

N° d'ordre :

*REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE*

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

*Faculté des Sciences
Département de Chimie*



Domaine : **Sciences de la Matière**

Filière : **Chimie**

Spécialité : **Chimie-Physique**

Mémoire de Master

Thème proposé par M^{me} KICHOU Noura

Synthèse, caractérisation de complexes de métaux de transition avec l'ortho-phénylènediamine et ses dérivés

Présenté par : ALLAM Hayat

AGHARMIOU Siham

*Soutenu le 11 octobre 2021
Devant le