment stables.

II.1. Historique:

Le père de la chimie de coordination moderne est *Alfred Werner*, né en 1866, qui a passé la majorité de sa vie à Zürich [13]. À cette époque, on savait que l'oxydation des sels de cobalt(II) (cobalteux) rendus alcalins par l'ammoniac aqueux menait à la formation de sels de cobalt(III) (cobaltiques), contenant jusqu'à six molécules d'ammoniac par atome de cobalt. Manifestement, ces molécules d'ammoniac étaient fortement liées car des conditions extrêmes de l'acide sulfurique bouillant, par exemple étaient nécessaires pour les séparer du cobalt. On a beaucoup spéculé en ce temps-là sur la liaison cobalt- ammoniaque. Des structures telles que le complexe ci-dessous :

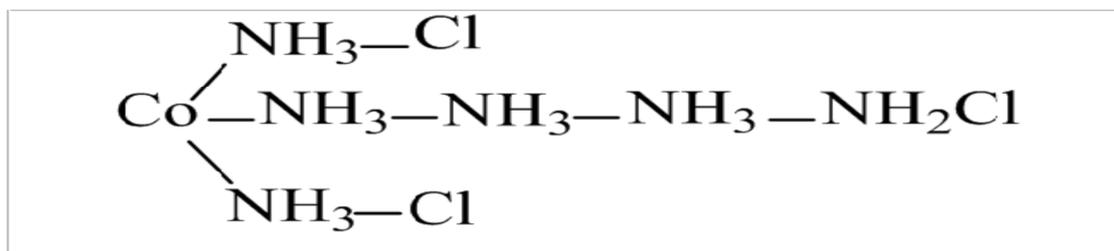


Figure1 : Structure de complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

Ont été proposées pour le sel de cobalt (III) $\text{CoN}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_3$ (que nous écrivons maintenant $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$). Elles semblent aujourd'hui un peu ridicules, bien qu'elles soient fondées sur l'hypothèse, raisonnable, que l'azote, comme le carbone, peut former des chaînes linéaires. La contribution majeure de *Werner* à la chimie de coordination est venue d'un éclair d'inspiration (en 1893 à deux heures du matin) quand il s'est aperçu que le nombre de groupement fixés à un atome (quelque chose qu'il a appelé sa valence secondaire) n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation (qu'il a nommé sa valence primaire). Il a de plus fait l'hypothèse que, quel que soit l'élément, ses valences primaires et secondaires pouvaient varier indépendamment. On pouvait alors rationaliser la chimie des adduits cobalt(III)-

Chapitre I Synthèse bibliographique

ammoniac si le cobalt avait une valence primaire de trois, comme pour CoCl_3 , mais une valence secondaire de six, comme pour $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

II.2. Définition d'un complexe métallique

Un complexe est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions, appelés ligands. Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ionique) et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands. Lorsqu'un ion s'entoure de ligands pour former un complexe, on parle de réaction de complexation. Ces réactions provoquent souvent des changements de couleur, démontrant que les propriétés électroniques des complexes sont différentes de celles des réactifs de départ. Les valences secondaires ont maintenant été remplacées par «*coordinnence*» et celui de valence primaire par «*degré d'oxydation*», mais à part cela, l'idée de *Werner* reste essentiellement inchangée. Par la suite, *Werner* et ses étudiants ont obtenu de nombreuses preuves expérimentales, appuyant toute son idée de base. Ils ont montré en outre que, dans les complexes qu'ils étudiaient, les six ligands coordonnés étaient disposés de façon octaédrique autour de l'atome central (Figure 2). *Werner* a reçu le prix Nobel de chimie pour son œuvre en 1913. Nous pouvons nous rendre compte de sa stature et de son œuvre par le fait que, dans le complexe polynucléaire cobalt aminés, il n'y a guère eu à ce jour d'ajouts à la liste des composés qu'il a préparés.

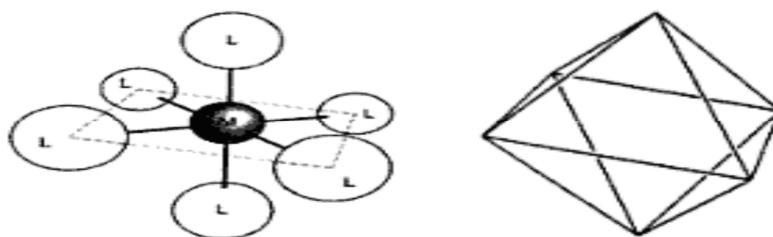


Figure 2 : Environnement octaédrique

II.3. Types de complexes

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Ce sont des complexes **monométalliques** (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes

Chapitre I Synthèse bibliographique

bimétalliques (binucléaire), **tri-métallique** (trinucléaire), **polymétallique** (polynucléaire) [11].

II.4. Formation des complexes de coordination

Complexe = acide de Lewis (atome métallique central) + n bases de Lewis (ligands)

Une autre caractéristique des métaux de transition est la facilité de former des complexes avec des molécules porteuses de *paires d'électrons*, les **ligands**. Ceux-ci s'unissent aux métaux de transition par un type de liaison particulière, dite de coordination (ou liaison dative), nettement plus faible que la liaison de covalence [14]. La liaison de coordination est une mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons, en provenance des couches du ligand, avec des orbitales vides du métal.

L'être vivant, qu'il soit végétal ou animal est composé de cellules. Ces cellules sont le siège de nombreuses réactions chimiques. Parmi les molécules qui constituent ces cellules, nous pouvons distinguer une catégorie particulière : les complexes, constitués de cations métalliques et de ligands [15].

Les complexes stables du point de vue thermodynamique présente une valeur de constante globale de stabilité β_n grande ; par contre les complexes peu stables présentent une valeur β_n petite [16].

II.5. Complexe de cuivre et de nickel

Les caractéristiques générales des structures de complexes dioximes de métaux de transition ont été mentionnées dans les travaux de Chakravorty [17]. Les études précédentes ont révélé la nature des interactions aux niveaux des liaisons ; ainsi les complexes dioximes sont caractérisés par de fortes liaisons hydrogène H-O...O [18].

Les complexes métalliques avec des acides aminés sont étudiés comme composés modèles dans l'étude des interactions entre cations métalliques et protéines et, dans le cas du glycinate de fer, comme fortifiants pour combattre l'anémie infantile. Du point de vue de la chimie de coordination, les complexes neutres de cette famille constituent l'une des rares classes de complexes non chargés stables et solubles dans l'eau. Ils sont particulièrement adaptés pour l'étude des interactions par liaisons hydrogène avec des surfaces d'oxyde sans contribution électrostatique. Cependant la synthèse de ces complexes, qui met en jeu une réaction entre les acides aminés et la surface d'un précurseur métallique solide, a été peu détaillée dans la littérature, ce qui est un frein à son optimisation [19].

Chapitre I Synthèse bibliographique

II.5.1. Complexes de cuivre II

Les complexes de cuivre sont toujours présents en médecine, en biologie, en pharmacie, et en chimie et toutes ses disciplines. La chimie de coordination du cuivre(I) est directement liée à sa configuration électronique d^{10} produisant une répartition symétrique de la charge électronique. Cette situation favorise une disposition tétraédrique autour du centre métallique de sorte à localiser les ligands le plus loin les uns des autres et ainsi minimiser la répulsion électrostatique. Des dérivés cuivreux di-et trivalents possédant une géométrie de coordination linéaire et plan trigonal, respectivement, sont aussi connus. Si le cuivre(I) préfère très largement être entouré par quatre ligands adoptant une géométrie tétraédrique, le cuivre(II) adopte typiquement une géométrie de coordination plan carré, parfois trigonal avec deux ligands axiaux faiblement liés (octaédrique). La Stabilité relative des complexes de cuivre(I) et de cuivre(II) en solution dépend très fortement des ligands présents et peut varier considérablement suivant le solvant. Les complexes de Cu(II) possèdent une large gamme d'activité biologique et sont parmi les agents antiviraux les plus efficaces, anti tumoraux et agents anti-inflammatoires.

II.5.2. Complexes de nickel

La chimie de coordination des complexes de nickel a fait par le passé l'objet d'études en réactivité intéressantes. Des dérivés macrocycliques à base de cyclam ont permis de stabiliser des complexes de Ni(III), considérées comme espèces oxydantes [20,21].

La plupart des complexes du nickel(II) octaédriques sont verts ou bleus pâles; la plupart des complexes du nickel(II) tétraédriques sont bleus ou verts intenses alors que les composés carrés plans sont souvent rouges ou oranges. Il est clair que l'environnement stéréochimique d'un ion métallique est un facteur important dans la détermination de son spectre. Un travail considérable a été accompli pour tenter de formuler des théories capables de décrire les liaisons dans les composés de coordination et de prédire leurs propriétés. Le premier succès, dans cette perspective, a été la *théorie de la liaison de valence* établie par Pauling et d'autres auteurs dans les années 30. Dans les années 50 et 60, la *théorie du champ cristallin* (TCC) et ses modifications, que l'on connaît sous le nom de *théorie du champ des ligands* (TCL) ou *théorie du champ des coordinats* est devenue prédominante et a puisé son formalisme d'une autre théorie qui est la *théorie des orbitales moléculaires*. Bien que les théories de la liaison de valence et du champ cristallin aient été largement dépassées comme

Chapitre I Synthèse bibliographique

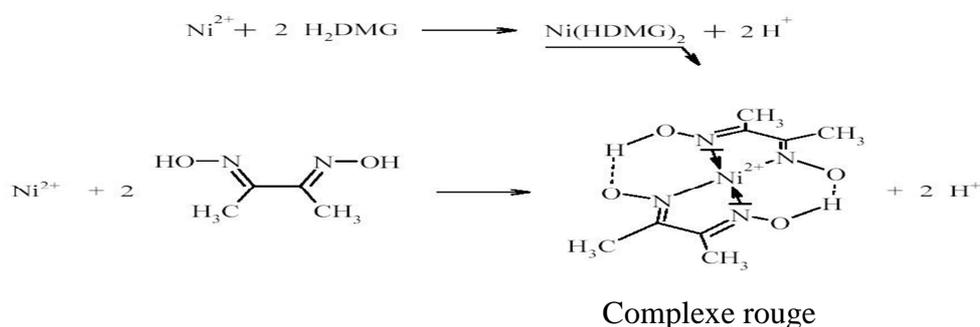
modèles de travail, elles continuent à apporter leur contribution aux études actuelles sur les composés de coordination. Il faut donc savoir évaluer les modèles anciens pour bien comprendre les modèles modernes [22,23].

III. Ligands utilisés dans ce travail

III.1. La diméthylglyoxime

Une oxime est une imine particulière dont l'atome d'azote possède un groupement hydroxyle. Elle fait partie des molécules ou ions chélatants utilisés en chimie de coordination, les dioximes avec les groupements azotés donneurs d'électrons occupent une place importante du fait de leurs activités physiologiques. Elles constituent ainsi une classe intéressante de ligands capables de coordonner les ions métalliques et de donner des complexes qui peuvent servir comme modèles pour les systèmes biologiques.

La diméthylglyoxime est un ligand chélatant avec une bonne capacité à former des complexes mono-, bi-, ou trinocléaires [24].

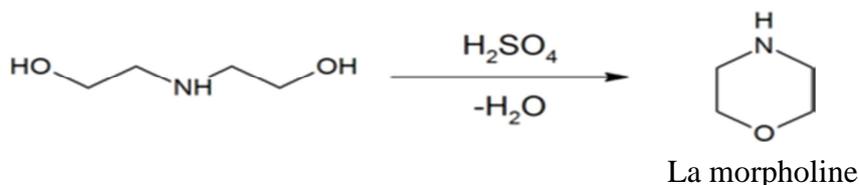


Ce ligand a été utilisé pour préparer les complexes avec les ions métalliques Cu (II) et Ni (II).

III.2. La morpholine

La morpholine est un composé organique liquide incolore, huileux, hygroscopique, volatile et qui possède l'odeur de poisson caractéristique des amines ; ayant la formule chimique brute $\text{NC}_4\text{H}_9\text{O}$ d'une forme hétérocycle, comporte à la fois les groupes fonctionnels l'amine et l'éther. En raison de l'amine, la morpholine est un socle ; l'acide conjugué est appelé morpholinium. Elle peut être produite par la déshydratation de la diéthanolamine avec de l'acide sulfurique [25].

Chapitre I Synthèse bibliographique



Elle est miscible et soluble dans de nombreux solvants organiques notamment l'acétone, l'éthanol et l'éthylèneglycol.

III.2.1. Le rôle de la morpholine

- ✓ Intermédiaire de synthèse en chimie organique
- ✓ Inhibiteur de corrosion.
- ✓ Fabrication d'azurants optiques et d'additifs pour caoutchouc.
- ✓ Solvant pour résines, colorants et cires [26].

Elle subit plus de réactions chimiques typiques pour les autres amines secondaires, bien que la présence de l'oxygène d'éther retire la densité électronique de l'atome d'azote, ce qui rend moins nucléophile (et moins basique) que des amines secondaires structurellement similaires, telles que la pipéridine. Pour cette raison, il forme un chloramine stable [27].

Elle est largement utilisée dans la synthèse organique. Par exemple, elle est un bloc de construction pour la préparation de l'antibiotique. Dans la recherche et dans l'industrie, l'utilisation courante comme solvant pour les réactions chimiques revient au faible coût et la polarité de la morpholine.

III.2.2. Propriétés physiques

Tableau 3 : Propriétés physiques de la morpholine :

Propriété	Détails
Etat Physique	Liquide
Masse molaire	87,1
Point de fusion	-5 à -4,9 °C
Point d'ébullition	128 à 130 °C
Densité	1
Densité gaz / vapeur	3
Pression de vapeur	1,1 kPa à 20 °C 8,3 kPa à 60 °C 40,9 kPa à 100 °C
Indice d'évaporation	0,46
Point d'éclair	31 à 35 °C (coupelle fermée) 38 à 43 °C (coupelle ouverte)
Température d'auto-inflammation	275 à 310 °C

III.2.3. Propriétés chimiques :

Dans les conditions normales d'emploi, la morpholine est un produit stable et insensible à la lumière. Chimiquement, elle se comporte comme une amine secondaire.

La morpholine est une base qui peut réagir violemment avec les acides concentrés. Elle réagit également avec les acides gazeux tels que le sulfure d'hydrogène, le gaz carbonique et le cyanure d'hydrogène pour former des sels de la morpholine. La morpholine peut également réagir violemment avec des agents oxydants tels que les perchlorates, permanganates, nitrates, chromates, halogènes, peroxydes et l'acide nitrique. En solution aqueuse et en présence d'acide nitreux ou de nitrites, elle peut former de la N-nitrosomorpholine classée par le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) dans le groupe 2B des substances « peut-être cancérigènes pour l'homme ». Elle attaque le cuivre, l'aluminium, le zinc et leurs alliages. La combustion de la morpholine libre, suivant les conditions réactionnelles, des composés toxiques notamment des oxydes de carbone et d'azote, du cyanure d'hydrogène et des nitro-amines.

III.3. Ortho-phénylènediamine :

L'ortho-phénylènediamine est un composé organique répondant à la formule $C_6H_4(NH_2)_2$. Cette diamine aromatique est un précurseur important pour de nombreux composés hétérocycliques. Il est isomérique avec m-phénylènediamine et p-phénylènediamine, et est couramment désigné sous l'OPD. On peut le préparer à partir de 2-nitrochlorobenzène traité avec l'ammoniaque pour obtenir le 2-aminonitrobenzène, ensuite ce dernier est hydrogéné.

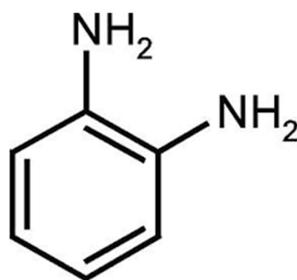
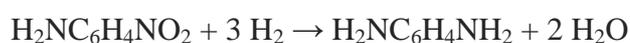
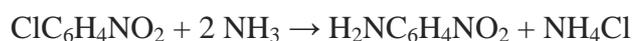


Figure 3: La structure de l'ortho-phénylènediamine

Chapitre I Synthèse bibliographique

III.3.1. Propriété physique de l'o-phénylènediamine :

Tableau 4 : propriété physique de l'o-phénylènediamine :

Propriétés	
Formule chimique	$C_6H_8N_2$
Masse moléculaire	$108.14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Densité	1.031 g/cm^3
Point de fusion	102 à 104 °C
Point d'ébullition	252 °C autre sources: 256 à 258 °C
Solubilité	soluble dans l'eau chaude

III.4. Les acides aminés

III.4.1. Généralité

Les acides aminés sont des acides organiques contenant un groupement amine. Les acides aminés ou aminoacides sont des molécules chimiques, qui possèdent deux fonctions : Une fonction acide carboxylique COOH ; Une fonction amine primaire NH_2 . COOH/R-CH-NH_2 ces deux fonctions sont portés par un même atome de carbone (noté α). Les Aa diffèrent par la nature de la chaîne latérale R.

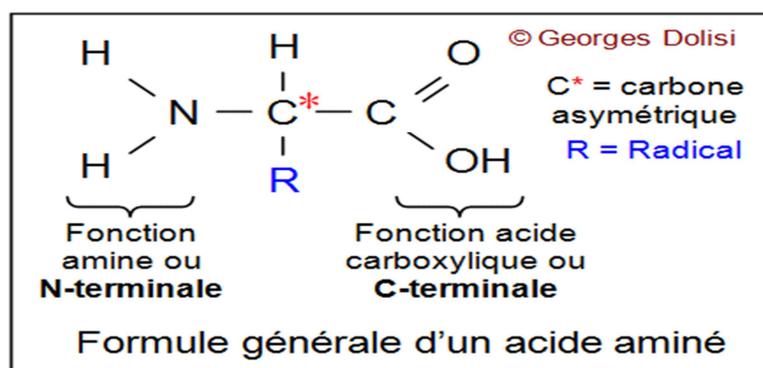


Figure 4 : la formule générale des Acides aminés

Les acides aminés essentiels sont : valine, leucine, isoleucine, lysine, méthionine, thréonine, phénylalanine et tryptophane.

Chapitre I Synthèse bibliographique

III.4.2. Classification :

Il existe plusieurs types de classification, on peut notamment les classer suivant la nature cyclique ou linéaire du radical. On dit que les AA sont soit « aliphatiques » c'est à dire avec un radical linéaire, soit cyclique.

On distingue les AA non-polaires (apolaire = hydrophobe) = pas de liaisons avec l'eau au niveau du radical.

Les AA polaires, quant à eux peuvent former des liaisons avec l'eau. Soit des liaisons hydrogènes = polaires non chargées, soit des liaisons ioniques = polaires chargées. AA acides ou AA basiques en fonction du pH [28].

Classification en fonction de groupes autrement dit la nature de leurs chaînes latérales [29]:

- Acides aminés simples : Glycine, Alanine
- Acides aminés acides : acide Aspartique, acide Glutamique
- Acides aminés amides : Asparagine, Glutamine
- Acides aminés basiques : Arginine, Lysine, Histidine
- Acides aminés alcools : Serine, Thréonine
- Acides aminés soufrés : Cystéine, Méthionine
- Acides aminés aliphatiques ramifiés : Valine, Leucine, Isoleucine
- Acides aminés aromatiques : Phénylalanine, Tyrosine, Tryptophane
- Amine secondaire : Proline.

III.4.3. Propriétés physico-chimiques des acides aminés :

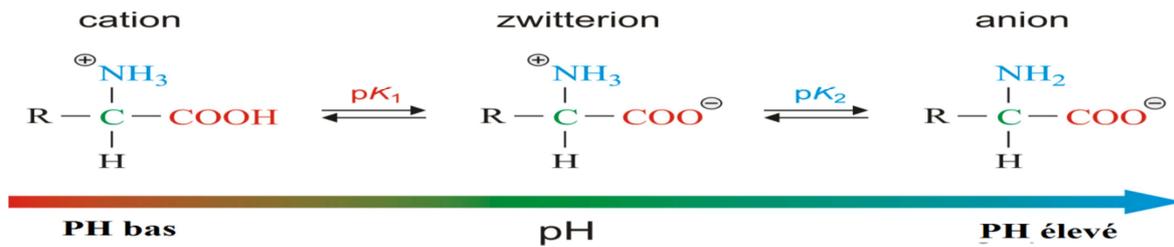
a. Ionisation, effet de PH

Les acides aminés sont des acides faibles, ils sont ionisés en solution, il s'établit un équilibre réel entre l'acide et sa base conjuguée [30].



Les acides aminés sont des molécules amphotères : ils peuvent agir comme des acides et comme des bases.

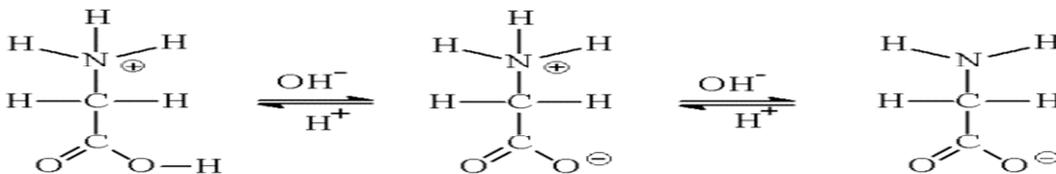
Chapitre I Synthèse bibliographique



b. Zwitterion :

Les acides aminés existent à l'état de Zwitterions ; c'est à dire qu'ils peuvent contenir des charges positives et négatives par leurs groupements carboxyliques chargé négativement et amine chargé positivement. Ce qui fait que ces acides ont des groupements ionisables de leurs chaînes latérales.

Par définition : le Zwitterion est une forme neutre qui possède autant de charges positives que de charges négatives [30].



c. La solubilité :

La solubilité dépend de la nature du radical (R). Plus la chaîne apolaire est longue, plus la solubilité est diminuée (l'hydrophobicité augmente). Elle dépend également du pH dans lequel l'AA est placé. Au pHi la solubilité est minimale. Enfin elle dépend de la concentration en ion de la solution. Plus il y a d'ions, plus la solubilité diminue.

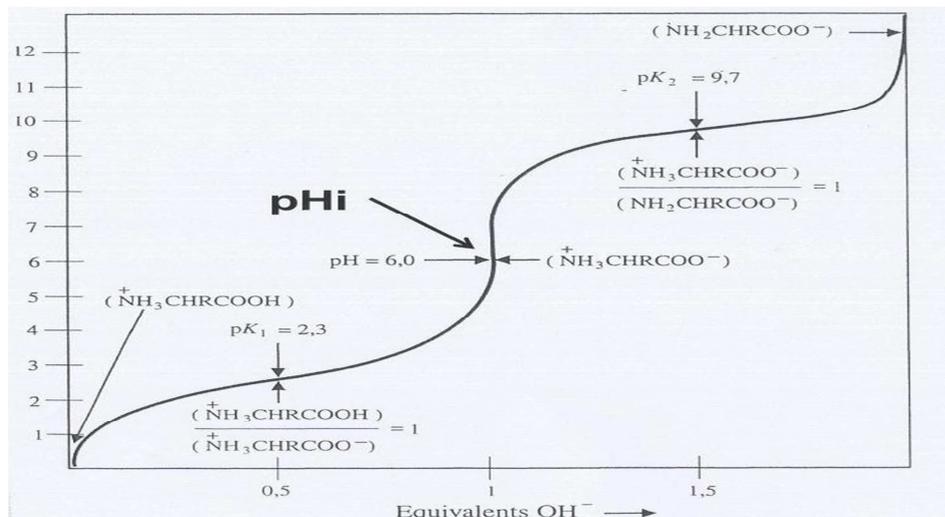


Figure 5 : Titrage d'un acide aminé

Chapitre I Synthèse bibliographique

Tableau 5 : Constantes caractéristiques des différents acides aminés :

Nom	code	Structures	P_{H_i}	pKa de COOH	pKa de NH_3	Poids moléculaire (g/mol)
Alanine	ALA		6	2.3	9.7	89.09
Arginine	ARG		11.15	2.2	9.0	174.20
Asparagine	ASN		5.41	2.0	8.8	132.12
Acide aspartique	ASP		2.77	2.1	9.8	133.10
Cystéine	CYS		5.03	1.8	10.8	121.15
Glutamine	GLN		5.65	2.2	9.1	146.15
Acide glutamique	GLU		3.22	2.2	9.7	147.13
Glycine	GLY		5.97	2.3	9.6	75.07
Histidine	HIS		7.47	1.8	9.2	155.16
Isoleucine	ILE		5.94	2.4	9.7	131.17

Chapitre I Synthèse bibliographique

Leucine	LEU		5.98	2.4	9.6	131.17
Lysine	LYS		9.59	2.2	9.0	146.19
Méthionine	MET		5.74	2.3	9.2	149.21
Phénylalanine	PHE		5.48	1.8	9.1	165.19
Proline	PRO		6.30	2.0	10.6	115.13
Sérine	SER		5.68	2.2	9.2	105.09
Thréonine	THR		5.64	2.6	10.4	119.12
Tryptophane	TRP		5.89	2.4	9.4	204.23
Tyrosine	TYR		5.66	2.2	9.1	181.19
Valine	VAL		5.96	2.3	9.6	117.15

Chapitre I Synthèse bibliographique

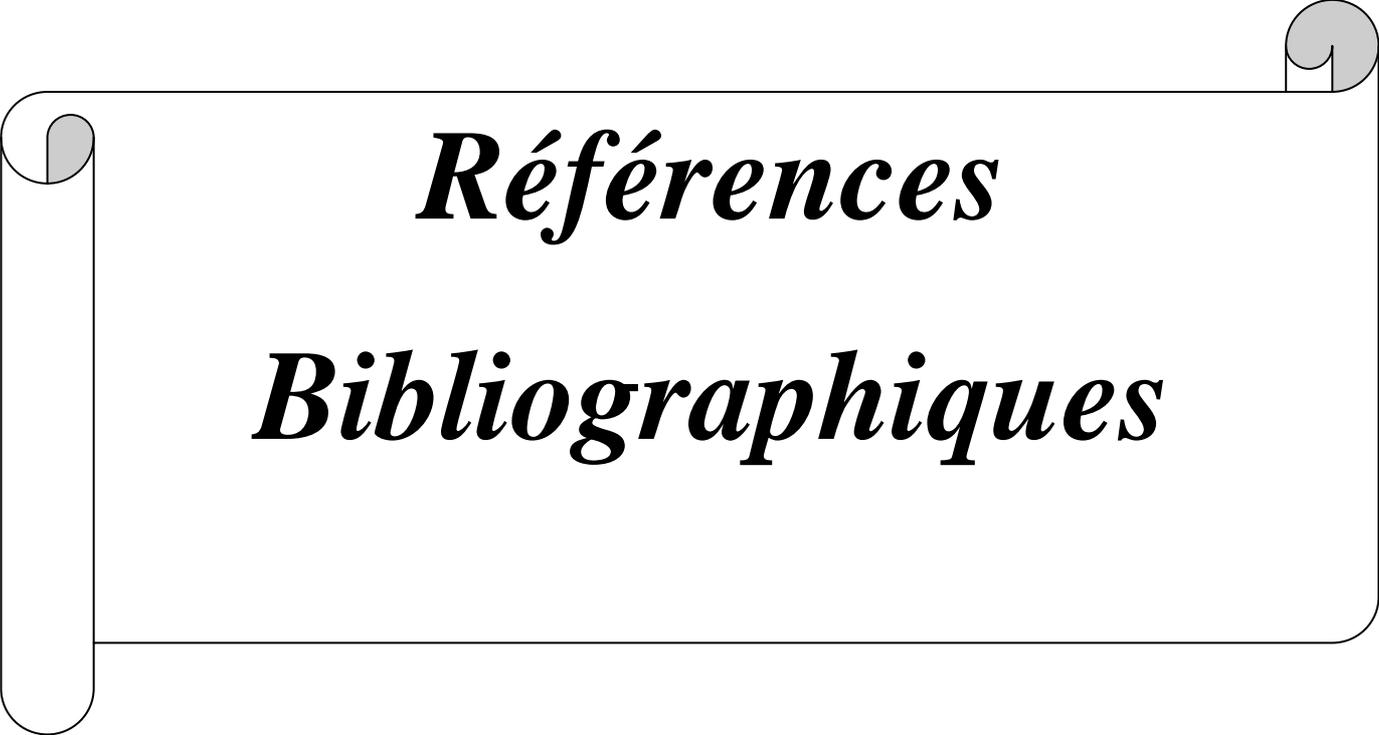
Dans le cadre de notre travail, notre choix s'est porté sur deux acides aminés suivants :

III.4.4.Méthionine

La méthionine est un antioxydant puissant et une bonne source de soufre. Elle évite les problèmes aux cheveux, à la peau et aux ongles. Elle joue aussi un rôle important dans la décomposition des grasses en prévenant l'accumulation dans le foie et les artères qui peuvent bloquer le flux sanguin au cerveau, au cœur et aux reins. Cet acide aminé aide la désintoxication des agents nocifs comme le plomb et d'autres minéraux lourds, diminue la faiblesse musculaire et protège des radiations. La méthionine réduit le taux d'histamine dans le corps qui peut provoquer l'envoi de messages erronés par le cerveau.

III.4.5.Alanine

Cet acide aminé a une fonction importante dans le transfert du nitrogène à partir des tissus périphériques jusqu'au foie. L'alanine aide le métabolisme du glucose, un hydrate de carbone simple que le corps utilise comme énergie. Elle nous protège de l'accumulation de substances toxiques libérées dans les cellules musculaires quand la protéine musculaire se décompose rapidement pour satisfaire les nécessités d'énergie, comme dans le cas d'un exercice aérobic. On rappelle que cet acide aminé renforce le système immunitaire avec la production d'anticorps.

A decorative graphic of a scroll with a black outline and grey shading on the rolled-up ends. The text is centered within the scroll.

Références

Bibliographiques

Références bibliographiques

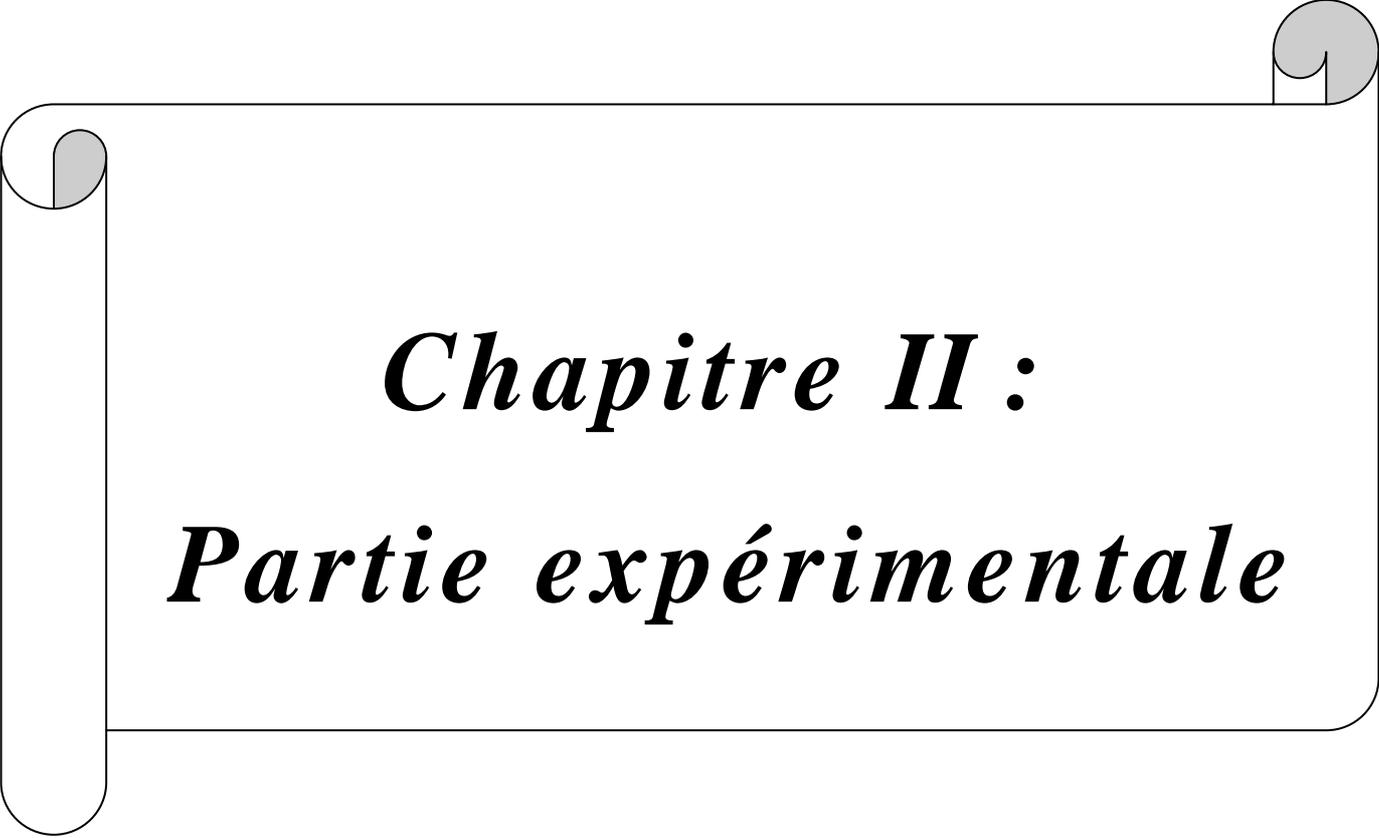
- [1] Ben Mansour née Baba Hamed Yamina. (2014). Synthèse Étude physico-chimique et activité biologique des complexes de cuivre et/ou nickel dérivés d'Hydrazone et Thiadiazole. Thèse de Doctorat. Université Abou bekr belkaid, Tlemcen ; Algérie.
- [2] Guenfoud née Belfilali Imane. (2014). Synthèse, caractérisation, tests catalytiques et étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier par des composés dérivés de l'histamine en milieu acide chlorhydrique. Thèse de Doctorat. Université Abou bekr belkaid, Tlemcen ; Algérie.
- [3] A. J. Costa-Filho, O. R. Nascimento, R. Calvo. (2004). J. Chem, phys. B 108. 9549.
- [4] Jose Palazon, Jose Galvez, Gabriel Garcia and Gregorio Lopez. (1983). Polyhedron Vol. 2, No. 12, pp. 1353-4356, Printed in Great Britain
- [5] S. Ahuja. (1968). Contribution from the Chemistry Department, Bartaras Hindu University, Banaras - 5, India.
- [6] Amina A Soayed and Heba M Rafaet. (2013). Journal of the Chilean Chemical Society.Vol. 58. no. 2 conception.
- [7] M.Nakahara (Ed). (1997). Mukikagoubutu and SakutiJiten, Koudanshaltd, Shinjuku, Tokyo,Japan, pp.757.
- [8] Mortad Ikram Rabab. (2015). Complexes de cuivre avec des ligands de type salen : synthèse et caractérisation. Mémoire de Magister. Université Abou bekr belkaid de Tlemcen, Tlemcen ; Algérie.
- [9] Maurice Bernard. (1994). Cours de chimie minérale. 2^e édition. DUNOD, Paris. p 369-372
- [10] H. S. Schiff. (1864).Sur quelques dérivés phéniques des aldéhydes. Ann. Chim. (Paris), 131, 118.
- [11] Fenanir Fares. (2009). Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules a effet thérapeutique contenant des ligands (base de schiff). Mémoire de Magister .Université Ferhat Abbas de Sétif, Sétif ; Algérie.

Références bibliographiques

- [12] Coudun Corinne. (2006). Effets du dodécylsulfate sur la précipitation d'hydroxydes de nickel. Doct. Ecole des Mines de Paris, Paris ; France.
- [13] Asma Lehleh. (2010). Synthèse, études structurales de nouveaux complexes de coordination mono et binucléaire. Mémoire de Magister. Université Mentouri de Constantine ; Algérie
- [14] M.Gerloch et EC.Constable. (2000).Transition metalchemistry, Editions VCH, Weinheim, New York, Tokyo, 211.
- [15] Franzpeter Emmenegger Cédric Rauzy. Chimie des complexes. Les réactions de transferts de ligand. Université de Fribourg.
- [16] ČernákJuraj. Kappenstein Charles. (2000). Chimie Minérale. Chimie de coordination. Faculté des Sciences Maîtrise de Sciences Physiques. Université de Poitiers.
- [17] A . chakravorty. (1974). coord. chem.rev. 131.
- [18] Bing-yin Jiang, FeiXie, Wei-dong Jiang,Chang-wei Hu and Xian-chengZeng. (2004). journal of dispersion science and technology.25.139-147.
- [19] Gonzaleza Rodriguez, Marceaua Eric, Beaunier Patricia, Chea Michel, Trainb Cyrille. (2007). Synthèse et décomposition de $[\text{Ni}(\text{glycinate})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$: apports mutuels de la chimie de coordination et de la chimie du solide Vicente. Université Pierre et Marie Curie-Paris. France.
- [20] Solans-Monfort, X., Fierro, J.L.G., Hermosilla, L., Sieiro, C., Sodupe, M., and Mas Balleste, (2011), R. Dalton Trans., 40, 6868 – 6876.
- [21] KERBIB Wissame. (2015).Synthèse et études physico-chimiques de quelques complexes métalliques de tripodes azotés de structure tris (2-pyridylméthyl)amine (TPA). Mémoire de Master. UBO Brest. France.
- [22] GuediraF. Radiochimie analytique et méthodes séparatives.
- [23] Cours Master Chimie. Aspect Théorique. Spectroscopie électronique des complexes des métaux de transition.
- [24] Xu-JieShen,Li-ping Xiao and Ru-RenXu. (2005).Acta Cryst.E61.1185-1187.

Références bibliographiques

- [25] Klaus Weissermel, Hans-Jürgen Arpe, Charlet R. Lindley, Stephen Hawkins (2003). "Chap. 7.OxydationProduitsd'éthylène". Industrial Organic Chemistry . 159-161.
- [26] Base de données Fiches Toxicologiques, sur le site web de l'INRS : www.inrs.fr/fichetox 03/2016.
- [27] Lindsay Smith, JR; Mc Keer LC; Taylor, JM. (1993). "4-Chloration de riches en électrons benzéniques composés: 2,4-Dichloromethoxybenzene" . Org. Synth.8.167.
- [28] Acides Aminés ; chapitre2 ;cours bts A1 , biochimie.
- [29] Dakka Nadia. Elément de Biochimie Structurale. Cours des Protéines. Université Mohammed V – Agdal.
- [30] Seve Michel. (2010/2011). Cours pédagogique. Université Joseph Fourier de Grenoble ; Grenoble ; France.

A decorative graphic of a scroll with a black outline and grey shading on the top and bottom edges, framing the text.

Chapitre II :
Partie expérimentale

Ce chapitre est consacré à la description des produits chimiques (solvants et réactifs), les techniques expérimentales dont les méthodes spectroscopiques et électrochimiques utilisées pour la synthèse et la caractérisation de nos produits.

I. Techniques de synthèse et de caractérisation des complexes :

I.1.Méthodes de synthèse des complexes :

L'objectif de ce travail est :

- ↪ La synthèse des complexes mixtes de cuivre et de nickel
- ↪ La caractérisation des complexes mixtes de cuivre et de nickel

I.2.Chauffage à reflux

❖ Principe de la technique

Lors du chauffage du milieu réactionnel, le solvant (et éventuellement les composés dissous) s'évaporent. Boucher simplement le ballon engendrerait une pression à l'intérieur et donc un risque d'explosion. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant à eau qui est une pièce de verrerie ouverte dont les parois sont refroidies par une circulation d'eau continue. Les vapeurs s'y condensent et le liquide retombe au goutte à goutte dans le milieu réactionnel : il s'agit d'un chauffage à reflux, voir figure ci-dessous [1].

❖ Dispositif expérimental :

Le matériel utilisé pour la synthèse est :

1. Un ballon à fond rond.
2. Plaque chauffante avec agitation magnétique.

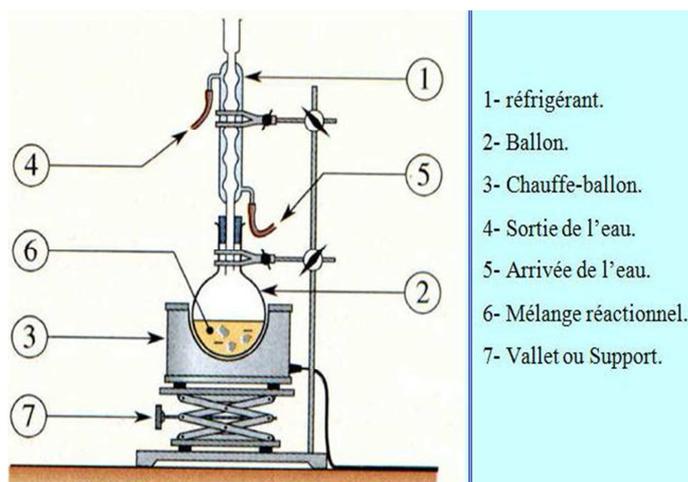


Figure 6 : Dispositif de synthèse des complexes

I.3. Réactifs et solvants utilisés :

Pour réaliser ce travail nous avons utilisé les réactifs et les produits qui sont regroupés dans le tableau 6.

Tableau 6 : la formule chimique et les propriétés physiques des sels métalliques et des ligands

Nom	Formule	Etat physique	Couleur	Masse molaire(g/mol)
Nitrate de cuivre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$	solide	Bleu royal	241.60
Nitrate de nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	solide	Vert	290.79
Diméthyleglyoxime	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$	poudre	Blanche	116.12
Morpholine	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	liquide	Transparent	87.12
O-Phénylènediamine	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$	solide	Marron	108.14
Méthionine	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$	poudre	Blanche	149.21
Alanine	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	poudre	Blanche	89.09

Tableau 7: Quelques propriétés physico-chimiques des solvants utilisés.

Solvant	Formule	Masse molaire (g/mole)	Densité à 25°C	Pureté (%)	Caractère
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46	0.79	99	Protique et polaire
DMSO	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$	78	-	90	Aprotique et polaire

I.4. Synthèse et préparation des complexes :

↪ Complexes de cuivre :

❖ Complexe avec la morpholine :

Le complexe est préparé selon la procédure suivante : 5 mmoles de sel métallique dissout dans 5 ml d'éthanol absolu, mélangé à 5 mmoles de H_2dmg dissout auparavant dans 30 ml dans le même solvant, sous chauffage et agitation magnétique. Après Nous avons introduit 10 mmoles (0.87ml) de morpholine. Il s'est formé un précipité marron foncé. Ce dernier est filtré, lavé avec l'éthanol et l'acétone puis séché.

❖ Complexe avec l'ortho-phénylènediamine :

Dans la deuxième synthèse on a utilisé : 5 mmoles de sel métallique dissout dans 5 ml d'éthanol absolu, mélangé à 5 mmoles de H_2dmg dissout auparavant dans 30 ml dans le même solvant, sous chauffage et agitation magnétique. On additionne 5 mmoles (0.54g) de

l'OPD dans 30 ml d'éthanol absolu. Par la suite on ajoute 10 mmoles (1.03g) de (NaBr), après 2h d'agitation, nous avons récupéré un précipité marron que nous avons filtré et lavé, successivement avec de l'éthanol et de l'acétone, puis séché à l'étuve.

❖ Complexe avec la méthionine :

Ce complexe est obtenu par addition de 5 mmoles de sel métallique dissout dans 5 ml d'éthanol absolu, mélangé à 5 mmoles de H₂dmg dissout auparavant dans 30 ml dans le même solvant, sous chauffage et agitation magnétique. Par la suite nous avons rajouté 5mmoles (0.75g) de méthionine dissout dans 30 ml d'éthanol absolu. Après la dissolution des ligands, on a introduit 10 mmoles (0.97g) de (KSCN). Après 4h, il y a eu formation d'un précipité bleu, lavé avec de l'éthanol puis avec l'acétone et enfin séché à l'air libre.

❖ Complexe avec l'alanine :

Dans cette synthèse : nous avons utilisé 5 mmoles de sel métallique dissout dans 5 ml d'éthanol absolu, mélangé à 5 mmoles de H₂dmg dissout auparavant dans 30 ml dans le même solvant, sous chauffage et agitation magnétique. 5 mmoles d'alanine (0,58g) dissout dans 30 ml d'éthanol absolu sont rajouté au mélange. Après nous avons introduit 10 mmoles de (KI) ; le mélange est resté sous agitation pendant 3h. Un précipité noir a été obtenu lavé et séché.

↳ Complexes de nickel :

Les complexes synthétisés sont préparés avec la même méthode que celle des complexes de cuivre, la différence c'est que pour les complexes de cuivre on a ajouté le ligand principal H₂dmg en premier, puis on a rajouté le ligand secondaire ; par contre dans le cas de nickel, on a mis le ligand secondaire en premier puis on a rajouté le ligand primaire H₂dmg en petites portions.

II. Techniques de caractérisation des complexes :

Pour analyser un produit synthétisé, on dispose des techniques expérimentales diverses telles que la spectroscopie infrarouge, UV-visible et l'absorption atomique. Ces méthodes d'étude des composés de coordination mettent en jeu l'interaction d'une onde électromagnétique avec la matière. Selon le domaine d'énergie impliqué, différents transitions peuvent être excitées. Le principe consiste en l'enregistrement de l'énergie absorbée ou de

l'énergie émise en fonction de la fréquence de l'onde incidente ou de sa longueur d'onde, quelques-unes permettent a priori la récupération de l'échantillon. Ces techniques de caractérisation est un moyen de déterminer les structures des molécules.

Dans le but d'identifier et de déterminer les propriétés analytiques des complexes synthétisés à savoir s'il y a eu formation de complexe, on a utilisé ces techniques de caractérisation :

II.1. Point de fusion

Le point de fusion c'est la température de fusion d'un corps, autrement dit c'est la température à une pression donnée ; à laquelle un élément pur ou un composé chimique passe de l'état solide à l'état liquide.

Les points de fusion des différents complexes mixtes ont été mesurés dans des tubes capillaires, à l'aide d'un appareil de type Melting point SMP30.

II.2. Analyse conductimétrique

L'analyse conductimétrique est réalisée à l'aide d'un conductimètre de type Consort C3030. Les mesures de la conductimétrie de nos complexes ont été faites dans le DMSO à une concentration égale à 10^{-3} M.

❖ Principe de la conductimétrie

Pour déterminer la nature des complexes ioniques ou neutres on a effectué des mesures conductimétriques.

Le passage de la conductivité spécifique δ (valeur affichée sur l'appareil) exprimée en $(s\ cm^{-1})$ à la conductivité molaire Λ_M exprimée en $(s\ cm^2\ mol^{-1})$ est réalisé par la formule suivante :

$$\Lambda_M = \delta / C_M \quad \longrightarrow \quad \Lambda_M = \delta / 10^{-6}$$

C_M : représente la concentration molaire exprimée en $(mole\ cm^{-3})$

II.3. Spectroscopie d'absorption atomique

La spectroscopie d'absorption atomique est une méthode d'analyse qualitative et quantitative. Elle est parmi les méthodes les plus utilisées pour déduire le pourcentage massique de métal dans les complexes. L'analyse des composés synthétisés a été faite à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption du type SHIMADZU 6800.

❖ Principe de la spectroscopie d'absorption atomique :

Elle consiste à vaporiser l'échantillon liquide et le chauffer à l'aide d'une flamme ou d'un four. L'absorption est mesurée à l'aide d'un prisme dispersif et d'une cellule photoélectrique. Lorsque les atomes d'un élément ont été excités, leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de lumière d'une fréquence « ν » bien définie et propre à cet élément. La limite de détection est de l'ordre de la ppm.

L'absorption est liée à la concentration de l'élément par la relation de Beer Lambert :

$$\boxed{I = I_0 e^{-KLC}} \longleftrightarrow \boxed{\text{Log } I_0/I = K L C}$$

Avec:

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente

I : est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)

L : est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)

C : est la concentration des espèces absorbantes

K : est une constante caractéristique de l'échantillon.

II.4.Spectroscopie infrarouge :

Les spectres infrarouge des différents ligands et complexes ont été enregistrés dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000 cm^{-1} selon l'appareil utilisé. Les analyses ont été enregistrées à l'état solide pur, non dispersés dans un spectromètre de type TENSOR 27 BRUKER à température ambiante.

❖ Principe de la spectroscopie infrarouge :

La technique de spectrophotométrie infrarouge est utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions [2].

II.5.Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les spectres UV ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV Thermo scientific evolution 220, entre 200 et 800 nm. Le DMSO a été utilisé comme solvant. En utilisant des cuves en quartz d'environ 1 cm d'épaisseur.

Un spectre ultra-violet est une courbe, précisant les variations d'absorption d'énergie d'une substance soumise au rayonnement ultraviolet : Le tracé de cette courbe représente, en effet l'intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence.

❖ Principe de la spectroscopie UV-vis :

La spectroscopie UV-Visible permet ainsi d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon (via l'ordre de grandeur de λ_{\max} et ϵ_{\max}) mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral (via la loi de Beer-Lambert). Pour l'analyse des complexes la spectroscopie UV-Visible admet à connaître les différentes transitions électroniques [3].

II.6.Microscope électronique à balayage (MEB) :

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction entre ces électrons et un échantillon. L'envoi d'un faisceau d'électrons incidents d'énergie E_0 sur la surface d'un échantillon entraîne la formation de différentes particules.

Les trois principaux signaux utilisés en microscopie électronique à balayage sont les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X:

1. Les électrons secondaires de faible énergie cinétique permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.
2. Les électrons rétrodiffusés permettent d'obtenir une image par contraste de numéro atomique.
3. Les rayons X permettent d'obtenir des renseignements sur la nature chimique des éléments constituant l'échantillon. La technique relative à la détection des rayons X est appelée spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS en anglais). Cette méthode permet d'obtenir une analyse élémentaire semi-quantitative de l'échantillon étudié [4].

II.7. Etude électrochimique des complexes :

On s'intéresse dans cette partie à l'étude du comportement électrochimique des différents complexes. Les conditions de travail et le matériel utilisés sont résumés dans les étapes suivantes : l'étude du comportement électrochimique des complexes a été effectuée par voltamétrie cyclique sur un voltalab PGZ 301.

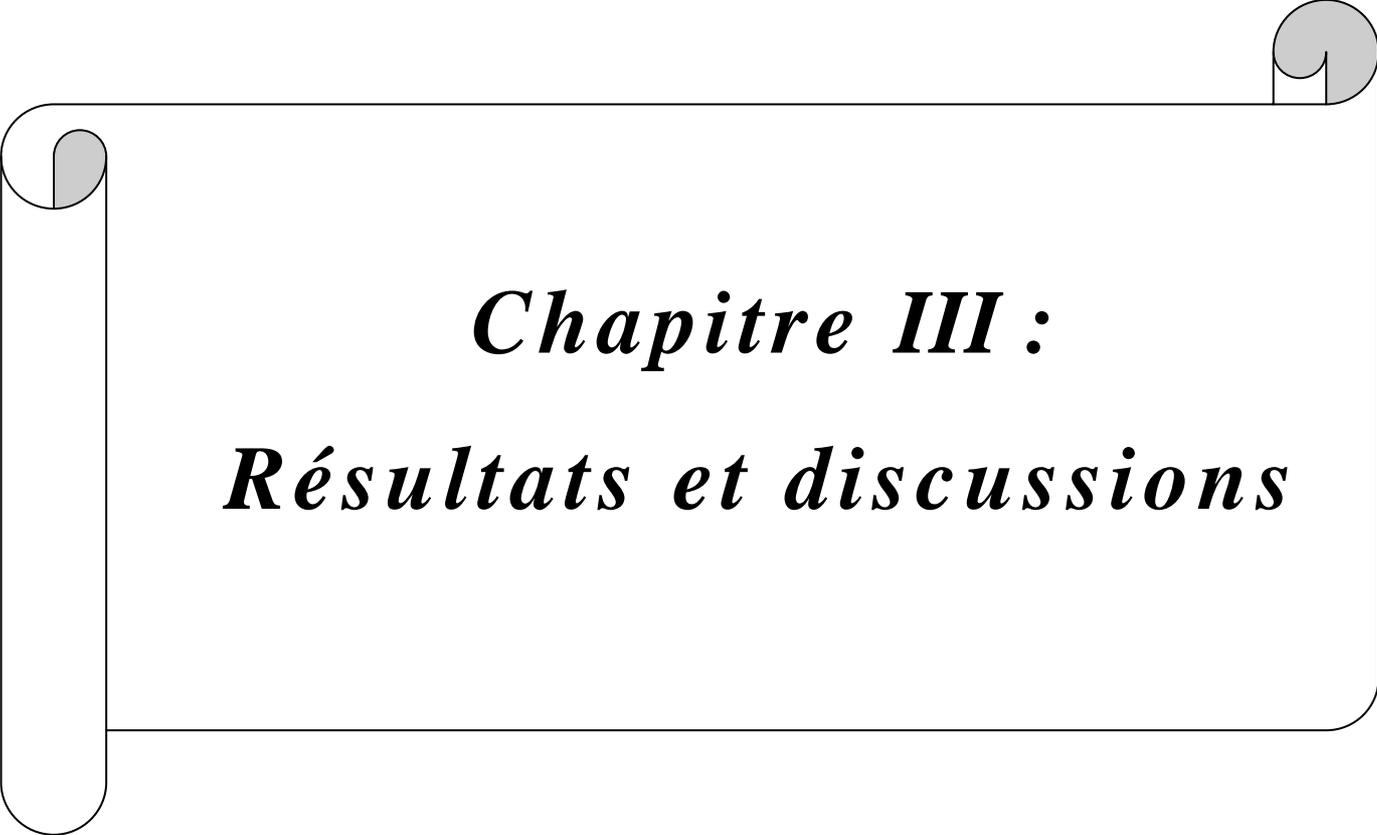
Les électrodes utilisées dans cette étude sont :

- ❖ Electrode de travail : c'est une électrode en carbone vitreux et d'une surface de 2mm^2 .
- ❖ Contre électrode (électrode auxiliaire) : elle est constituée d'une plaque de platine de surface égale à $0,5\text{ cm}^2$.
- ❖ Electrode de référence : les potentiels appliqués à l'électrode de travail sont mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel saturée (ECS).

La VC consiste à balayer une zone de potentiel dans les deux sens du potentiel d'équilibre, le domaine étudié est compris entre -1.6 V et $+1.6\text{ V}$. La vitesse de balayage des potentiels est de 50mV/s - 100 mV/s . La surface de l'électrode de travail est nettoyée par polissage à l'aide de papier émeri 4000. Elle est ensuite rincée avec de l'eau distillée puis séché, avant chaque manipulation. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante et le solvant étant le DMSO.

❖ Principe de la VC:

La Voltamétrie cyclique est une méthode très utilisée en électrochimie pour l'étude préliminaire des systèmes électrochimiques. Elle apporte par une expérience simple et rapide de nombreuses informations sur le comportement du système redox fixé à la surface de l'électrode. Cette méthode consiste à appliquer à l'électrode un potentiel variant linéairement en fonction du temps par rapport à une électrode de référence. Le principe général de cette méthode est l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant un balayage de potentiel. Dans la VC, la diffusion est le seul mode de transport mis en jeu pour les substances actives lors du processus redox, la migration est toujours assurée par un électrolyte support. La VC permet d'apprécier le degré de réversibilité du processus électrochimique en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée.

A decorative graphic of a scroll with a black outline and rounded corners. The scroll is partially unrolled, with the top and bottom edges curving upwards. The text is centered within the scroll.

Chapitre III :
Résultats et discussions

Chapitre III Résultats et discussions

I. Propriétés physiques et analytiques des complexes :

Les complexes synthétisés à l'état solide sont stable à l'air et à température ambiante, ils sont insolubles dans l'eau et l'éthanol, mais ils sont solubles dans le DMSO et la DMF. La mesure de la conductivité des complexes effectuée dans le DMSO, indique leur nature ; soit électrolytique ou bien non électrolytique.

Les données de la spectrométrie d'absorption atomique nous a permis de comparer le pourcentage théorique et expérimental des ions Cu (II) et Ni (II) dans chaque complexe.

Les propriétés physicochimiques de ces complexes synthétisés sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Chapitre III Résultats et discussions

Tableau 8: Propriétés physico-chimique des complexes métalliques

Complexes	M (g/mole)	Rendement (%)	Point de fusion (°C)	Solubilité	Couleur	Λ_M ($\Omega^{-1}\text{Cm}^2\text{mole}^{-1}$)	% Métal	
							théorique	expérimental
[Cu(Hdmg)(Morph) ₂] (1)	350.8	55	230	DMSO	Noir	14.3	18.06	19.40
[Ni(Hdmg)(Morph) ₂] (2)	344.95	28	313	DMSO	Grenat nacré	2	16.92	18.03
[Cu(H ₂ dmg)(OPD)(Br ₂)] (3)	445.5	67	272	DMSO	Marron	40	14.26	12.11
[Ni (H ₂ dmg)(OPD)](Br ₂) (4)	440.65	82.35	315	DMSO	Rouge andalou	55	13.32	15
[Cu(H ₂ dmg)(Met)(SCN) ₂] (5)	442.91	25	260	DMSO	Bleu clair	15.20	14.35	15.79
[Ni (H ₂ dmg)(Met)](SCN) ₂ (6)	323.92	87.27	302	DMSO	Framboise acidulé	170	13.4	13.55
[Cu(H ₂ dmg)(Ala)]I ₂ (7)	268.65	31	310	DMSO	Gris noir	64.5	12.20	14.80
[Ni (H ₂ dmg)(Ala)]I ₂ (8)	515.6	27	312	DMSO	Bois de rose	11.20	11.38	12.02

II. Caractérisation des complexes par les méthodes spectroscopiques :

II.1.Spectrométrie infrarouge :

L'engagement d'une molécule organique comme ligand dans un complexe métallique s'accompagne de modification de son spectre infrarouge. Ces modifications sont représentées par :

1. Déplacement des certaines bandes ;
2. Apparition de nouvelles bandes ;
3. Disparitions des certaines bandes ;
4. Multiplication de certaines bandes.

II.1.1.Interprétation des spectres infrarouge :

Les tableaux 9,10 et 11 regroupent les différentes valeurs des nombres d'ondes des principales vibrations pour chaque ligand et ses complexes, dans le domaine 4000-400cm⁻¹.

la bande qui apparaît à 1442 Cm⁻¹ dans le spectre infrarouge de la diméthylglyoxime et qui correspond à la vibration $\nu(\text{C}=\text{N})$ à subit un déplacement vers les plus forts nombres d'ondes dans tous les complexes de cuivre et de nickel sauf le complexe de cuivre avec alanine (7), la bande a subit un déplacement dans le sens contraire.

Ces déplacements impliquent la participation de l'azote de l'imine à la coordination du métal [5-7].

L'intense bande qui apparaît vers 1143 cm⁻¹ dans le spectre de diméthylglyoxime qui est attribuée à la vibration de la liaison $\nu(\text{N}-\text{O})$, à subit un déplacement vers les forts nombres d'ondes dans les spectres de tous les complexes à l'exception du complexe de cuivre avec la méthionine (5). Ce déplacement est d'une moyenne de 47cm⁻¹ pour les complexes de cuivre (II) ; et d'une moyenne de 94cm⁻¹ pour les complexes du nickel (II).

D'autre part, la bande correspondant à la vibration de déformation $\delta(\text{NO})$ de la diméthylglyoxime située vers 751cm⁻¹ à subit un déplacement vers les faibles nombres d'ondes dans les spectres de tous les complexes, sauf le complexe de cuivre avec la méthionine (5).

Chapitre III Résultats et discussions

Tous ces résultats montrent la participation de l'atome d'azote de la diméthylglyoxime à la coordination du métal dans tous les complexes [8,9].

Le spectre infrarouge de la morpholine exhibe une bande à 3381cm^{-1} qui est attribuée à la vibration de valence (N-H), cette bande est localisée à des faibles valeurs dans les complexes avec ce ligand.

Une autre bande de vibration $\nu(\text{C-N})$ est située à 1213cm^{-1} dans le spectre de la morpholine à subir un déplacement vers des fortes valeurs avec une moyenne de 80cm^{-1} .

D'après ces deux résultats ; on peut conclure que l'azote de l'imine participe à la coordination avec le métal [10].

La morpholine présente une autre bande à 1090cm^{-1} qui correspond à la vibration $\nu(\text{COC})$, cette bande est située à 1072cm^{-1} dans le complexe de cuivre (II) et à 1097cm^{-1} dans le complexe de nickel (II).

Cette variation est due à la coordination de l'oxygène avec le cuivre (II) et le nickel (II) [11].

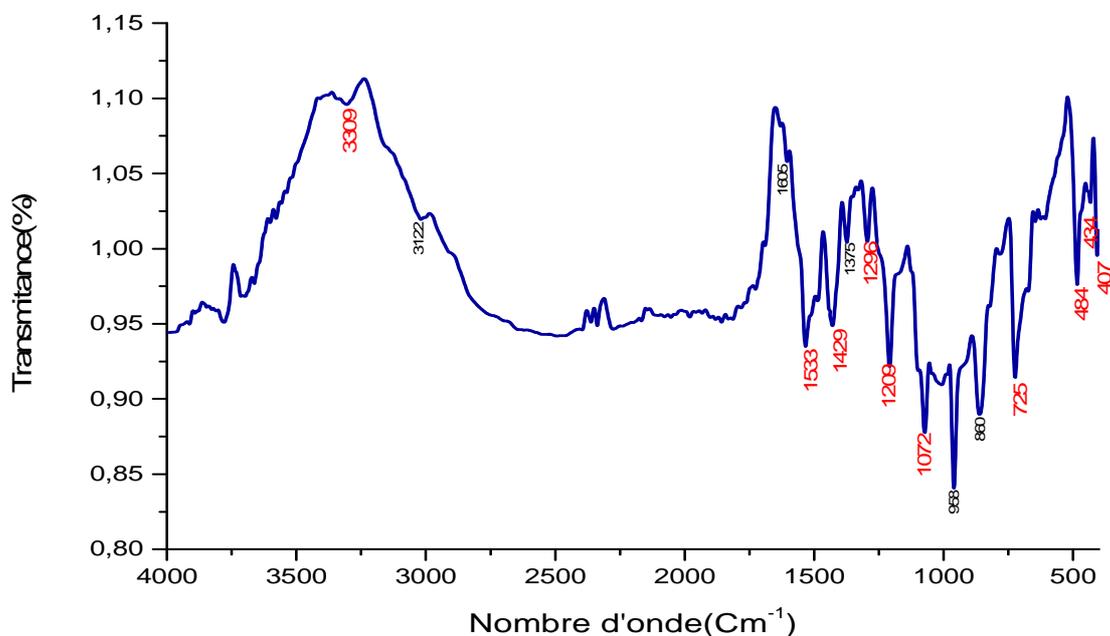


Figure 7: Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{Hdmg})(\text{Morph})_2]$

Chapitre III Résultats et discussions

Tableau 9: Nombres d'ondes des bandes IR des ligands en cm^{-1}

Ligands	V(C-N)	V(C=N)	V(NO) $\delta(\text{NO})$	$V_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ $V_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{NH}_2)$	V(NH)	V(COC)	$V(\text{NH}_3^+)$ $V(\text{NH}_2^+)$	$\delta(\text{NH}_3^+)$ $\delta(\text{NH}_2^+)$	$V_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ $V_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
Dimethylglyoxime	-	1442	1143 751	-	-	-	-	-	-	-
Morpholine	1213	-	-	-	-	3381	1090	-	-	-
Ortho phénylène diamine	1150 1491 1394	-	-	3373 3185	-	-	-	-	-	-
Méthionine	-	-	-	-	-	-	-	3146	1615	1583 1409
Alanine	-	-	-	-	-	-	-	3072 2984	1618	1582 1407

Chapitre III Résultats et discussions

Tableau 10 : Nombres d'ondes des bandes IR des complexes de Cu (II) en cm^{-1}

Complexes	V(C-N)	V(C=N)	V(NO) $\delta(\text{NO})$	V _{as} (NH ₂) V _s (NH ₂)	$\delta(\text{NH}_2)$	V(NH)	V(COC)	V _{as} (COO ⁻) V _s (COO ⁻)	V(Cu-O)	V(Cu-N)
[Cu(Hdmg)(Morph) ₂] (1)	1296	1429 1533	1209 725	-	-	3309	1072	-	484	434 407
[Cu(H ₂ dmg)(OPD)(Br ₂)] (3)	1138 1350 1468	1510	1198 1240 754	3348 3233	-	-	-	-	586	476
[Cu(H ₂ dmg)(Met)(SCN) ₂] (5)		1454	1132 772	3117	1661	-	-	1615 1404	572	441
[Cu(H ₂ dmg)(Ala)]I ₂ (7)	-	1437	1200 752	3309	1581	-	-	1517 1373	548	426 488

Chapitre III Résultats et discussions

Tableau 11: Nombres d'ondes des bandes IR des complexes de Ni (II) en cm^{-1}

Complexes	V(C-N)	V(C=N)	V(NO) $\delta(\text{NO})$	$V_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ $V_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{NH}_2)$	V(NH)	V(COC)	$V_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ $V_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	V(Ni-O)	V(Ni-N)
[Ni(Hdmg)(Morph) ₂] (2)	1290	1431 1566	1238 726	-	-	3307	1097	-	492	428 406
[Ni (H ₂ dmg)(OPD)](Br ₂) (4)	1100 1360 1495	1570	1236 750	3244 3316 3424	-	-	-	-	557	494 428
[Ni (H ₂ dmg)(Met)](SCN) ₂ (6)	-	1503	1238 748	3200 3100	1615	-	-	1558 1400	519 544	428
[Ni (H ₂ dmg)(Ala)] ₂ (8)	-	1483	1238 752	3306 3165	1603	-	-	1568 1429	519	430

Chapitre III Résultats et discussions

Le spectre infrarouge de l'ortho-phenylènediamine présente une absorption intense à 3373cm^{-1} et une bande moins intense à 3185cm^{-1} qui sont attribuées respectivement aux vibrations asymétrique et symétrique de NH_2 , après complexation ces deux bandes ont eu un déplacements vers les faibles valeurs pour $\nu_s(\text{NH}_2)$. Cela prouve que l'OPD se coordonne avec le métal par l'azote de l'amine [12,13].

De plus, l'ortho-phenylènediamine à une bande située à 1491cm^{-1} qui correspond à $\nu(\text{C}-\text{N})$, cette bande se déplace à 1468cm^{-1} dans le complexe de cuivre (II) et vers 1495cm^{-1} dans le complexe de nickel (II).

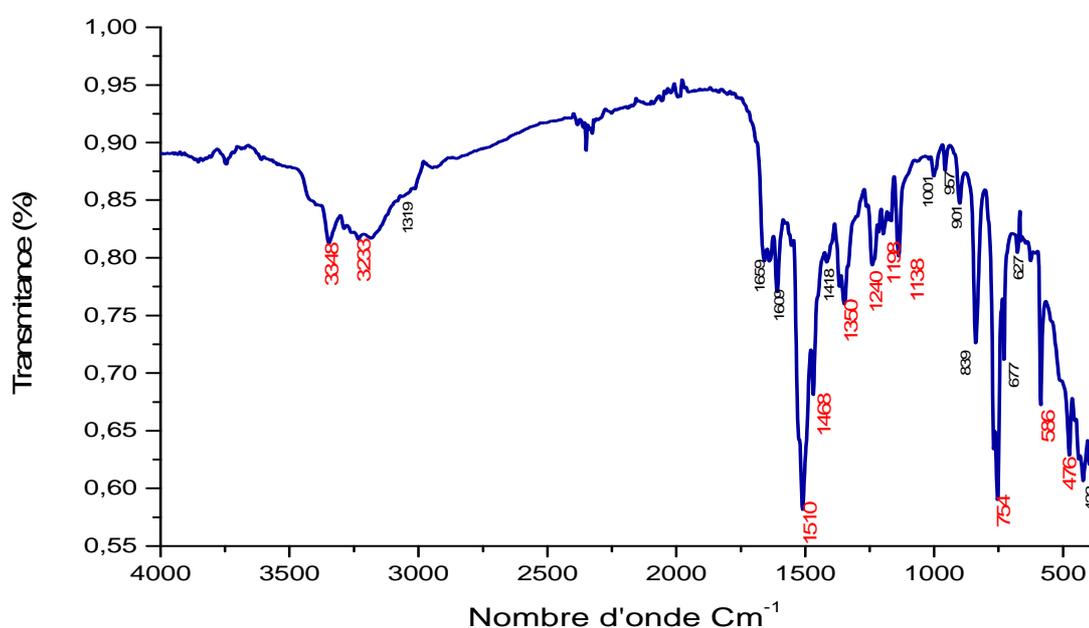


Figure 8: Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{OPD})(\text{Br}_2)]$

Les bandes de vibrations $\nu(\text{NH}_3)$ et $\delta(\text{NH}_3)$ qui se trouvent respectivement vers 3146 et 1615cm^{-1} sur le spectre infrarouge de la méthionine et vers 3072 et 1618cm^{-1} sur le spectre de l'alanine se sont décalés sur les spectres des complexes, ce qui indique que le groupement NH_3^+ est impliqué dans la complexation en libérant son proton [14-16].

Lors de la Coordination d'un acide aminé à un ion métallique, les positions des bandes de vibration dues au groupement carboxylique se trouvent toujours déplacées par rapport à celles observées dans les spectres des acides aminés libres [17].

Chapitre III Résultats et discussions

Dans tous les complexes avec les acides aminés (méthionine et alanine) la bande de vibration $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ se trouvent vers 1583 sur les spectres infrarouge de ces derniers qui se sont déplacés vers les zones de différentes énergies (1615,1558 cm^{-1} pour les complexes de cuivre (II) avec la méthionine et vers 1517,1568 pour les complexes avec l'alanine pour le cuivre (II) et le nickel (II) respectivement) [18].

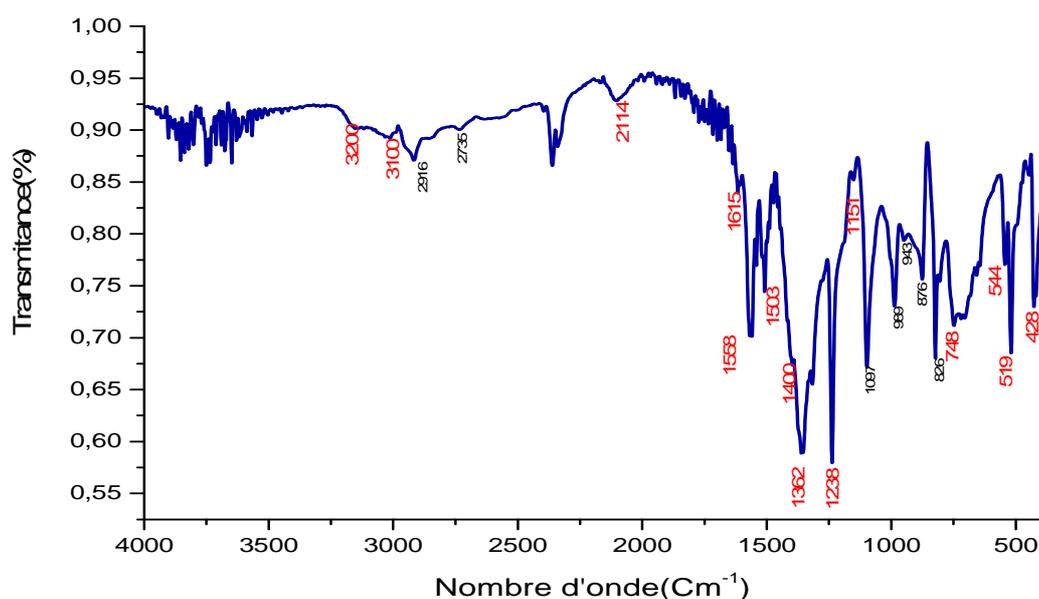


Figure 9: Spectre IR du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Met})(\text{SCN})_2]$

Dans tous les spectres IR du complexe étudié on observe des nouvelles bandes entre 426 et 494 cm^{-1} qui correspondent à la vibration de liaison métal-azote [19].

La deuxième est située dans la région 484 et 586 cm^{-1} qui correspond à la vibration de la liaison métal-oxygène [20].

Sur le spectre de complexe de Cu(II) avec la méthionine on observe une bande à 2174 cm^{-1} , cette bande est attribuée à la liaison Cu-NSC [8].

II.2. Spectroscopie d'absorption électronique des complexes

Les spectres électroniques sont généralement obtenus lorsqu'il y a une transition électronique au sein des orbitales atomiques nd des ions et / ou des atomes de transition. Ces spectres sont pratiquement identiques pour un complexe à l'état solide ou en solution à

Chapitre III Résultats et discussions

condition que le solvant ne réagisse pas avec le complexe. Ils sont caractérisés par la présence, en général, de une à trois bandes situées dans les domaines du proche infrarouge et/ou du visible et de l'ultra-violet. Ce nombre de bandes et leurs positions dépendent :

- Du nombre de ligands autour de l'ion métallique.
- De la nature des ligands.
- De la géométrie du complexe.

II.2.1. Interprétation des spectres UV-Visible des complexes

Les spectres UV –visible des ligands et des complexes de Cu (II) et Ni (II) ont été enregistrés dans le DMSO, les données électroniques sont regroupées dans les tableaux 12,13 et 14.

Tableau 12: Résultats des spectres électroniques des ligands

Ligands	λ (nm)	ν (cm^{-1})	ϵ ($\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Transitions électroniques
H₂dmg	290	34483	100	$\pi \rightarrow \pi^*$
	270	37037	1300	$\pi \rightarrow \pi^*$
	250	40000	700	$\pi \rightarrow \pi^*$
Morph	269	37175	180	$\pi \rightarrow \pi^*$
OPD	305	32787	3410	$n \rightarrow \pi^*$
	269	37175	2120	$\pi \rightarrow \pi^*$
Met	283	35336	20	$\pi \rightarrow \pi^*$
	259	38610	30	$\pi \rightarrow \pi^*$
Ala	276	36232	50	$\pi \rightarrow \pi^*$
	261	38314	43	$\pi \rightarrow \pi^*$
	256	39063	64	$\pi \rightarrow \pi^*$
	251	39841	50	$\pi \rightarrow \pi^*$

Chapitre III Résultats et discussions

On observe deux à trois bandes caractéristiques sur les spectres UV-visible des complexes de Cu (II) et de Ni (II), dans le proche UV ; entre 26455 et 38760 cm^{-1} , sont dues aux transitions électroniques $n-\pi^*$ et $\pi-\pi^*$. Les complexes 3, 4, 6, 7 et 8 affichent une bande dans la région 23256 et 23809 cm^{-1} , cette bande est due aux transitions de transfert de charge ligand-métal. Et les bandes entre 20661 et 13021 cm^{-1} sont dues aux transitions d-d.

⇒ Les complexes de cuivre

Tableau 13: Résultats des spectres électroniques des complexes de cuivre (II)

Les complexes	λ (nm)	ν (cm^{-1})	ϵ ($\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Transitions électroniques
[Cu(Hdmg)(Morph) ₂] (1)	550	18182	3120	d → d
	360	27777	120	n → π*
	290	34482	1300	π → π*
	262	38168	1500	π → π*
[Cu(H ₂ dmg)(OPD)(Br ₂)] (3)	690	14493	330	d → d
	427	23420	3060	transfert de charge
	294	34014	840	π → π*
	269	37175	1140	π → π*
[Cu(H ₂ dmg)(Met)(SCN) ₂] (5)	711	14065	711	d → d
	289	34602	343	π → π*
	275	36364	2810	π → π*
	268	37313	1850	π → π*
[Cu(H ₂ dmg)(Ala)]I ₂ (7)	520	19231	1030	d → d
	430	23256	800	transfert de charge
	316	31646	400	n → π*
	296	33784	4180	π → π*
	273	36630	4100	π → π*

Dans le visible les spectres électroniques des complexes (1), (3) et (5) font apparaître une bande dans le domaine 14065-18182 cm^{-1} attribuée à la transition ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_2g$. Cette transition est caractéristique des complexes de Cu (II) dans un champ octaédrique [21-24].

Le complexe (7) a montré une seule bande à 19231 cm^{-1} , cette bande est pour un complexe de Cu (II) dont la géométrie est celle d'un plan-carré [25,26].

Chapitre III Résultats et discussions

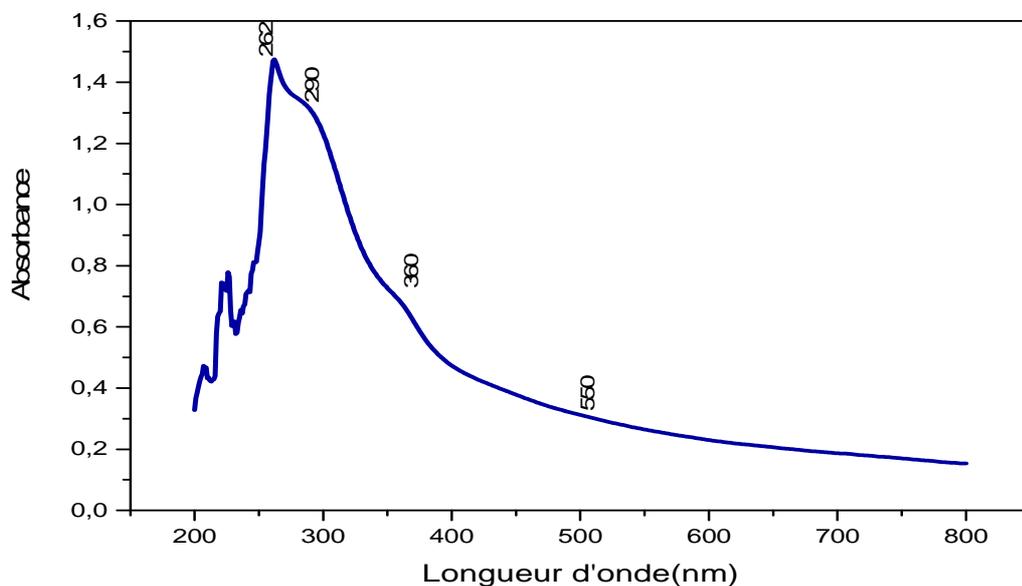


Figure 10 : Spectre UV-Visible du complexe $[Cu(Hdmg)(Morph)_2]$ dans le DMSO, $10^{-3} M$

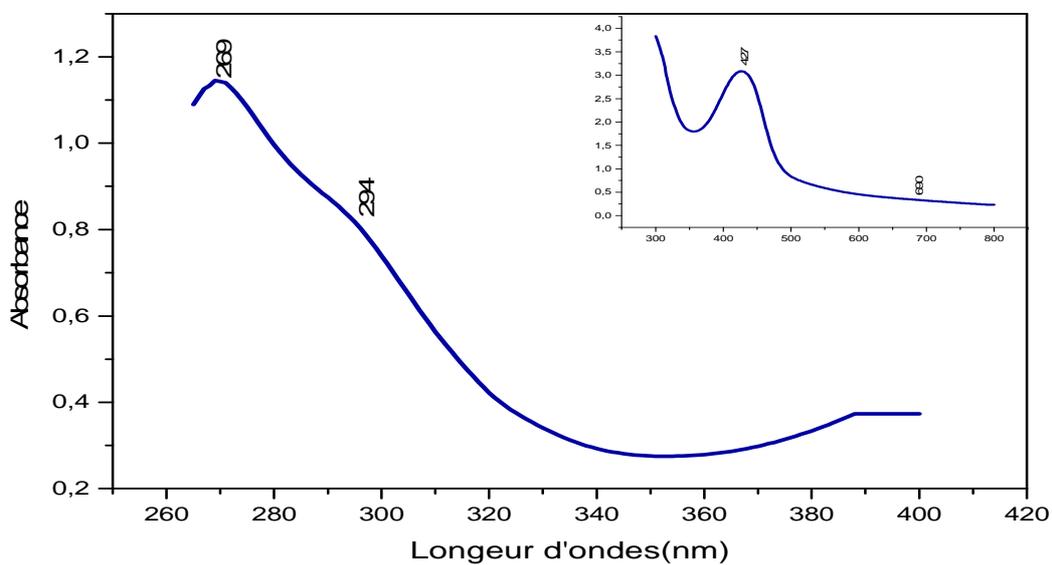


Figure11: Spectre UV-Visible du complexe $[Cu(H_2dmg)(OPD)(Br)_2]$ dans le DMSO, $10^{-3} M$

Chapitre III Résultats et discussions

⇒ Les complexes de nickel

Tableau 14 : Résultats des spectres électroniques des complexes de nickel (II)

Complexe	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	ϵ (l mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Transitions électroniques
[Ni(Hdmg)(Morph) ₂] (2)	570	17544	310	d → d
	474	21097	730	d → d
	371	26954	6200	transfert de charge
	322	31056	710	n → π*
	263	38023	2360	π → π*
[Ni (H ₂ dmg)(OPD)](Br ₂) (4)	672	14881	600	d → d
	580	17241	740	d → d
	484	20661	700	d → d
	421	23753	730	transfert de charge
	377	26525	830	n → π*
	268	37313	3700	π → π*
	300	33333	4100	π → π*
[Ni (H ₂ dmg)(Met)](SCN) ₂ (6)	679	14727	150	d → d
	560	17857	200	d → d
	420	23809	300	transfert de charge
	376	26596	400	n → π*
	323	30960	500	π → π*
	263	38023	2300	π → π*
[Ni (H ₂ dmg)(Ala)I ₂] (8)	671	14903	360	d → d
	567	17637	570	d → d
	493	20284	550	d → d
	425	23529	570	transfert de charge
	375	26666	740	n → π*
	321	31153	860	n → π*
	264	37879	2560	π → π*

Les deux complexes 4 et 8 ont montré trois bandes d'absorption dans le visible. La première bande à 14881 et 14903 cm⁻¹ respectivement correspondant à la transition ³A_{2g} → ³T_{2g} (F) ; la deuxième bande à 17241 et 17637 cm⁻¹ correspondant à la transition ³A_{2g} → ³T_{1g} (F) et la troisième bande à 20661 et 20284 cm⁻¹ correspondant à la transition ³A_{2g} → ³T_{1g} (P), ces transitions sont caractéristiques des complexes de Ni (II) dans un champ octaédrique [27-30].

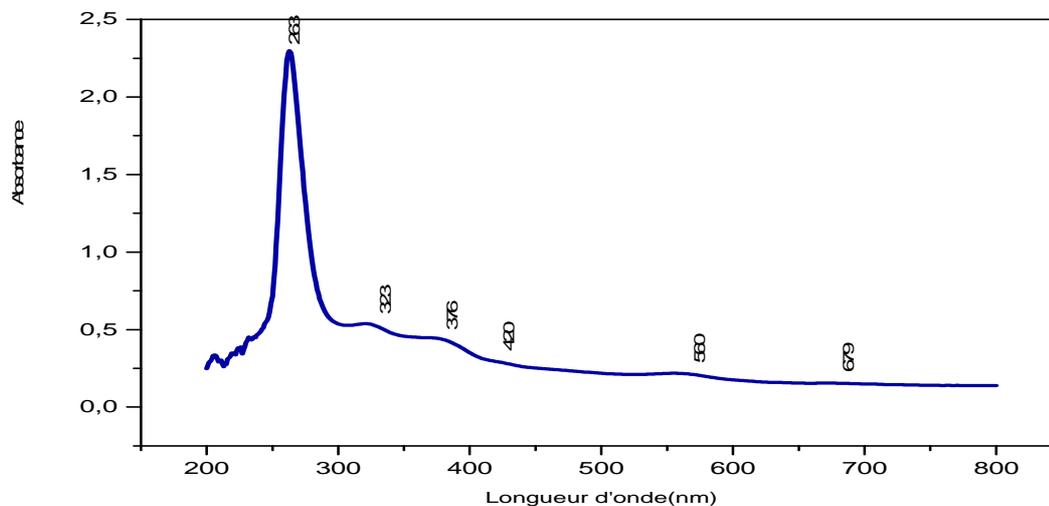


Figure12: Spectre UV-Vis du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Met})](\text{SCN})_2$ dans le DMSO, 10^{-3}M

Le complexe 2 a montré une seule bande d'absorption à 17544cm^{-1} correspondant à la transition ${}^3\text{A}_{2g}-{}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$, cette bande est typique pour un complexe de nickel dont la géométrie est celle d'un octaédrique [31,32].

Le complexe 6 présente deux bandes d'absorption dans le visible. Une bande à 14727cm^{-1} et une autre bande à 17857cm^{-1} . Ces bandes sont caractéristique des complexes de Ni(II) dans un champ tétraédrique [26].

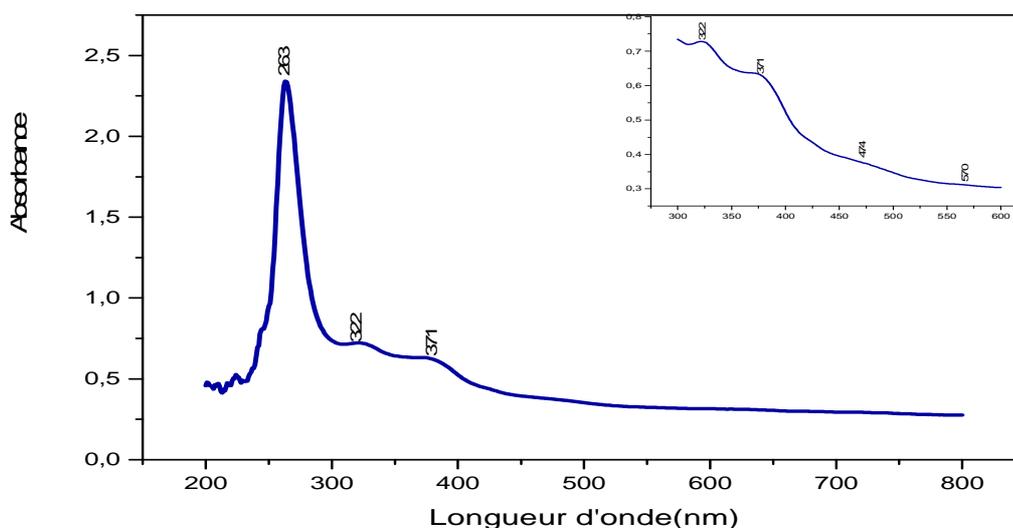


Figure 13 : Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Morph})_2]$ dans le DMSO, 10^{-3}M

Chapitre III Résultats et discussions

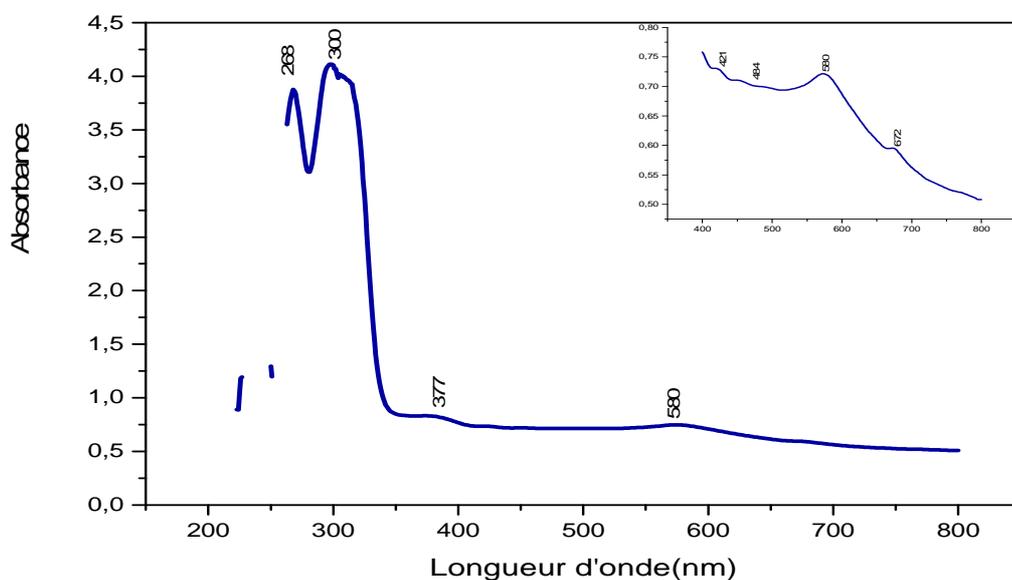


Figure14: Spectre UV-Vis du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{OPD})(\text{Br})_2]$ dans le DMSO, 10^{-3}M

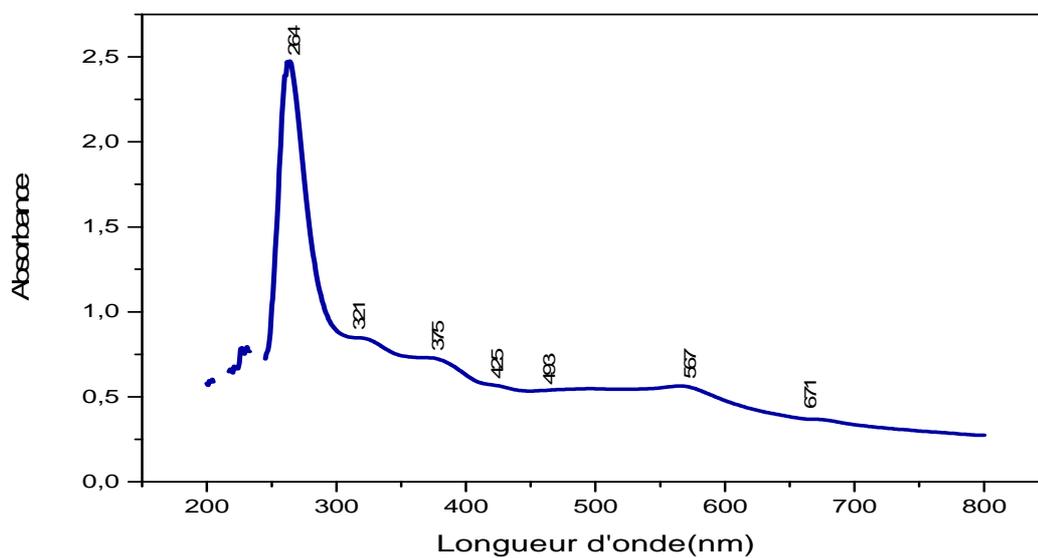


Figure 15 : Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Ala})(\text{I})_2]$ dans le DMSO, 10^{-3}M

Chapitre III Résultats et discussions

II.3. Comportement électrochimique

Les profils électrochimiques des ligands et des complexes ont été étudiés dans une solution de DMSO (0.1 mole/l de perchlorate de sodium NaClO_4 et 10^{-3} mole/l de complexe) par Voltamétrie cyclique dont le domaine de potentiel est compris entre -1.6 et +1.6V, cette étude a été faite à 25°C. Afin d'éliminer l'oxygène dissous, l'enregistrement voltamétrique utilise trois électrodes citées précédemment

II.3.1. Comportement électrochimique des ligands et des sels métalliques

Tableau 15 : Résultats de la voltamétrie cyclique des ligands et des sels métalliques

Ligands	Epa (V)	Epc (V)	ΔE (Mv)
Cu(NO ₃) ₃ H ₂ O	-0.65	-1.08	430
	-0.13	0.02	-110
Ni(NO ₃) ₆ H ₂ O	-	-0.66	-
H ₂ dmg	0.94	-	-
Morph	-0.75	-1.14	390
OPD	-0.47	-	-
	0.38	-	-
	1.14	-	-
Méth	-	1.24	-
	-0.82	-	-
Ala	-0.38	-0.66	280

La vitesse de balayage = 100 mV.S⁻¹

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$$

Epc et Epa : potentiels des pics cathodiques et anodiques.

Chapitre III Résultats et discussions

Le voltamogramme cyclique de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ montre deux processus de réduction irréversible, le premier processus à ($E_{pa1} = -0.65\text{V}$ et $E_{pc1} = -1.08\text{V}$) peut être correspondant à $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{I})$ et le deuxième processus ($E_{pa2} = -0.13\text{V}$ et $E_{pc2} = 0.02\text{V}$) qui peut être attribué au couple $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$.

Le voltamogramme cyclique de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ présente un seul pic cathodique sans réponse anodique et qui peut être attribué à la réaction de $\text{Ni}(\text{II})$ en $\text{Ni}(\text{0})$.

Le voltamogramme cyclique de H_2dmg est caractéristique par un pic anodique à $E_{pa} = 0.94\text{V}$ due à l'oxydation de l'oxime.

La morpholine est caractérisé par un processus irréversible à $E_{pa} = -0.75\text{V}$ et $E_{pc} = -1.14\text{V}$ qui peut être attribuée à l'oxydation du ligand.

Le ligand OPD présente trois pics anodique sans association cathodique qui sont due à l'oxydation successive du ligand.

Le voltamogramme cyclique des acides aminés : la méthionine et l'alanine présentent un pic anodique et un pic cathodique qui sont due probablement à l'oxydation et la réduction du groupement carboxylique.

II.3.2. Etudes électrochimiques des complexes de cuivre (II)

Complexes 1 :

Le voltamogramme obtenu montre l'apparition de cinq pics anodiques à -1.20V ; -0.40V ; 0.05V ; 0.20V et 0.6V , et trois pics cathodiques à -0.87V , -0.61V et 0.24V . Le pic au potentiels -0.4V et -0.87V de processus anodique et cathodique respectivement peut être attribué au complexe Ox/Red de $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{I})$ [33-37]. Les deux pics anodiques situés à 0.05 et 0.20V avec une association cathodique à -0.61V et 0.24V respectivement peuvent être attribués à l'oxydation successive de couple $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$ [27,38, 39,40]. Le pic anodique situé à 0.6V est attribué à l'oxydation du $\text{Cu}(\text{II})$ au $\text{Cu}(\text{III})$ [41], par contre le pic anodique situé à -1.2V est peut être attribué à l'oxydation de la morpholine.

Chapitre III Résultats et discussions

Tableau 16: Résultats de la voltamétrie cyclique des complexes de cuivre (II)

Complexe	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	ΔE(mV)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}
[Cu(Hdmg)(Morph)₂] (1)	-1.20	-	-	3.95	-	-
	-0.40	-0.87	-470	11	-26.1	0.42
	0.05	-0.61	-560	15.4	-22.7	0.68
	0.20	0.24	-40	10.8	-8.24	1.31
	0.60	-	-	11.4	-	-
[Cu(H₂dmg)(OPD)(Br₂)] (3)	-0.58	-1.05	-470	5.73	-53.6	0.11
	0.25	-	-	12.3	-	-
	0.59	0.76	-170	20.4	67.4	0.30
	1.17	1.18	-10	53.6	31.4	1.70
[Cu(H₂dmg)(Met)(SCN)₂] (5)	-0.47	-	-	-26.9	-	-
	0.01	-	-	41.2	-	-
	0.23	-	-	39.8	-	-
	1.03	1.01	20	107	33	3.25
[Cu(H₂dmg)(Ala)]I₂(7)	-1.32	-	-	5.44	-	-
	-0.63	-1.07	440	9.17	-57.9	0.16
	-0.30	-0.56	260	20.7	-22.8	0.90
	0.13	0.22	-90	20.2	-10.8	1.87
	0.6	-	-	21.2	-	-
	0.94	-	-	28.3	-	-

Complexe 3 :

Le voltamogramme de ce complexe est constitué de trois pics à ($E_{pa1}=-0.58V$ et $E_{pc1}=-1.05V$), ($E_{pa2}=0.59V$ et $E_{pc2}=0.76V$) et ($E_{pa3}=1.17V$ et $E_{pc3}=1.18V$). Le premier pic correspond au couple $Cu(0)/Cu(I)$ et le processus anodique correspondant au pic 2 et le pic 3 ne peut être que le résultat d'un processus redox de ligand. Le pic anodique situé à $0.25V$ sans association cathodique est supposé être le résultat d'une oxydation de $Cu(I)$ au $Cu(II)$.

Complexe 5

Le voltamogramme cyclique de ce complexe est constitué de trois pics anodiques notés E_{pa1} , E_{pa2} , E_{pa3} sans association cathodique qui apparaissent aux potentiels anodiques : $-0.47V$, $0.01V$ et $0.23V$ respectivement. Le premier pic correspond à l'oxydation de $Cu(0)$ au $Cu(I)$, le deuxième pic et le troisième peuvent être attribués à l'oxydation successive de $Cu(I)$ au $Cu(II)$. De plus ce complexe montre un processus réversible ($E_{pa}=1.03V$ et $E_{pc}=1.01V$) qui ne peut être que le résultat d'un processus redox du ligand.

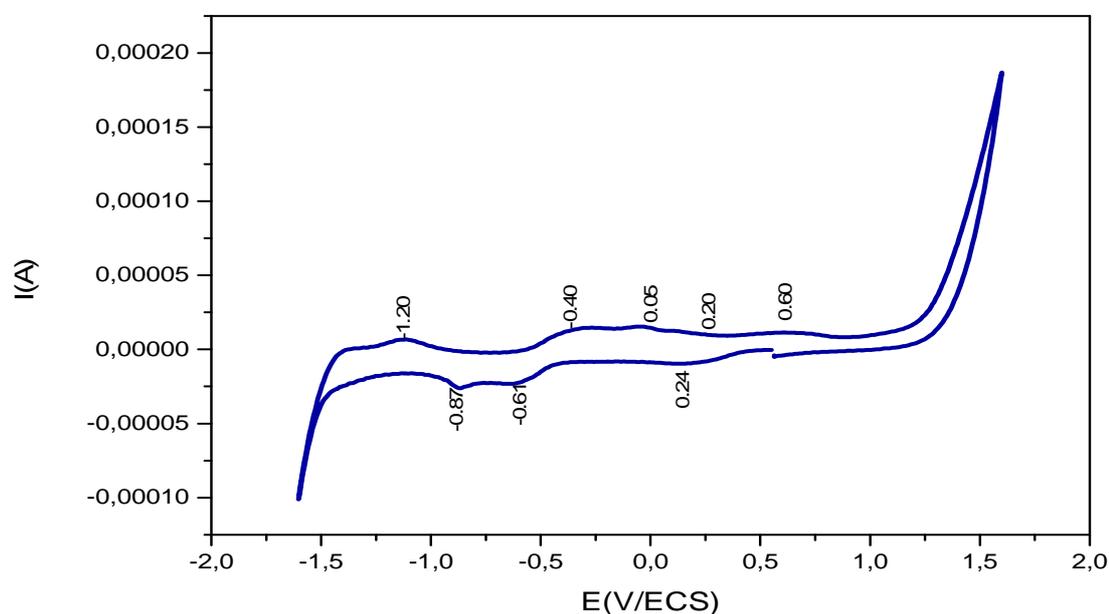


Figure 16 : Voltamogramme du complexe $[Cu(H_2dmg)(Morph)_2]$. Electrode en platine (électrolyte support : $NaClO_4$ 0,1M), $T = 25^\circ C$

Complexe 7

Dans la direction anodique, le voltamogramme obtenu, montre trois pics correspondant aux valeurs de potentiels : $E_{pa1}=-0.63V$, $E_{pa2}=-0.30V$ et $E_{pa3}=0.13V$ et dans la direction cathodique, trois pics correspondant aux valeurs de potentiels cathodiques $E_{pc1}=-1.07V$, $E_{pc2}=-0.56V$ et $E_{pc3}=0.22V$. le processus anodique correspond au premier pic et le deuxième pic doit être le résultat d'une oxydation successive du $Cu(0)$ au $Cu(I)$. l'autre pic est assigné au complexe redox $Cu(I)/Cu(II)$. De plus ce voltamogramme présente trois pics anodiques mais sans réponse cathodique, ces pics sont situés à $0.6V$, $0.94V$ et $-1.32V$. Le premier pic correspond à l'oxydation de $Cu(II)$ au $Cu(III)$; Et les deux autres pics sont dus à l'oxydation des ligands.

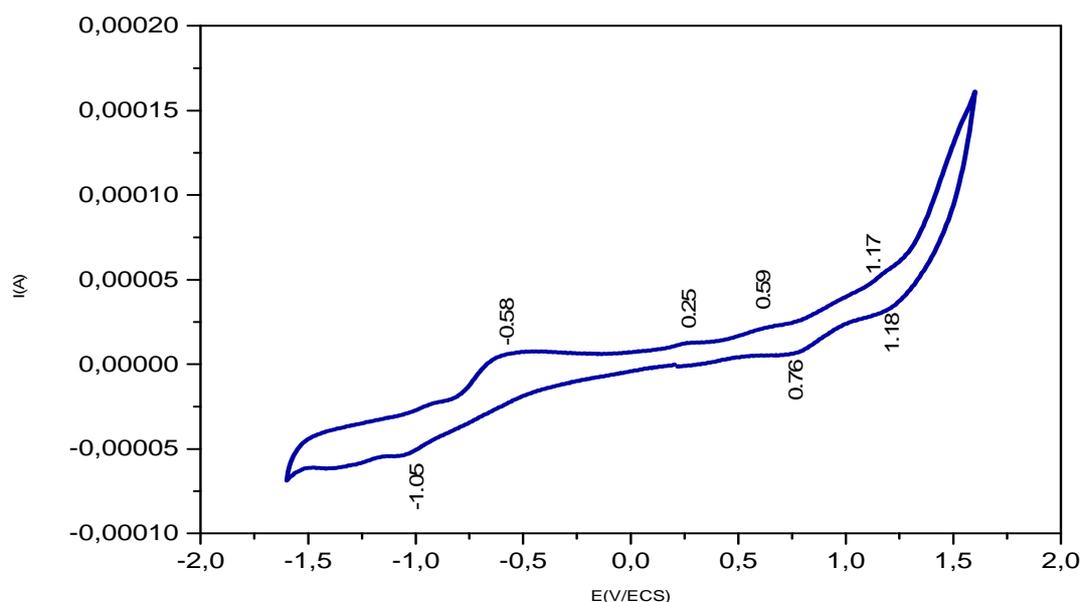


Figure 17: Voltamogramme du complexe $[Cu(H_2dmg)(OPD)Br_2]$. Electrode en platine (électrolyte support : $NaClO_4$ 0,1M), $T = 25^\circ C$

II.3.3. Etudes électrochimiques des complexes de nickel (II)

Complexe 2 et 8

Le voltamogramme de ces complexes montre quatre pics anodiques sans réponse cathodique et un pic cathodique sans association anodique, ce pic est situé à $-1.25V$ pour le complexe avec la morpholine et à $-1.30V$ pour le complexe avec l'alanine, ce pic est peut

Chapitre III Résultats et discussions

être attribué à la réduction de Ni(II) au Ni(0) [42,43]. Le premier pic anodique situé à -0.47V et 0.35V respectivement pour le complexe 2 et le complexe 8 est assigné à l'oxydation de Ni(0) en Ni(I), le deuxième pic anodique situé vers 0.06V pour les deux complexes est attribué à l'oxydation de Ni(I) en Ni(II) [27,44]. Le pic à 0.40V et 0.62V dans le complexe 2 et 8 respectivement correspondant à l'oxydation de Ni(II) en Ni(III) [45]. Le dernier pic à 0.9V et à 1.24V de complexe 2 et 8 respectivement est attribué à l'oxydation du ligand.

Tableau 17: Résultats de la voltamétrie cyclique des complexes de nickel (II)

Complexe	Epa (V)	Epc (V)	$\Delta E(mv)$	Ipa(μA)	Ipc(μA)	Ipa/Ipc
[Ni(Hdmg)(Morph) ₂] (2)	-	-1.25	-	-	-227	-
	-0.47	-	-	196	-	-
	0.06	-	-	21	-	-
	0.40	-	-	38.0	-	-
	0.90	-	-	90.3	-	-
[Ni (H ₂ dmg)(OPD)](Br ₂)](4)	-1.34	-0.6	-740	7.7	-17.8	0.43
	-0.40	-	-	5.44	-	-
	0.06	-	-	9.68	-	-
	0.50	-	-	14.1	-	-
	1.06	-	-	28.5	-	-
[Ni (H ₂ dmg)(Met)](SCN) ₂ (6)	-1.07	-0.66	-410	4.4	-14.3	0.31
	-0.50	-	-	9.32	-	-
	-0.24	-	-	11.6	-	-
	0.70	-	-	5.08	-	-
[Ni (H ₂ dmg)(Ala)I ₂] (8)	-	-1.30	-	-	-90.3	-
	-0.35	-	-	4.48	-	-
	0.06	-	-	12.5	-	-
	0.62	-	-	38.1	-	-
	1.24	-	-	48.9	-	-

Complexe 4 et 6

Le voltamogramme cyclique de ces complexes est constitué de quatre à cinq pics anodiques et un pic cathodique, le pic à (Epa₁=-1.34V et Epc₁=-0.6V) pour le complexe 4 et le pic à (Epa₁=-1.07V et Epc₁=-0.66V) pour le complexe 6 est peut être attribué au couple redox Ni/Ni(II). Le pic anodique situé à -0.4V et à -0.50V respectivement pour les complexes 4 et 6 est correspondant à l'oxydation de Ni(0) au Ni(I), et le pic à 0.06V pour le complexe 4 et à -0.2V pour le complexe 6 est assigné à l'oxydation de Ni(I) en Ni(II) et

Chapitre III Résultats et discussions

le pic situé à 0.50V et 0.70V respectivement pour les complexes 4 et 6 est attribué à l'oxydation de Ni(II) en Ni(III) [45]. Le voltamogramme du complexe 4 présente aussi un pic anodique à 1.06V qui peut être attribué à l'oxydation du ligand.

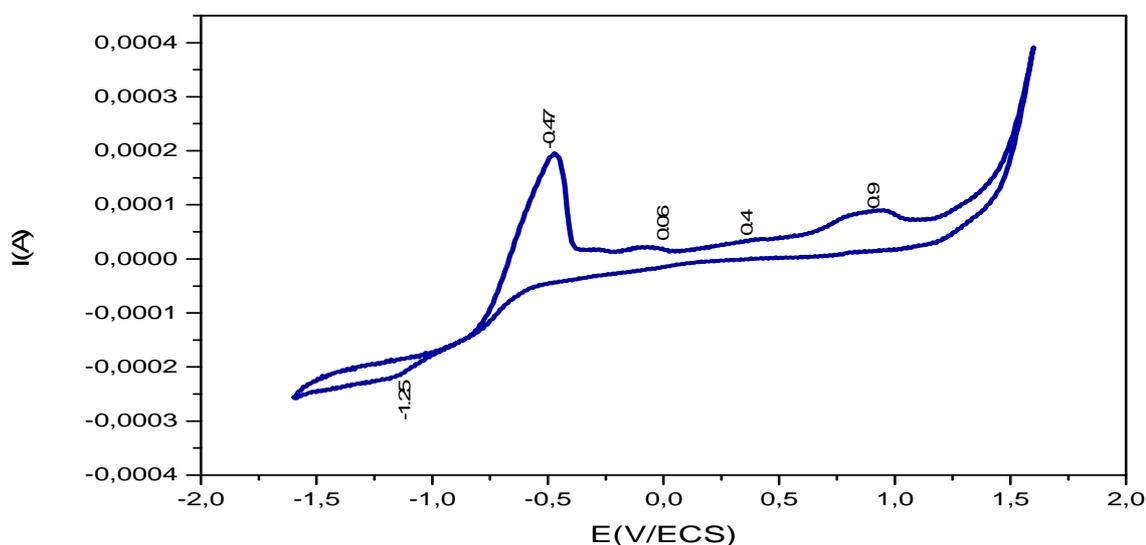


Figure 18 : Voltamogramme du complexe $[\text{Ni}(\text{Hdmg})(\text{Morph})_2]$. Electrode en platine (électrolyte support : NaClO_4 0,1M), $T = 25^\circ\text{C}$

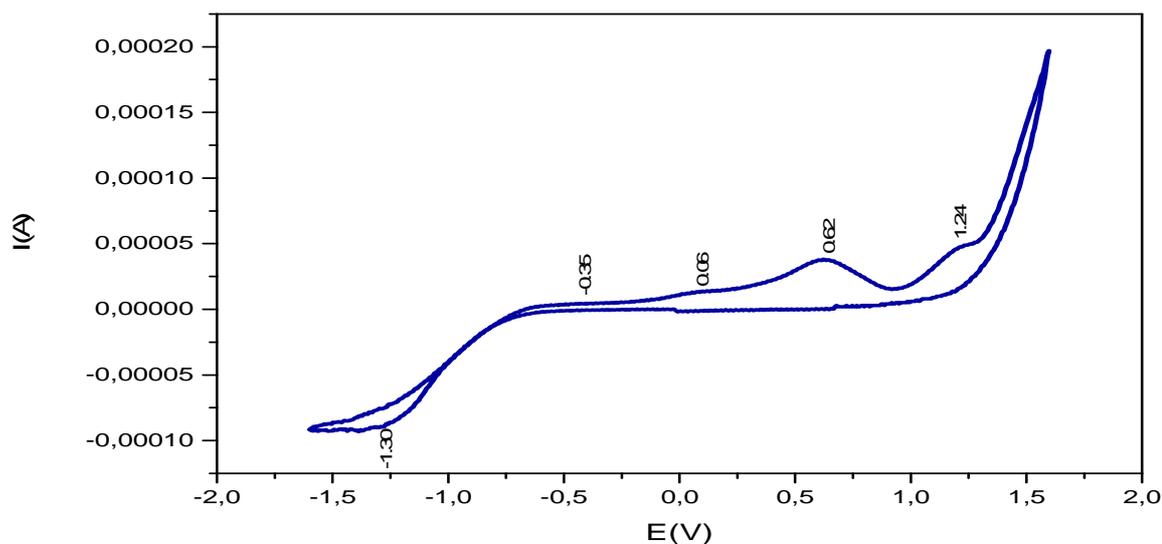


Figure 19 : Voltamogramme du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Ala})_2\text{I}_2]$. Electrode en platine (électrolyte support : NaClO_4 0,1M), $T = 25^\circ$

II.4. Analyse par microscopie électronique à balayage électronique

Dans le cadre de notre étude, le MEB nous a permis d'obtenir la morphologie des complexes synthétisés.

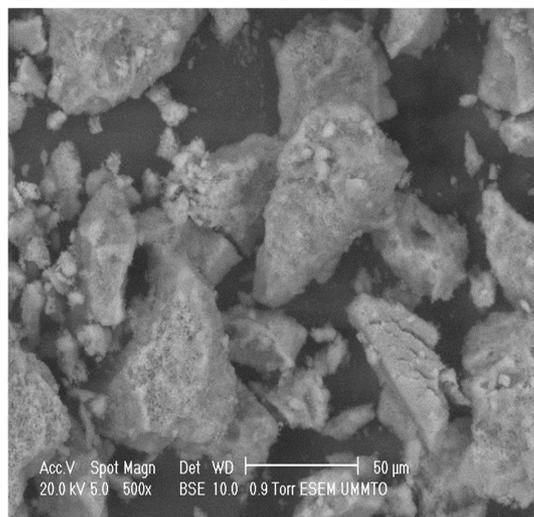


Figure 20: Micrographie du complexe [Cu(Hdmg)(Morph)₂]

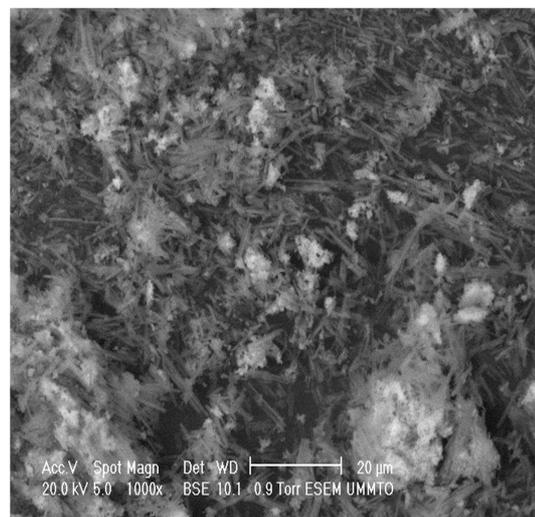


Figure 21: Micrographie du complexe [Ni(Hdmg)(Morph)₂]

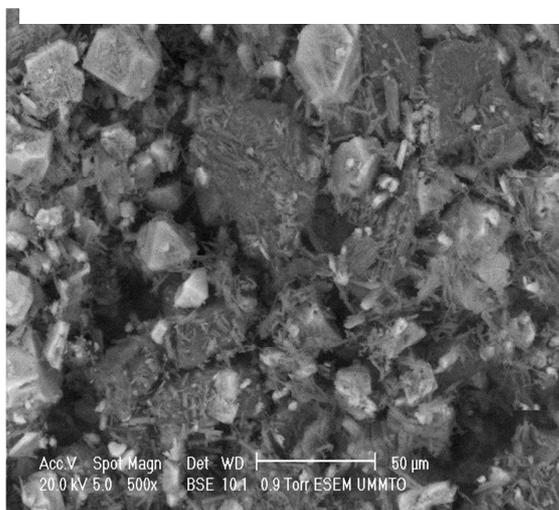


Figure 22 : Micrographie du complexe [Ni (H₂dmg)(OPD)](Br₂)

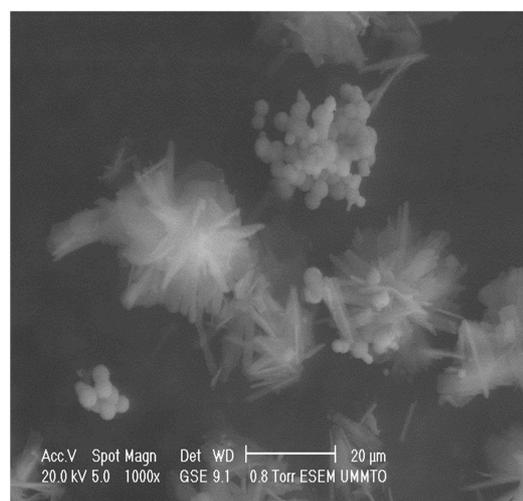


Figure 23: Micrographie du complexe [Cu(H₂dmg)(Met)(SCN)₂]

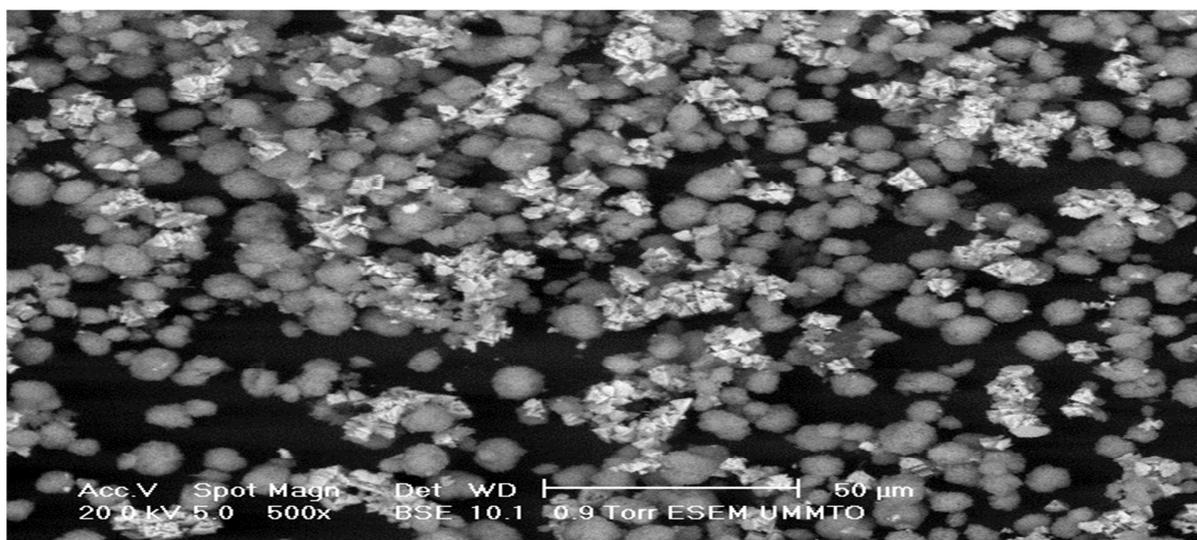


Figure 24: Micrographie du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Ala})]\text{I}_2$



Figure 25: Micrographie du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Met})](\text{SCN})_2$

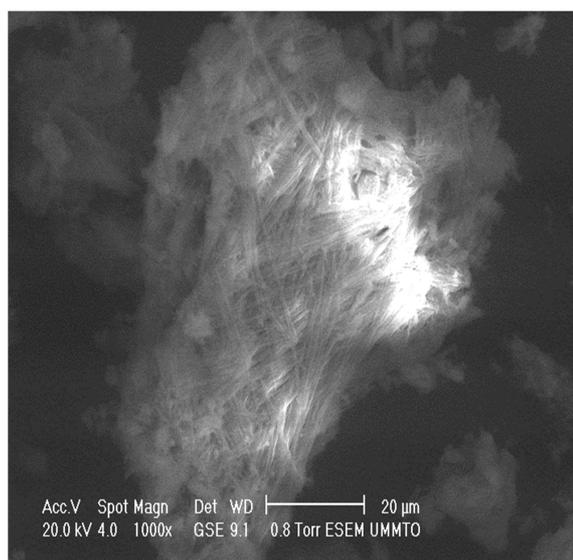


Figure 26: Micrographie du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Ala})]\text{I}_2$

A decorative graphic of a scroll with a black outline and a light gray shadow. The scroll is unrolled in the center, with the top and bottom edges curving upwards. The text is centered within the unrolled portion.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail nous nous sommes intéressées à la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes mixés de cuivre (II) et de nickel (II) ; avec la diméthylaldioxime comme ligand principal et la morpholine, l'ortho-phénylènediamine et les acides aminés comme ligands secondaires.

Les complexes ont été préparés et étudiés à travers différentes techniques, telles que le point de fusion, l'absorption atomique, l'analyse conductimétrique, la spectroscopie IR et la spectroscopie UV-V et enfin l'étude du comportement électrochimique des complexes.

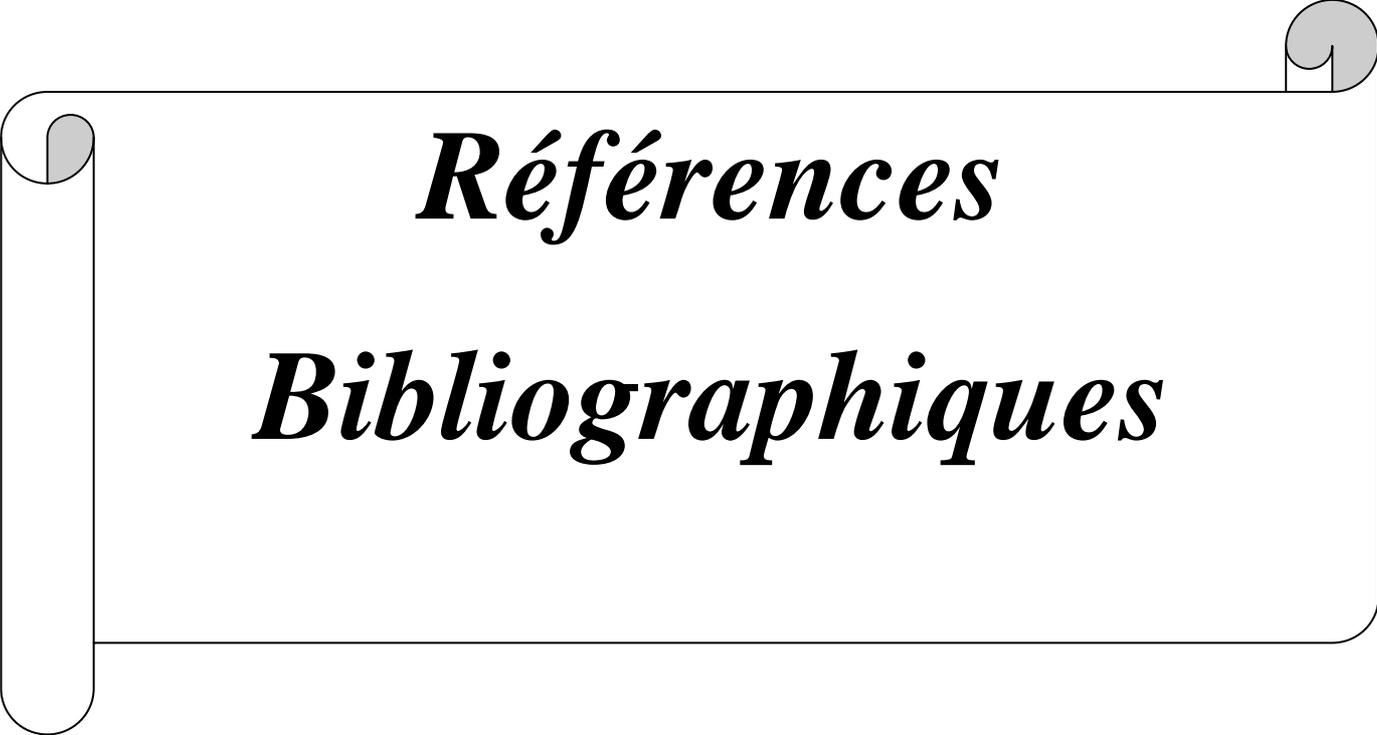
Les complexes sont des poudres très stables à l'air libre et à température ambiante, ils montrent des couleurs variées, leurs points de fusion sont élevés (supérieurs à 230° C). Les mesures de la conductivité molaire indiquent que la majorité se comporte comme des non électrolytes.

Le mode de coordination des ligands avec les ions métalliques a été déterminé par spectrométrie infrarouge, en comparant les spectres des complexes à ceux de ligands correspondants.

L'étude des spectres UV-Visible des différents complexes a montré qu'ils absorbent tous dans le visible. Elle a permis aussi d'observer les différentes transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, transfert de charge (L-M). Ainsi cette étude par spectrométrie UV-Visible a permis de déterminer la nature de l'environnement des complexes formés.

Le comportement électrochimique des complexes a été déterminé par voltamétrie cyclique. Cette dernière a permis d'étudier un processus d'oxydoréduction irréversible pour certains composés et d'oxydoréduction réversible pour d'autres composés.

L'élucidation structurale de nos différents complexes élaborés pourrait être complétée dans l'avenir par d'autres techniques expérimentales nous faisant défaut à savoir la RMN du proton et de carbone 13, les rayons X pour la configuration spatiale des complexes et même par l'analyse élémentaire et l'analyse thermique gravimétrique ainsi que l'étude magnétique par la mesure de moment magnétique.

A decorative graphic of a scroll with a black outline and grey shading on the rolled-up ends. The text is centered within the scroll.

Références

Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Anne-Sophie Bernard *et al.* (2012). Techniques expérimentales en chimie : Réussir les TP aux concours, Dunod, Paris , France.
- [2] Sutter J. P. Dhers S. (2009). *Inorg chem.* 48. 5820-5828.
- [3] A, H. (1998). In *Spectroscopy for surface science*. New York.
- [4] ILLOUL Kahina. (2015). Synthèse et caractérisation de matériaux nanostructures à base de l'oxyde de fer (Fe₂O₃) par voie chimique. Mémoire de Master. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Tizi-Ouzou ; Algérie.
- [5] Shu-Zhong Zhan, Qing Dai and Chun-Wei Yuan *Transition Met. Chem*, 24, 74-76(1999).
- [6] Selahattin Serin, *Transition Metal Chemistry* 26: 300-306, 2001.
- [7] William S. Cardoso. Vera L. N. Dias. Wendell M. Costa. Isaide de Araujo Rodrigues. Edmar P. Marques. Antonio G. Sousa. J. Boaventura. Cicero W. B. Bezerra. Chaojie Song. Hansan Liu. Jiujuun Zhang. Aldaléa L.B. Marques [19] *J Appl Electrochem* (2009) 39:55-64.
- [8] A. Adkhis, O.Benali-Baitich, S Djebbar, A.Kadri, M Khan and G.Bouet, *Synth. React.Met.Org.Chem*, 2003, 33, 35.
- [9] A. A. Osunlaja, N. P. Ndahi and J. A. Ameh *African Journal of Biotechnology* Vol. 8 (1), pp.004-011(2009).
- [10] Narsingh Kumar and Ashwani K. Suri, *Transition Met. Chem*, 4, 345-348(1979).
- [11] Mahmut Durmus, Vefa Ahsen, Dominique Luneau, Jacques Pécaut, *Inorganica Chimica Acta* 357 (2004) 588-594.
- [12] Consuelo Yuste, Jesus Ferrando-Soria, Danielle Cangussu, Oscar Fablo, Catalin Ruiz-Pérez, Nadia Marino, Giovanni De Munno, Salah-Eddine Stiriba, Rafael Ruiz-Garcia, Joan Cano, Francesc Lloret, Miguel Julve, *Inorganica Chimica Acta* 363 (2010) 1984-1994.
- [13] Jesus Ferrando-Soria, Maria Castellano, Consuelo Yuste, Francesc Lloret, Miguel Julve, Oscar Fablo, Catalin Ruiz-Pérez, Salah-Eddine Stiriba, Rafael Ruiz-Garcia, Joan Cano, *Inorganica Chimica Acta* 363 (2010) 1666-1678.

Références bibliographiques

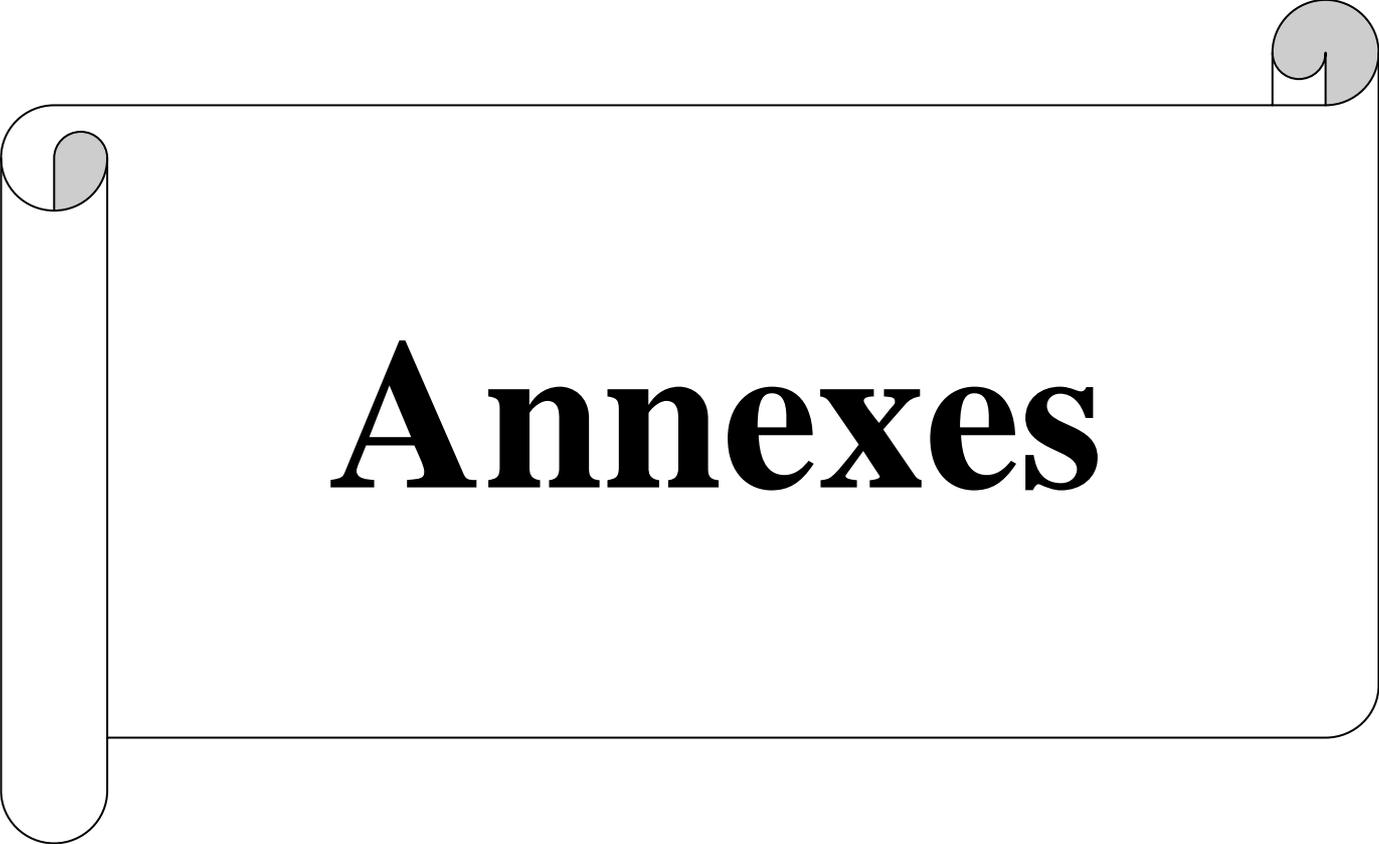
- [14] Prabindra Reddy and A Mohan Redday. (December 2000). Pro. Indian Acad. (chem. Sci.), Vol. 112, No. 6, pp 593-600.
- [15] M. A. Mamun, Omar Ahmed, P. K. Bakshi, M. Q. Ehsan. (2010). Journal of Saudi Chemical Society 14, 23-31.
- [16] Claudia C. Wagner and Enrique J. (2004). Baran Acta Farm. Bonaerense 23(3): 339-3342.
- [17] Chabni Malika, Synthèse, caractérisation et comportement électrochimique des complexes bis-diméthylloximato-cobalt (III), modèle de la vitamine B₁₂ avec des acides aminés. (2006), Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Tizi-Ouzou; Algérie.
- [18] T.Rosu, Maria Negoiu, V.Circu copyright © 2005 Analele universității din București.
- [19] M.Patel, A. Ray, H. Patel, J.Inorg.Nucl.Chem43(1981)509.
- [20] L.Casella, M.Gullotti .(1981). J.Am.Chem.Sac.103. 6338.
- [21] Yoshie Inomata, Toshio Takeuchi and Taa Moriwaki. (1983). Inorganica Chimica Acta, 68 187-193.
- [22] N.R.S. KUMAR, M. NETHAJI and K.C. PATIL, Polyhedron Vol.10,No.3,pp.365-371, 1991.
- [23] Issam J.Sallomi and Amara J.Shaheen, Polyhedron Vol.17,No.9,pp.1429-1433, 1998.
- [24] Mohammad Shakir, Firdaus and Shahul Hameed. (1995).Transition Met. Chem, 20, 34-37.
- [25] Saeed-Ur-Rehman,Sadia Rehman, Mohammad Ikram, Ferhat Ullah. (2013). Journal of Saudi Chemical Society 17, 353-359.
- [26] Emmanuel Guillon,Isabelle Déchamps-Olivier, Aminou Mohamadou, Jean-pierre Barbier. (1998). Inorganica Chimica Acta, 268,13-19.
- [27] Nabila Tidjani-Rahmouni, Nour el Houda Bensiradj, Safia Djebbar, Ouassini Benali-Baitich. (2014). Journal of Molecular Structure 1075,254-263.

Références bibliographiques

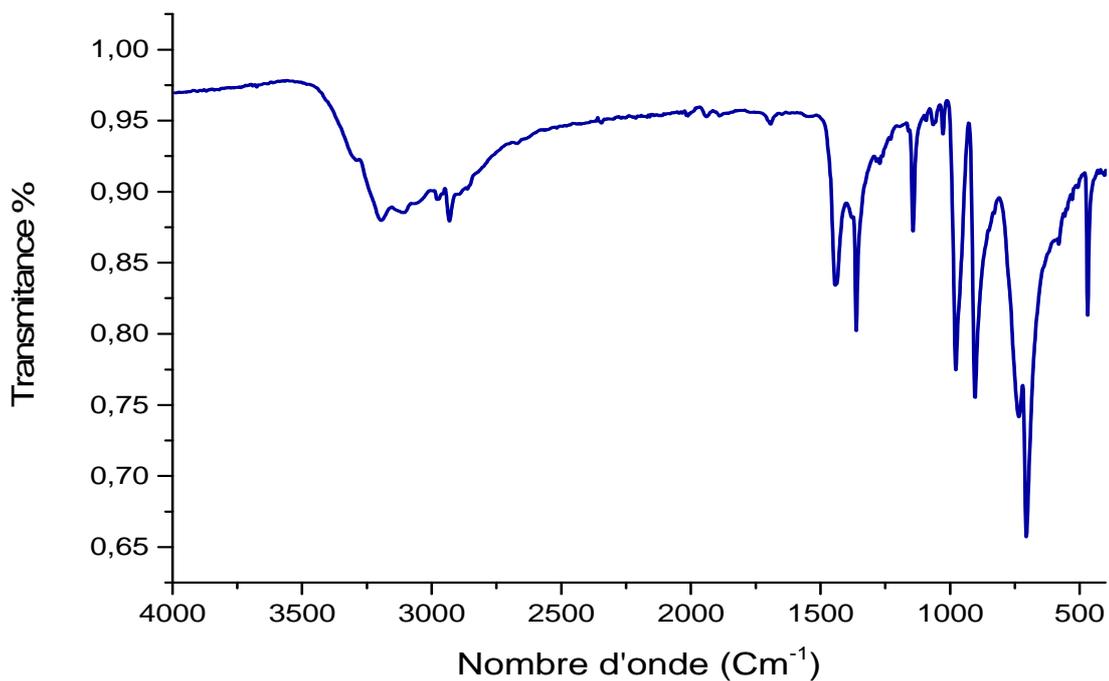
- [28] Mansouri Imane et Akrouit Nadjiba. (2014). Synthèse et caractérisation de deux bases de Schiff tri-et pentadentée et leurs complexes de Ni(II) et Cu(II). Etude de leur activité biologique vis-à-vis de certaines souches bactériennes, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran; Oran; Algérie.
- [29] Subbiah Thirumaran and Kuppukkannu Ramalingam, (2000). Transition Metal Chemistry, 25, 60-62
- [30] Prabinndra Reddy and A Mohan Reddy proc. (December 2000). Indian Acad. Sci. (Chem.Sci.), Vol.112, No.6, , pp 593-600.
- [31] Shazia Prveen, Farrukh Arjmand, Iqbal Ahmad, (2014). Journal of photochemistry and photobiology : Biology 130.170-178.
- [32] Mamdouh S.Masoud, Mohamed F.Amira, Ahmed M.Rahman, Ghada M.El-Ashry, (2008). Spectrochimica Acta Part A 69.230-238.
- [33] Antoine Gomila, Bénédicte Douziech, Nathalie Cosquer, Nicolas Le Poul, François Michaud, Carlos J. Gomez-Garcia, Yves Le Mest, Françoise Conan, (2014). Inorganica Chimica Acta, 411. 67-76.
- [34] Riyaanto, Mohamed Rozali Othman, Jumat Salimon, (2007). The Malaysian Journal of Analytical sciences, Vol 11, No 2:379-387.
- [35] Emmanuel J.Ukpong, Inimfon A. Udoetok, Nyeneime W.Akpanu, (2013), IOSR Journal of applied chemistry (IOSR-JAC), 5, 3pp 50-55.
- [36] Piero Zanello, Pietro Alessandro Vigato, Gian Antonio Mazzocchin, (1982). Transition Met. Chem. 7, 291-293.
- [37] R.Ganesan and B.Viswanathan. (2003). Bulletin of the Catalysis Society of India 2.1-8.
- [38] Aminou Mohamadou, Isabelle Dechamps-Olivier and Jean-Pierre Barbier, (1994). Polyhedron Vol.13, No.24, pp.3277-3283,
- [39] S.Djebbar-Sid, O.Benali-Baitich and J.P.Deloume. (1997). Polyhedron Vol 16, No.13, pp.2175-2182.

Références bibliographiques

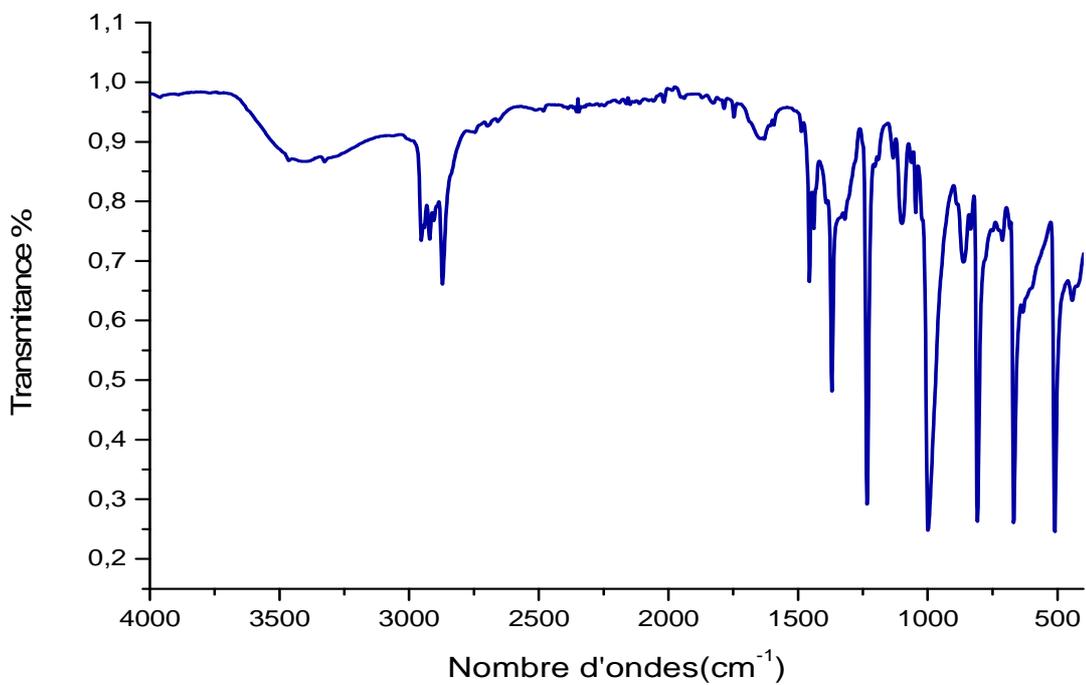
- [40] Ana Ion and Torbjorn Ljones, *Electrochemistry*.
- [41] J.Losada, I.del Peso,L.Beyer. (2001) . *Inorganica Chimica Acta*, 321, 107-115.
- [42] Mohamed A.EL-Gahami,Zaher A. Khafgy, Azza M.M. Ali, and Nabwa M.Ismail. (June 2004). *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, Vol.14, No.2.
- [43] Ben Mansour née Baba Hamed Yamina. (2014). *Synthèse Étude physico-chimique et activité biologique des complexes de cuivre et/ou nickel dérivés d'Hydrazone et Thiadiazole*. Thèse de Doctorat. Université Abou bekr belkaid, Tlemcen ; Algérie.
- [44] S.Djebbar-Sid, O.Benali-Baitich,M.A.Khan and G.Bouet. (1997). *Synth. react. inorg. Met. -Org.Chem.*,27(8),1219-1233.
- [45] V.A.Sawant,S.N.Gotpagar, B.A.Yamgar,SS.K.Sawant,R.D.Kankariya,S.S.Chavan. (2009). *Spectrochimica Acta Part A* 72. 663-669.



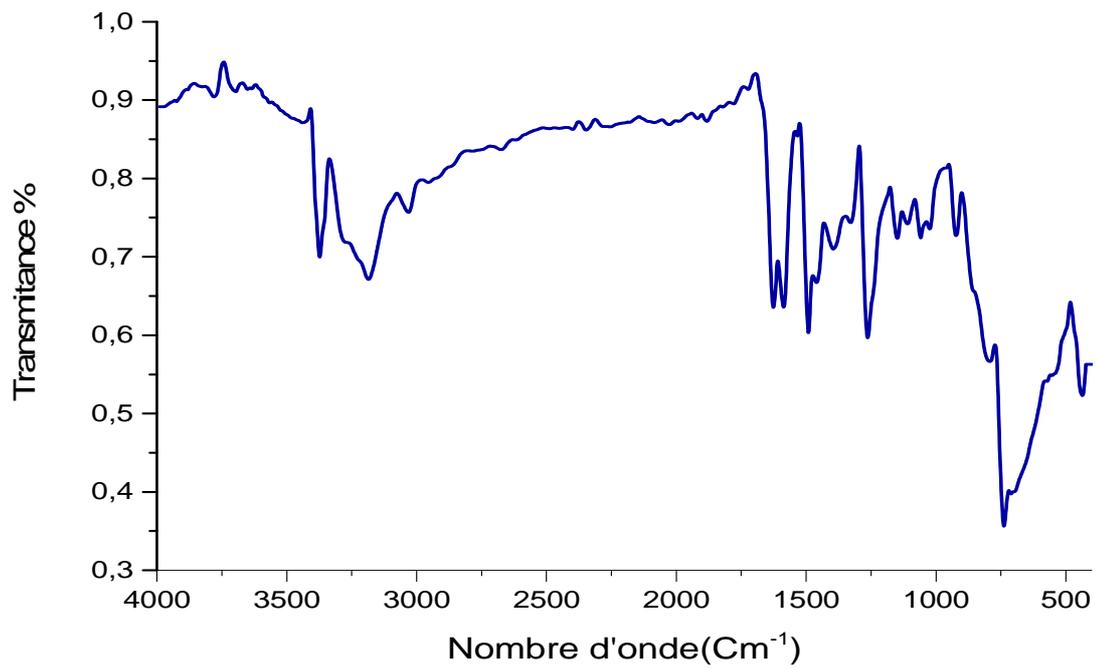
Annexes



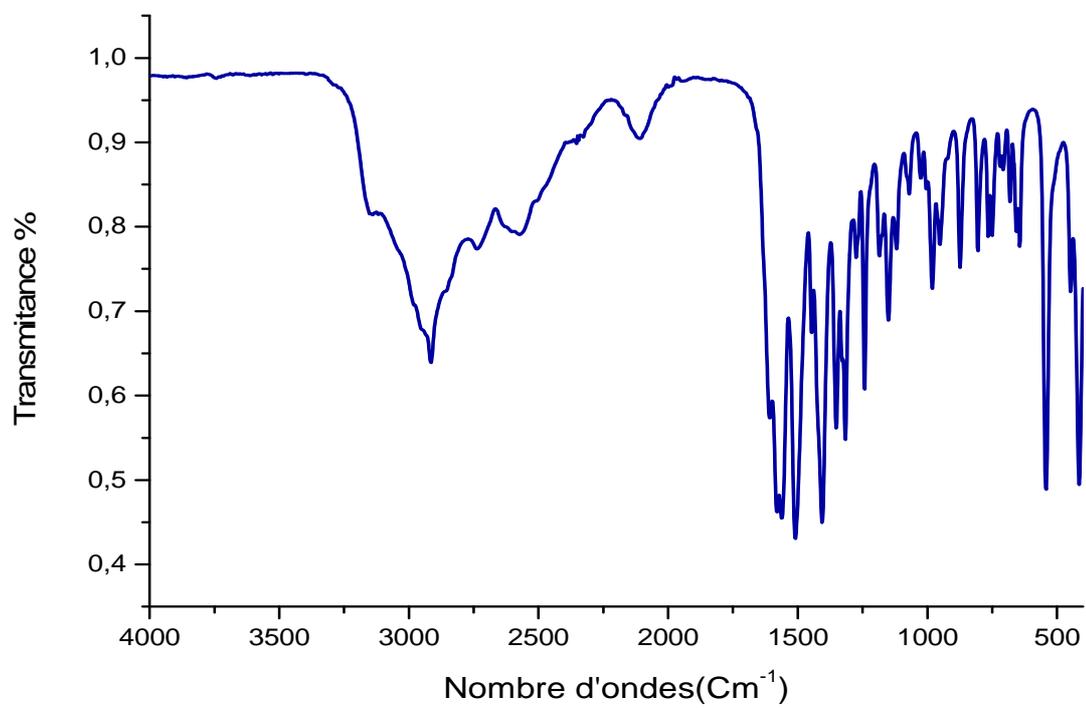
Annexe 1: Spectre IR de la diméthylglyoxime



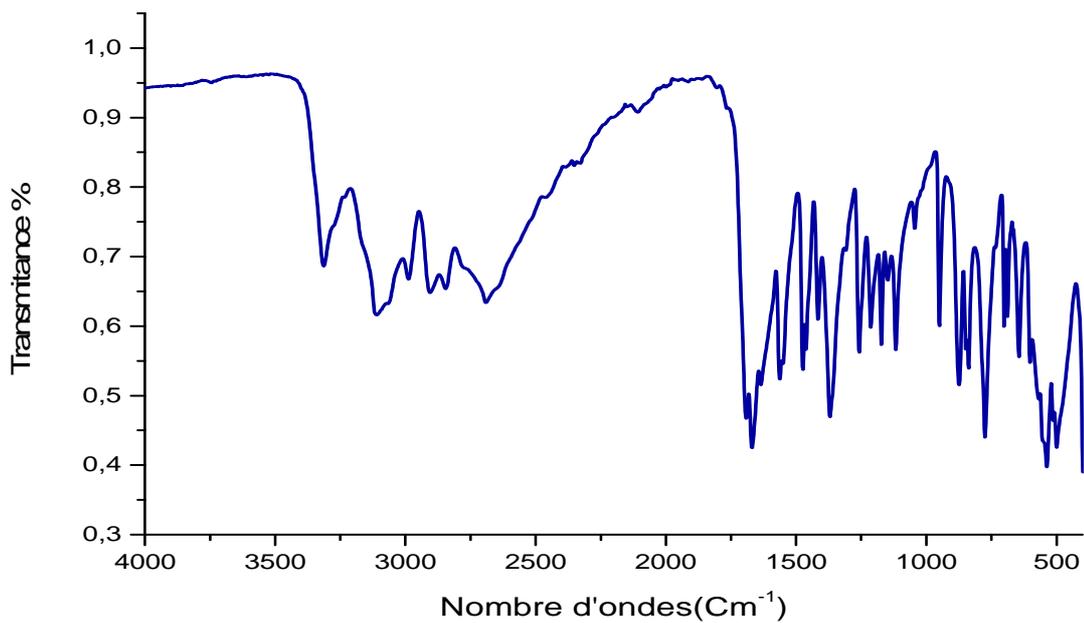
Annexe 2: Spectre IR de la Morpholine



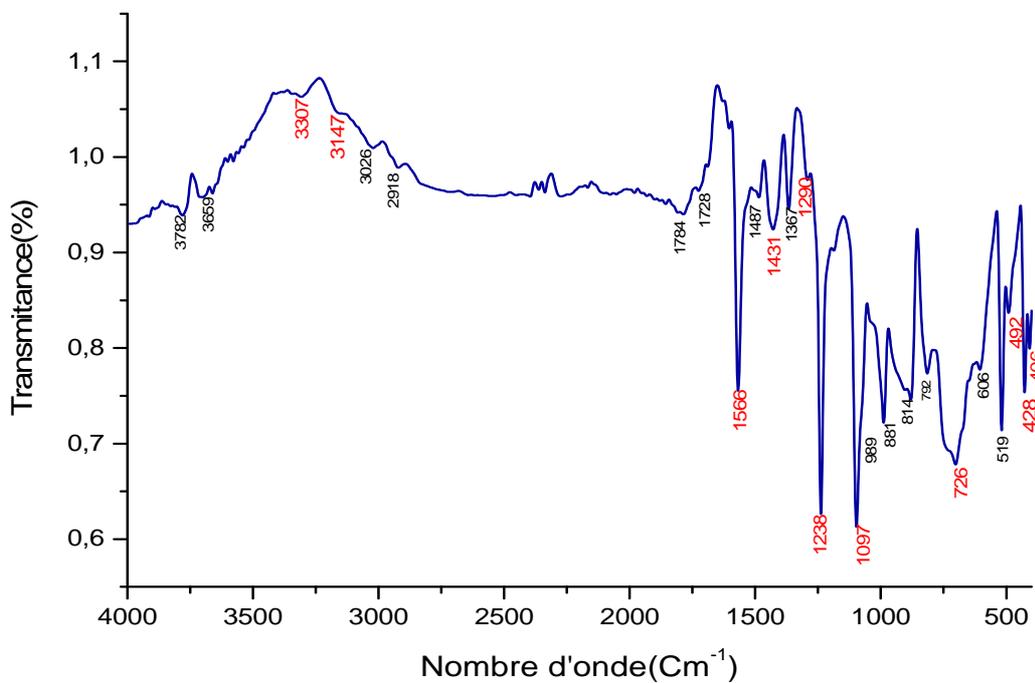
Annexe 3: Spectre IR d'o-phénylènediamine



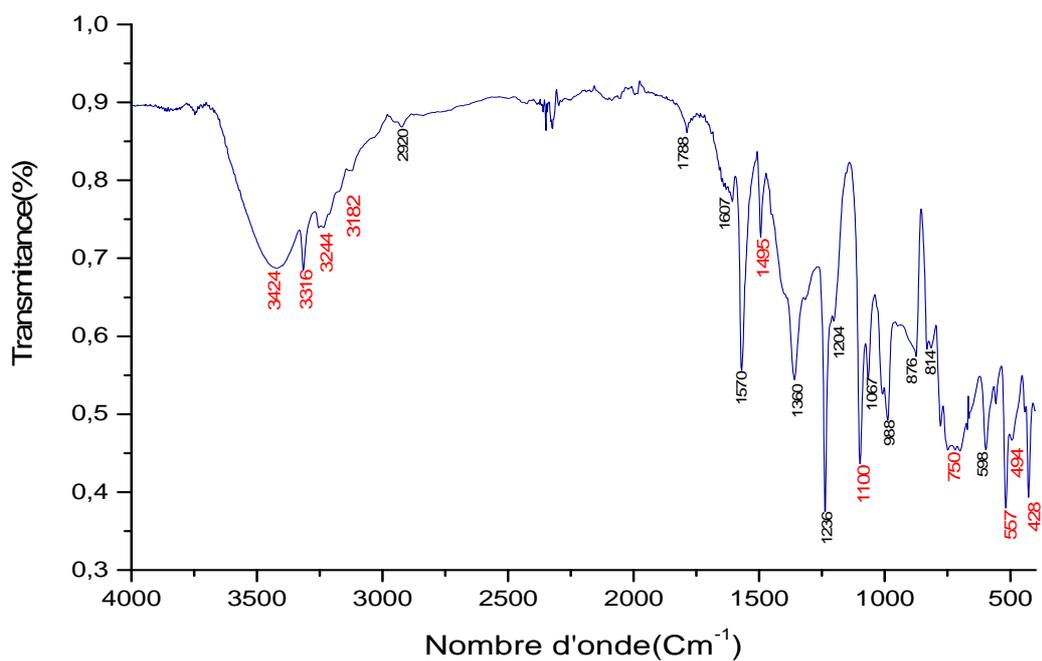
Annexe 4: Spectre IR de la méthionine



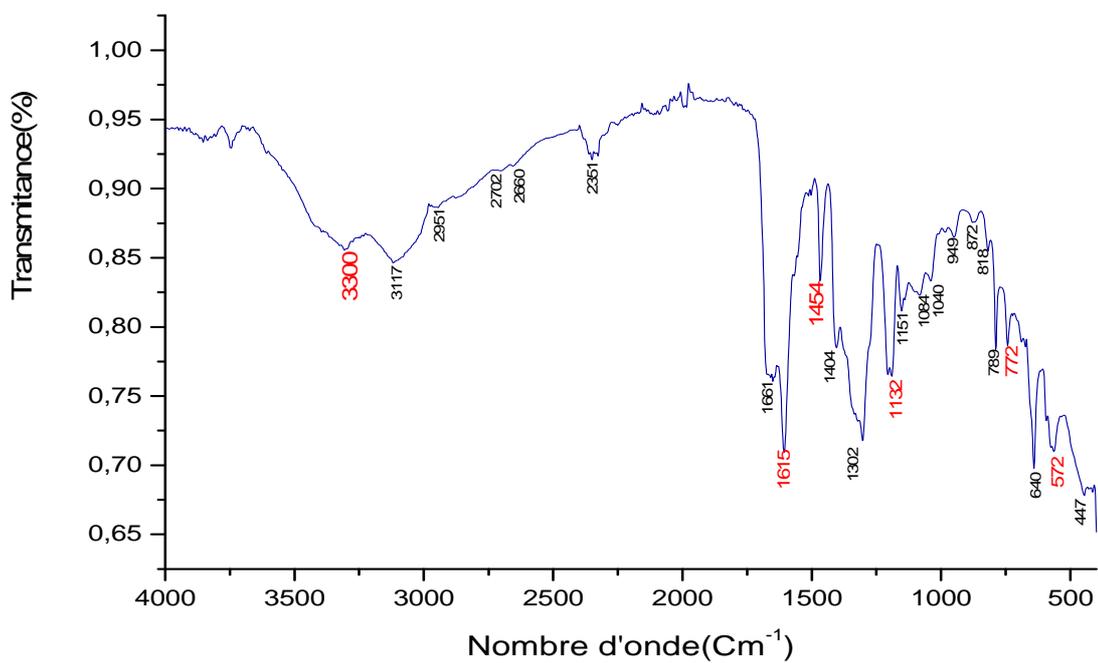
Annexe 5: Spectre IR d'alanine



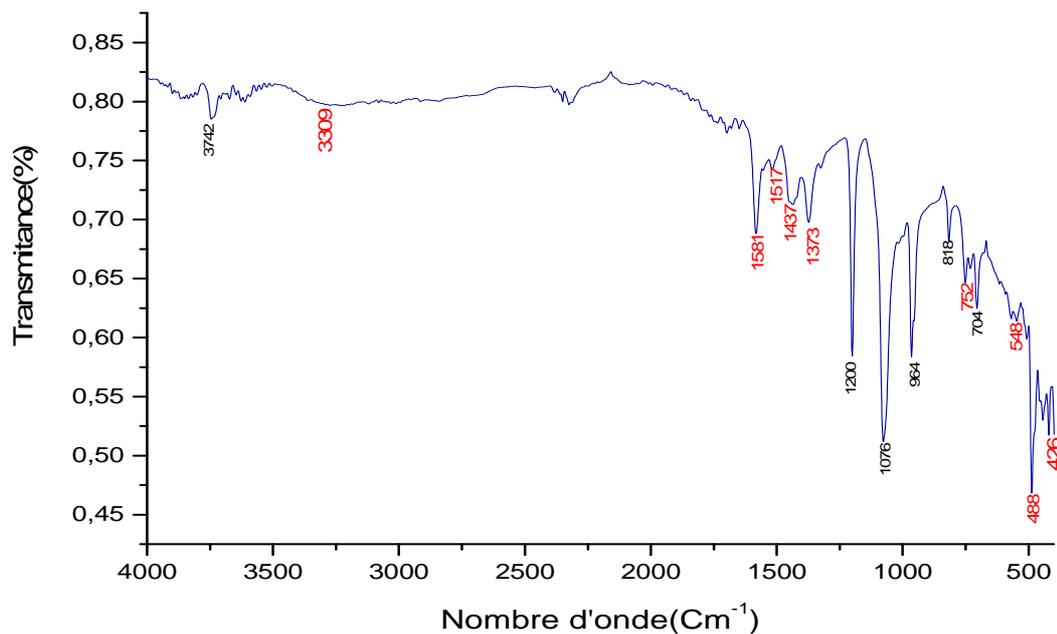
Annexe 6: Spectre IR du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Morph})_2]$



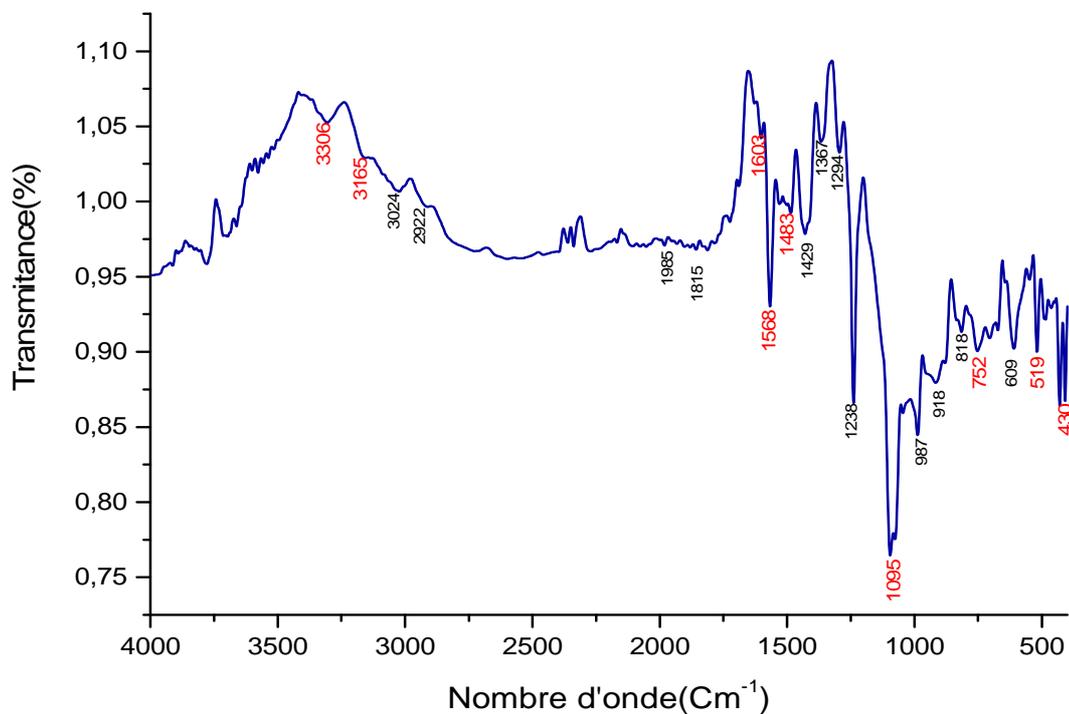
Annexe 7: Spectre IR du complexe [Ni(H₂dmg)(OPD)(Br₂)]



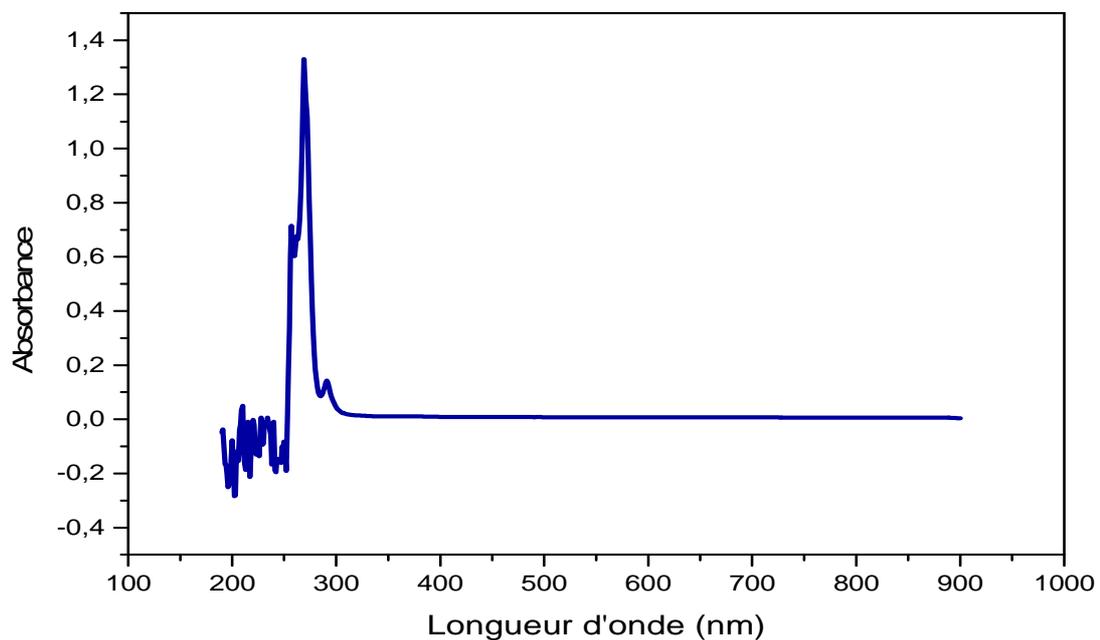
Annexe 8: Spectre IR du complexe [Cu(H₂dmg)(Met)(SCN₂)]



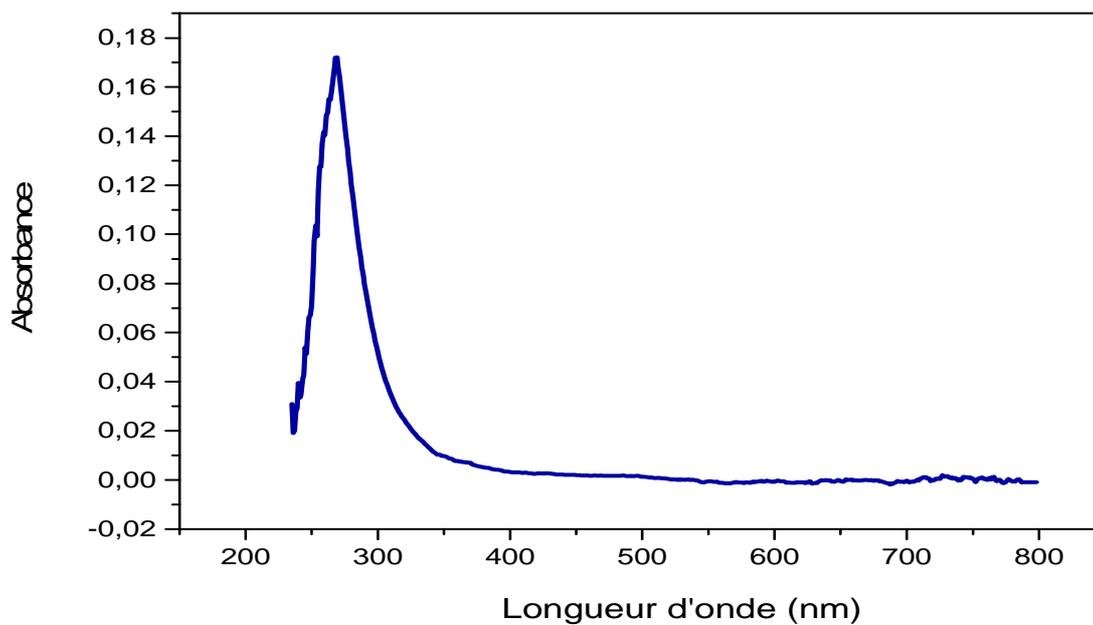
Annexe 9: Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Ala})(\text{I}_2)]$



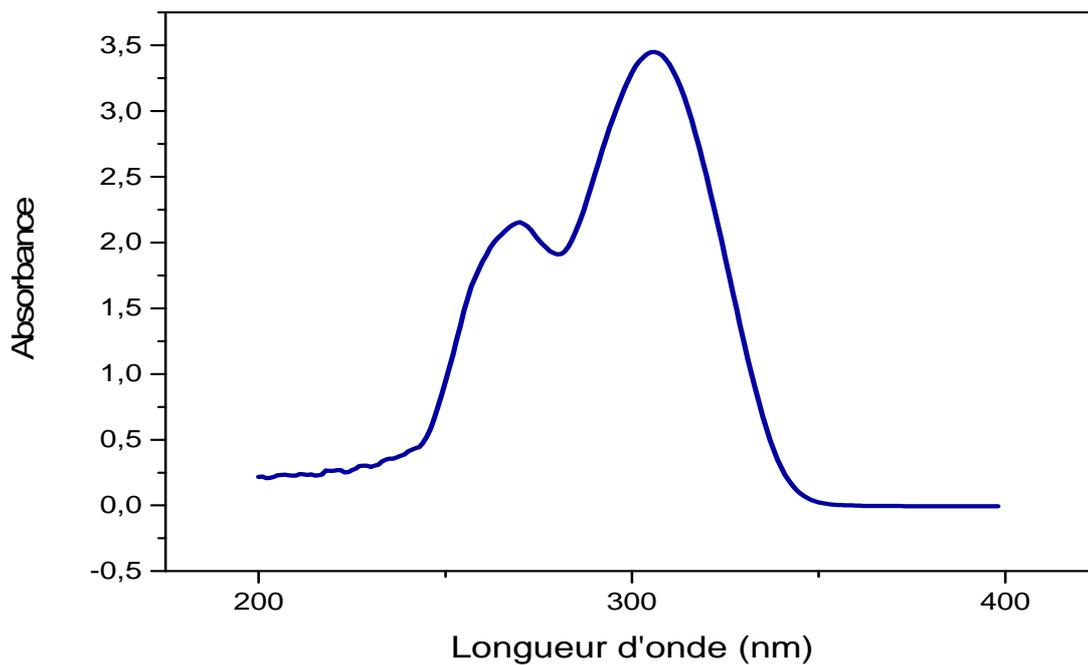
Annexe 10: Spectre IR du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Ala})(\text{I}_2)]$



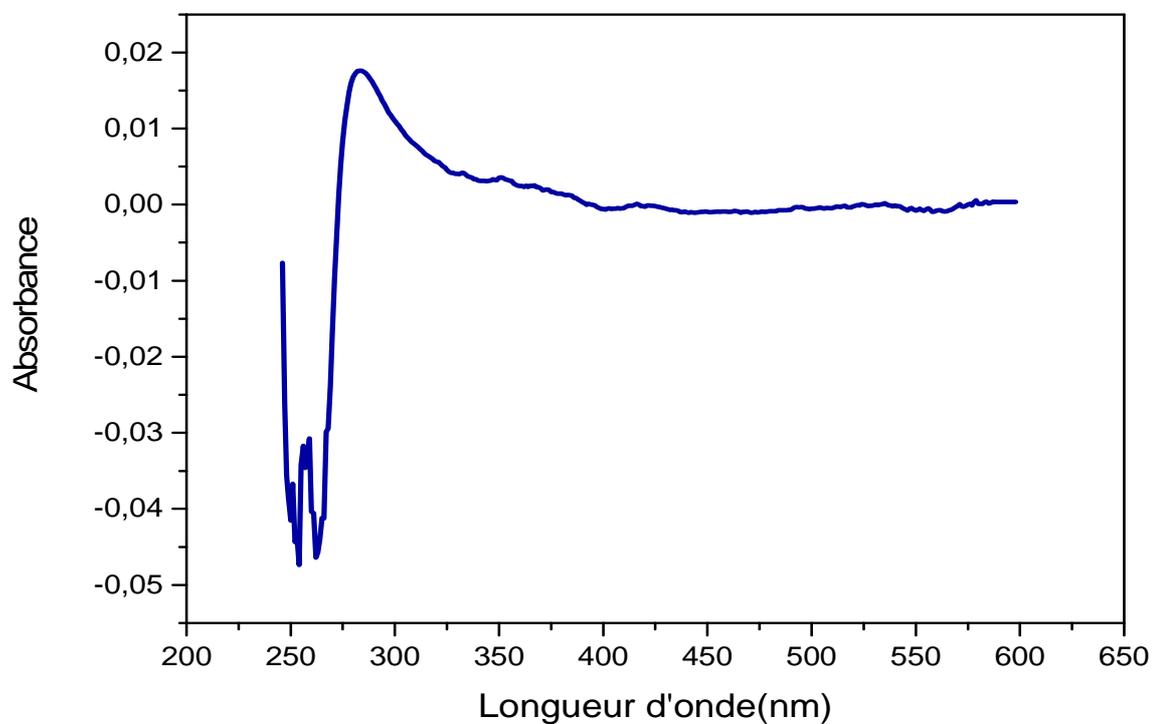
Annexe 11 : Spectre UV-Vis de la diméthylglyoxime dans le DMSO, 10^{-3} M



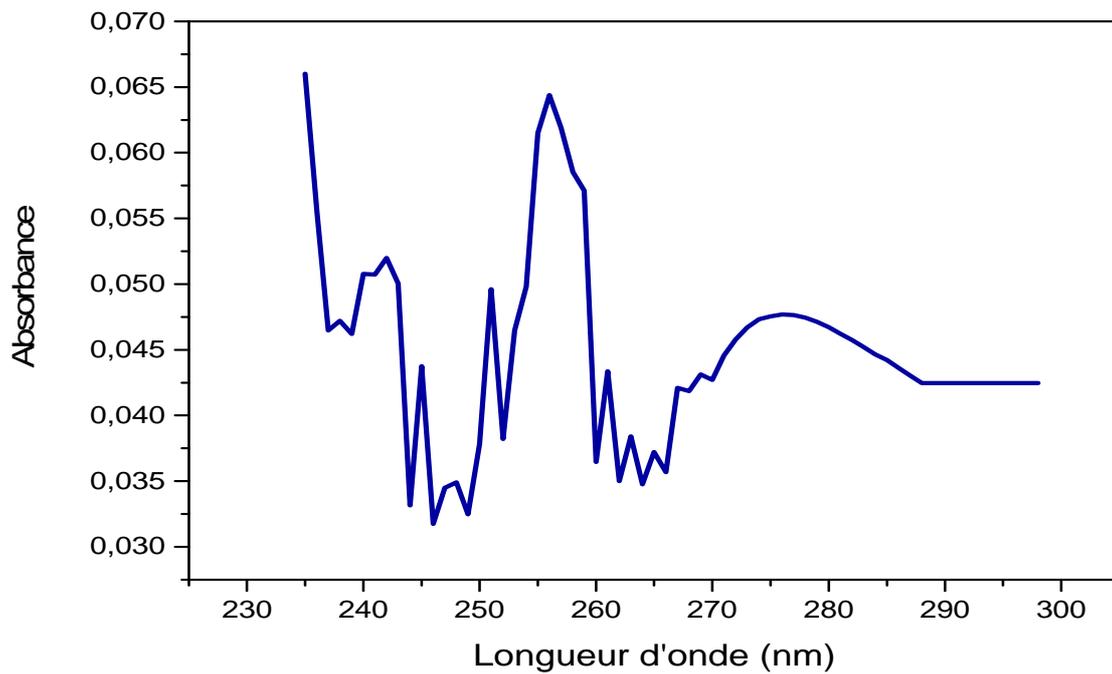
Annexe 12 : Spectre UV-Visible de la morpholine dans le DMSO, 10^{-3} M



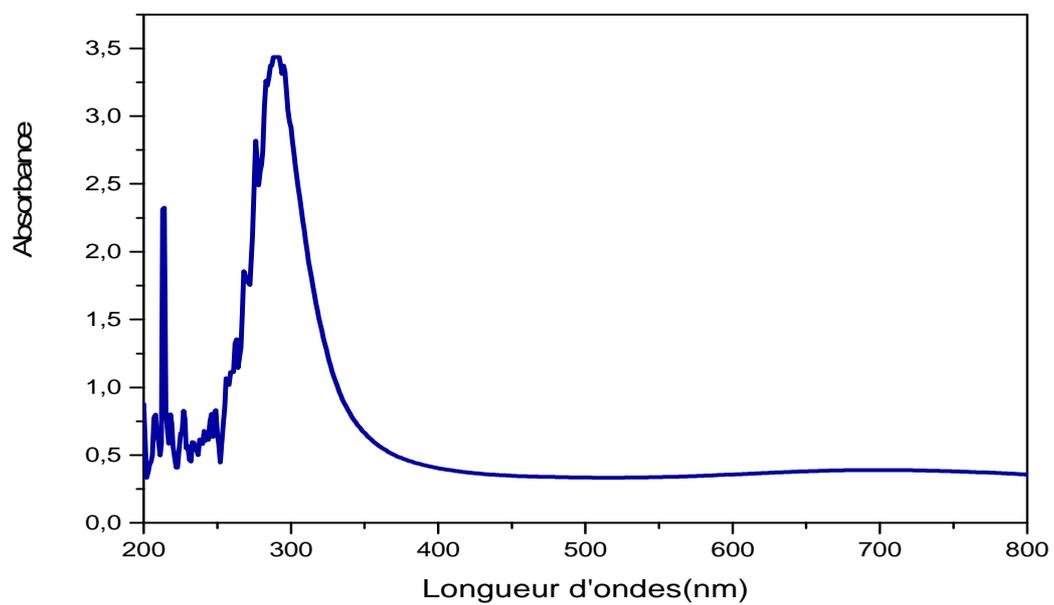
Annexe 13 : Spectre UV de l'o-phénylènediamine dans le DMSO, 10^{-5} M



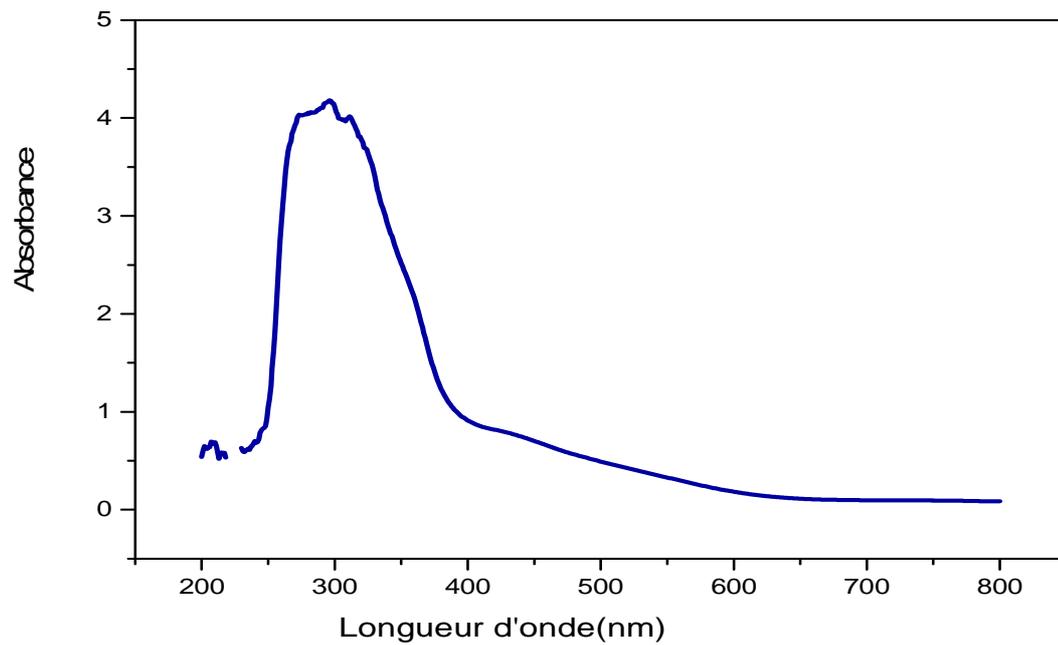
Annexe 14 : Spectre UV-Vis de la méthionine dans le DMSO, 10^{-3} M



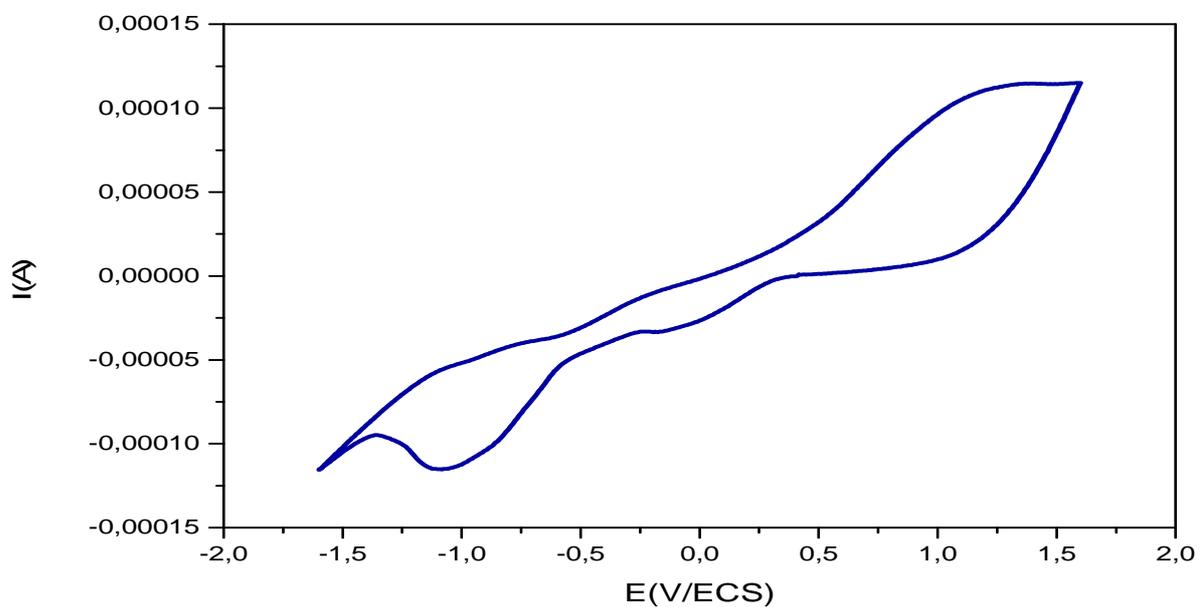
Annexe 15 : Spectre UV d'alanine dans le DMSO, 10^{-5} M



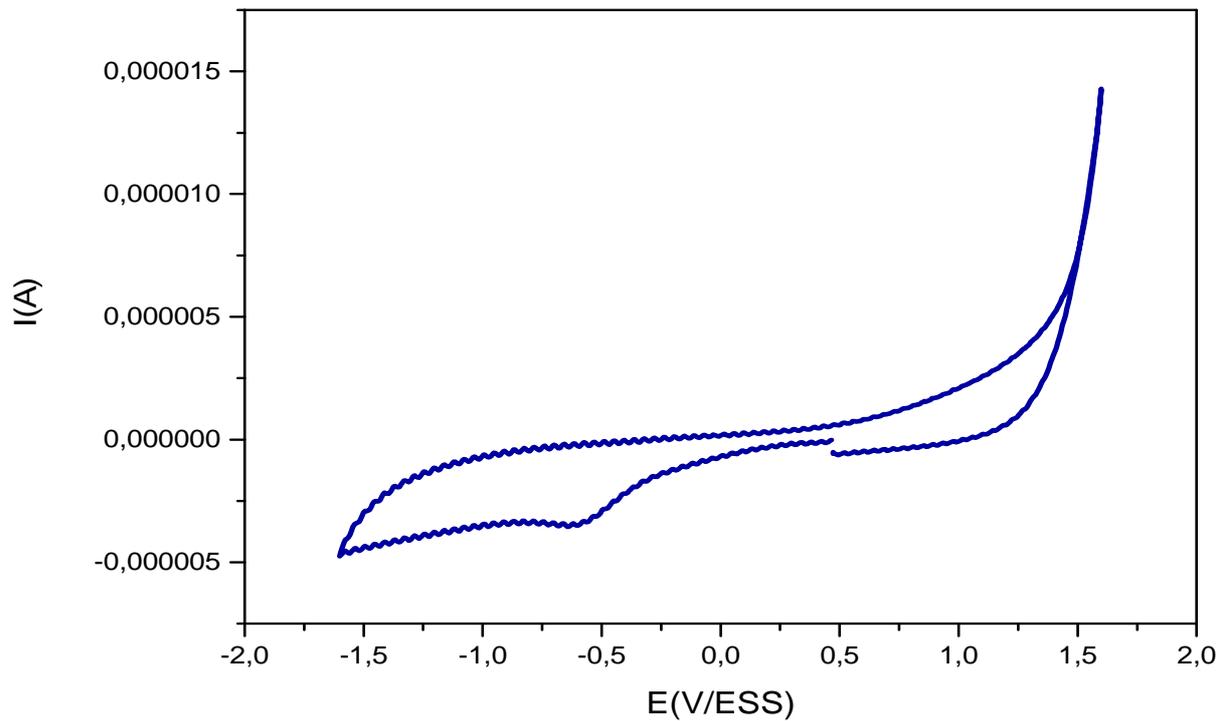
Annexe16: Spectre UV-Vis du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Met})(\text{SCN})_2]$ dans le DMSO, 10^{-3} M



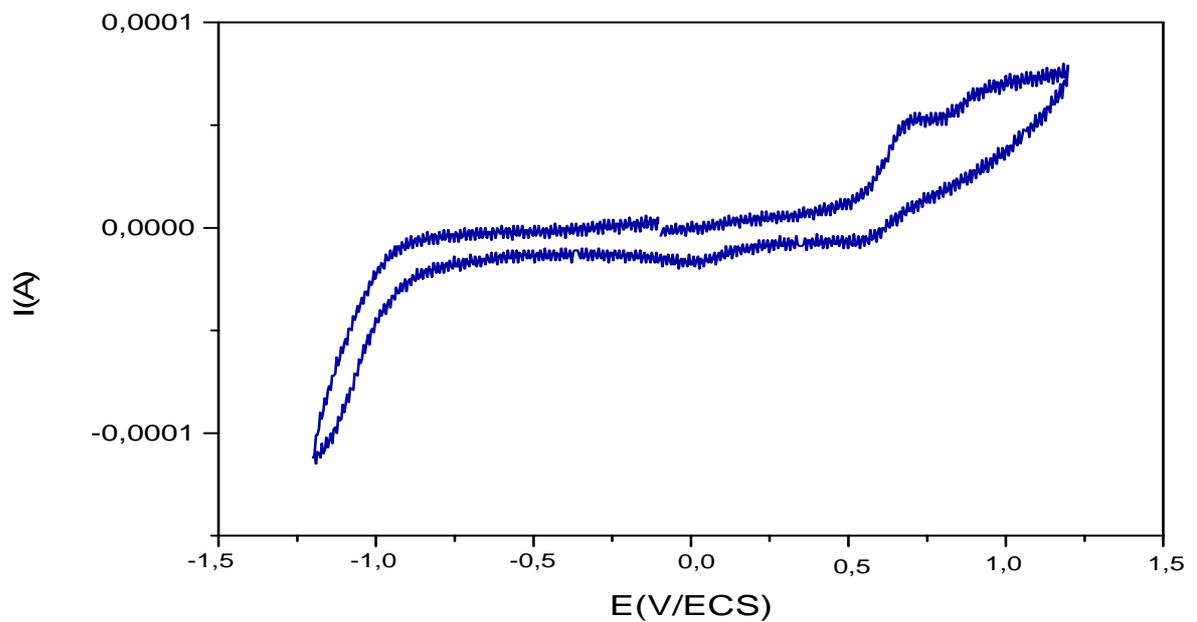
Annexe17: Spectre UV-Vis du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Ala})]\text{I}_2$ dans le DMSO, 10^{-3}M



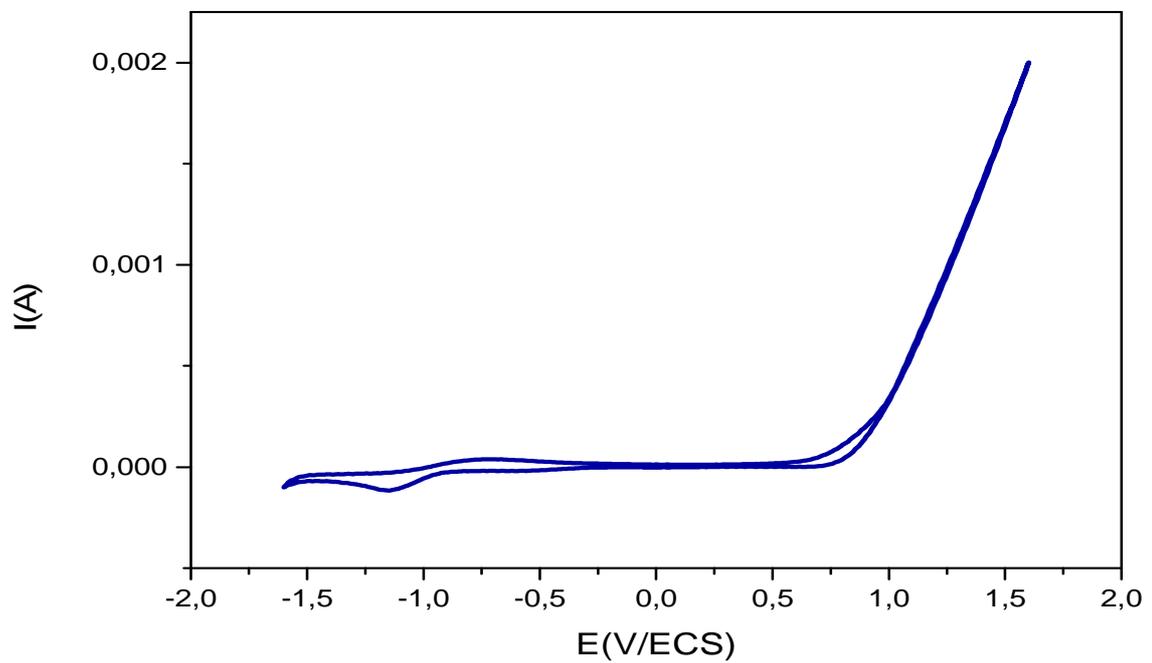
Annexe 18: Voltamogramme de sel $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Electrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO_4 0,1M), $T = 25^\circ\text{C}$



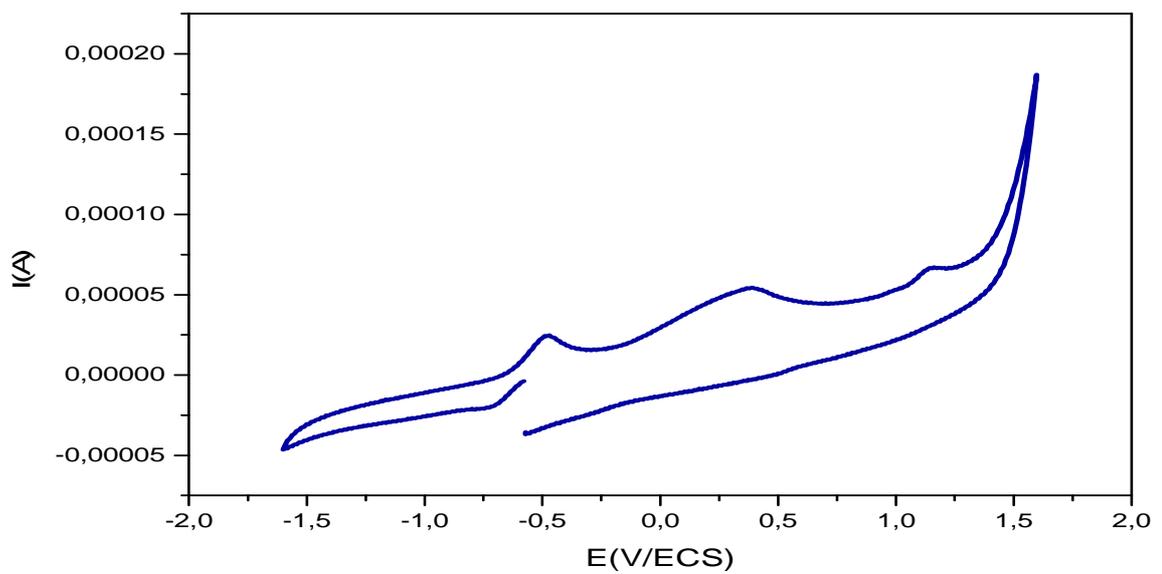
Annexe 19: Voltamogramme de sel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Electrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO_4 0,1M), $T = 25^\circ\text{C}$



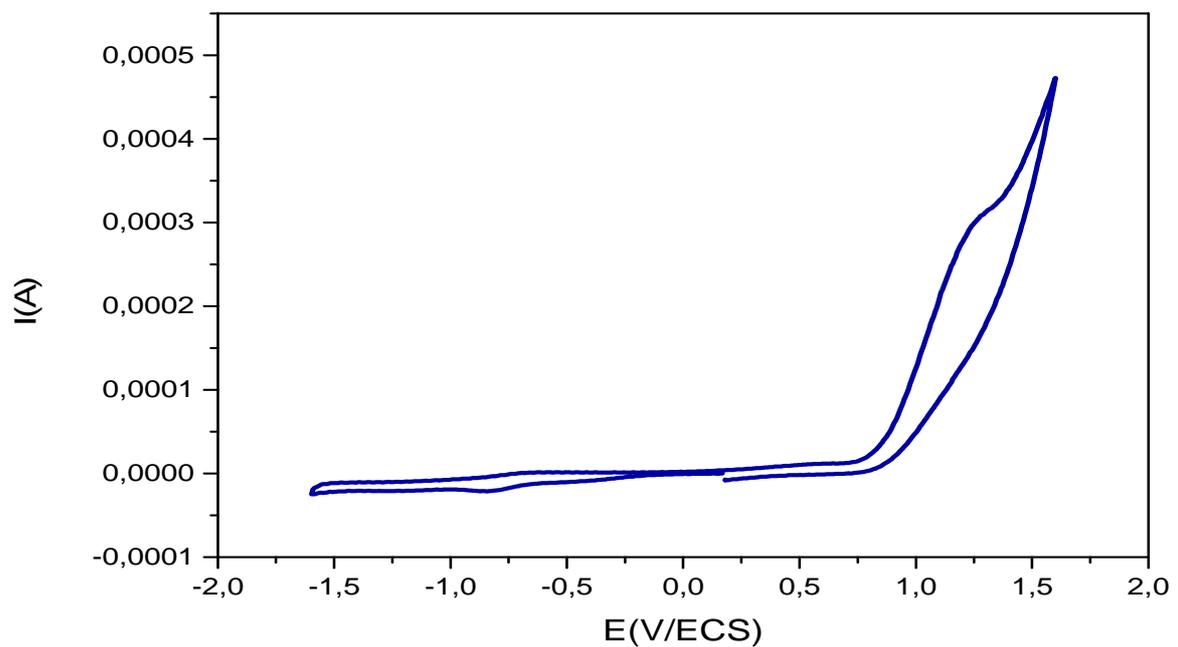
Annexe 20: Voltamogramme de H_2dmg . Electrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO_4 0,1M), $T = 25^\circ\text{C}$



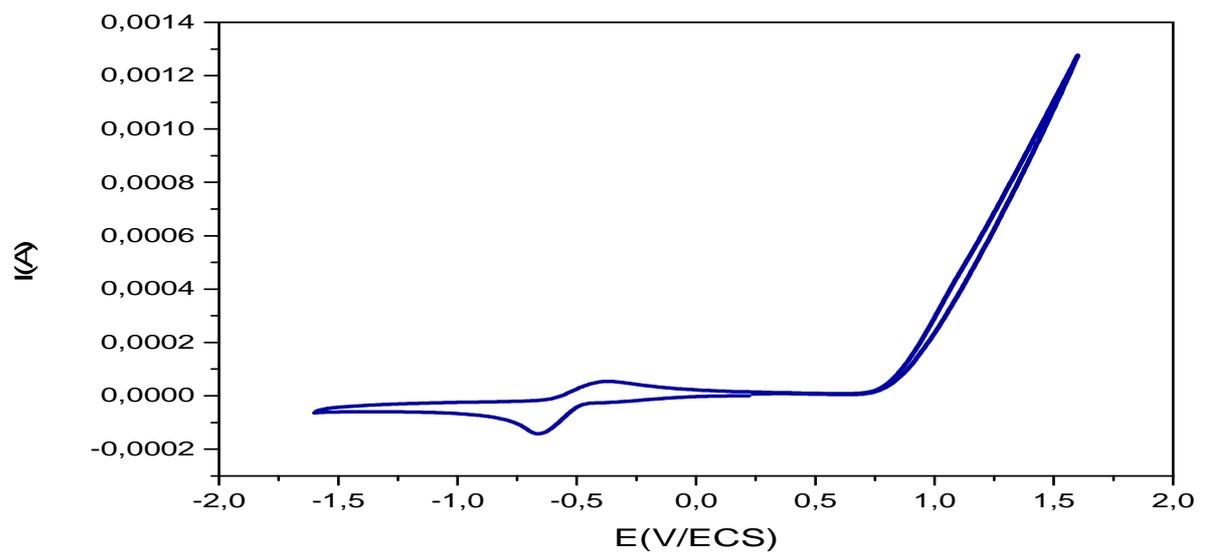
Annexe 21: Voltammogramme de la Morpholine. Electrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO_4 0,1M), $T = 25^\circ\text{C}$



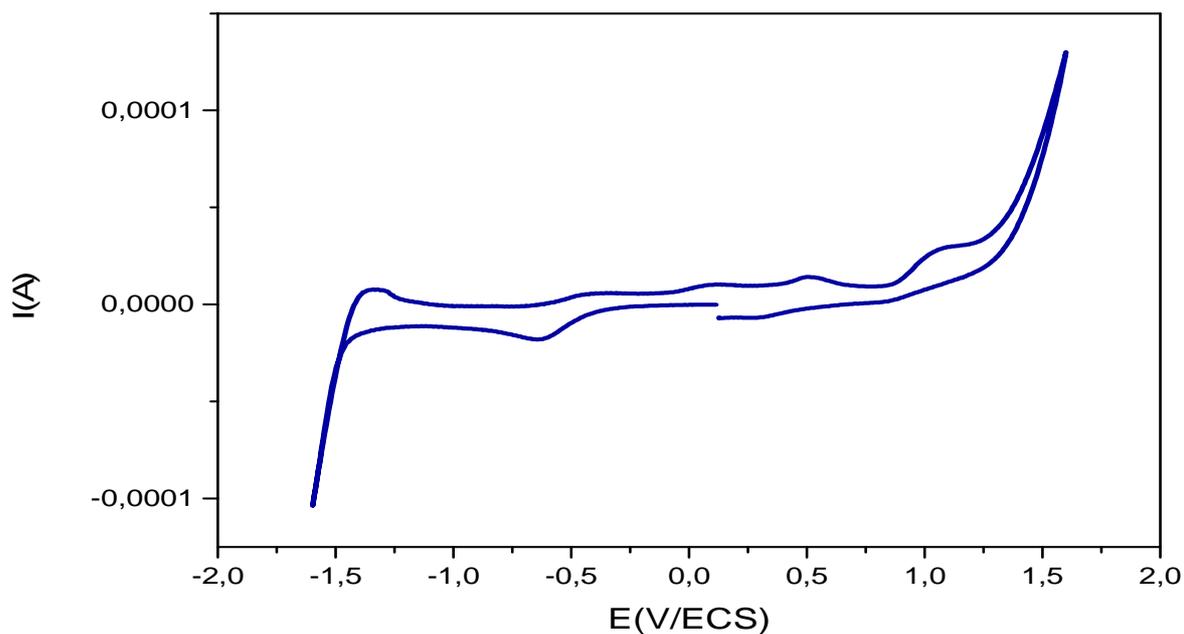
Annexe 22: Voltammogramme de l'OPD. Electrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO_4 0,1M), $T = 25^\circ\text{C}$



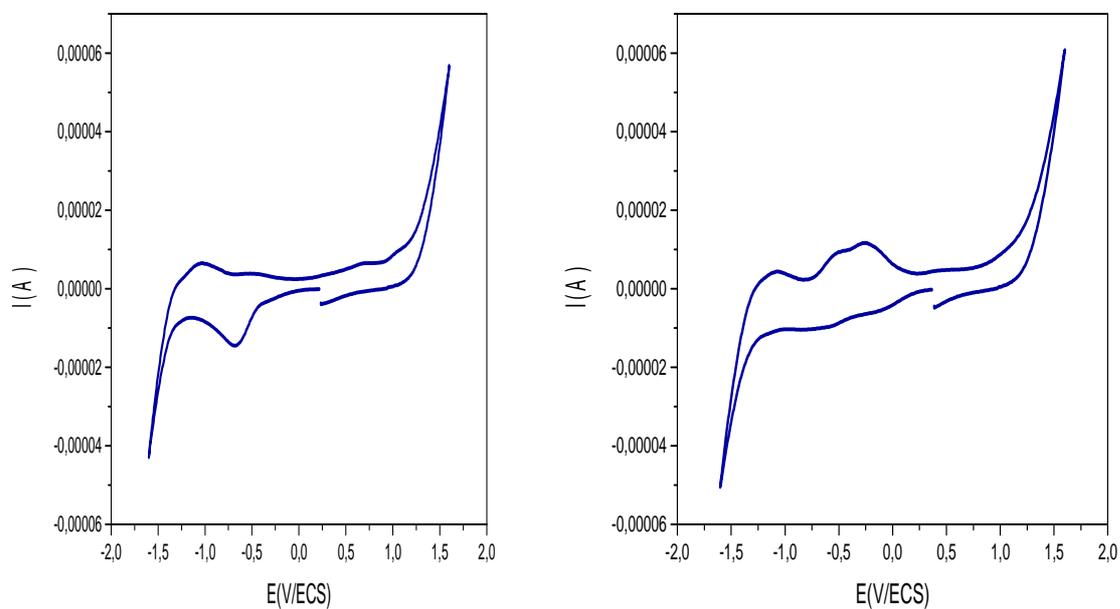
Annexe 23: Voltamogramme de la Méthionine. Electrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO_4 0,1M), $T = 25^\circ\text{C}$



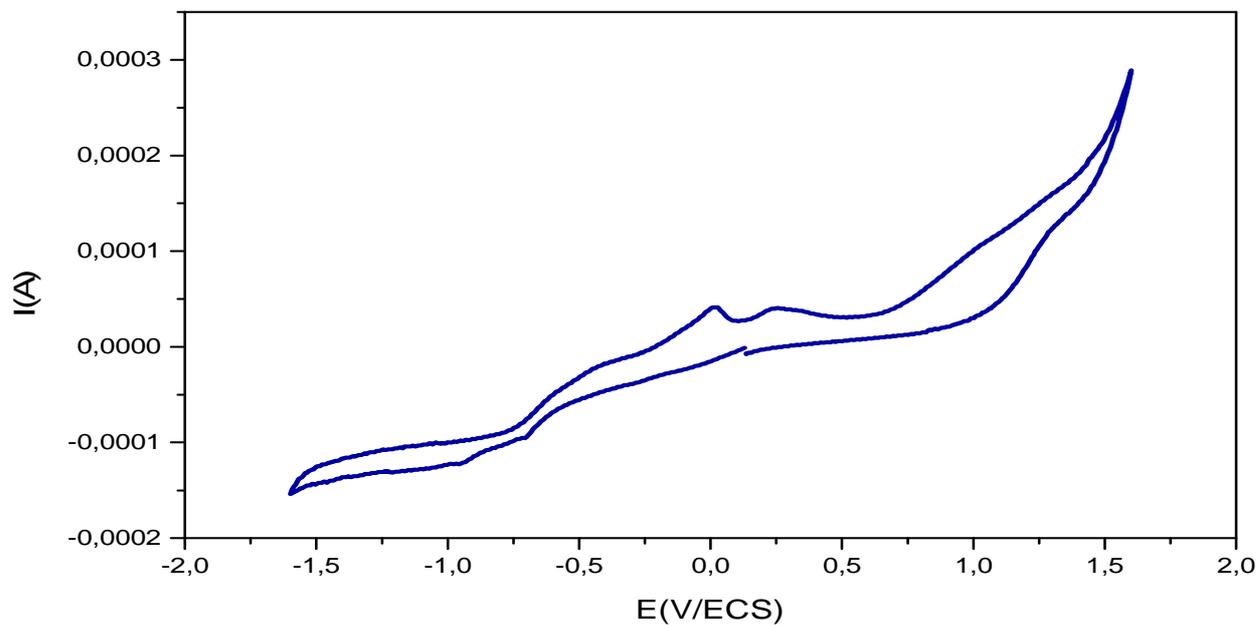
Annexe 24: Voltamogramme d'Alanine. Electrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO_4 0,1M), $T = 25^\circ\text{C}$



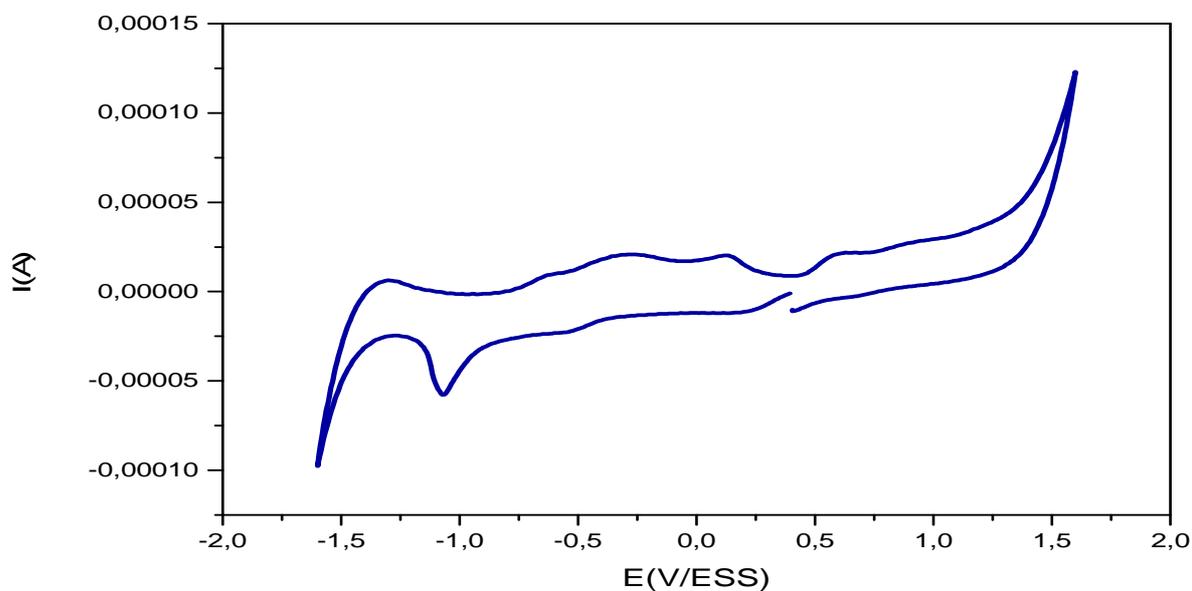
Annexe 25: Voltammogramme du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{OPD})\text{Br}_2]$. Electrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO_4 0,1M), $T = 25^\circ\text{C}$



Annexe 26: Voltammogramme du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Met})](\text{SCN})_2$. Electrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO_4 0,1M), $T = 25^\circ\text{C}$



Annexe 27: Voltammogramme du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Méth})(\text{SCN})_2]$. Electrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO_4 0,1M), $T = 25^\circ\text{C}$



Annexe 28: Voltammogramme du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Ala})](\text{I})_2$. Electrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO_4 0,1M), $T = 25^\circ\text{C}$

Résumé

Ce travail a fait l'objet d'une synthèse de complexes mixtes de Cu (II) et Ni (II) avec la diméthylglyoxime en tant que ligand principal, et de la morpholine, l'ortho-phénylènediamine et des acides aminés (méthionine, alanine) en tant que ligands secondaires. Les complexes ont été synthétisés à l'aide d'un dispositif de chauffage à reflux. Les complexes sont solubles que dans des solvants organiques. Les complexes obtenus sont des poudres de différentes couleurs très stables à l'air libre avec des températures de fusion supérieures à 230°C. Les complexes ainsi obtenus ont ensuite été caractérisés par des méthodes analytiques; telles que la spectroscopie IR et UV-visible, des mesures de conductivité, points de fusion, l'absorption atomique et la voltamétrie cyclique. Les spectres IR montrent que tous les ligands sont coordonnés à l'ion métallique de manière bidentate avec des sites donneurs NN de H₂dmg et OPD, et des sites donneurs NO de Morph, Ala et Met. Les données spectrales UV-visible suggèrent que tous les complexes sont de géométrie octaédrique sauf le complexe de Ni(II) à base de la méthionine qui est tétraédrique et le complexe de Cu(II) à la base de l'alanine qui est un plan-carré. Les données de conductance molaires révèlent que tous les complexes sont non électrolytes à part le complexe de Ni(II) à base de la méthionine et le complexe de Cu(II) à base de l'alanine qui sont électrolytes. Le pourcentage de métal a été déterminé par la spectroscopie d'absorption atomique. A la fin nous avons étudié leur comportement électrochimique en utilisant la voltamétrie cyclique qui a montré l'irréversibilité des complexes.

Mot clés: complexes de Cu (II), complexes de Ni (II), ligands, diméthylglyoxime, acides aminés, UV-Vis, IR, VC.

Abstract

This work is the subject of a synthesis of mixed complexes Cu (II) and Ni (II) with the dimethylglyoxime as main ligand and morpholine, ortho-phenylenediamine and amino acids (methionine, alanine) as secondary ligands. The complexes were synthesized using a refluxing device. The complexes are soluble in organic solvents. The complexes obtained are of different colors powders very stable in the open air with melting temperatures above 230°C. The complexes thus obtained were then characterized by analytical methods; such as IR and UV-visible, conductivity measurements, melting point, atomic absorption and cyclic voltammetry. IR spectra show that all ligands are coordinated to the metal ion so as bidentate manner NN with donor sites of H₂dmg and OPD, and NO donor sites of Morph, Ala and Meth. UV-visible spectral data suggest that all the complexes are octahedral geometry except the Ni (II) complex based on the methionine which is tetrahedral, and the Cu (II) complex at the base of alanine which is a plane -square. The molar conductance data reveal that all the complexes are non-electrolytes barring Ni (II) complex containing methionine and Cu (II) complex based on alanine which are electrolytes. The percentage of metal was determined by the atomic absorption spectroscopy. At the end we studied their electrochemical behavior using cyclic voltammetry of which showed the complex irreversibility.

Keywords: complex of Cu (II), complex of Ni (II), ligands, dimethylglyoxime, amino acids, UV-Vis, IR, VC.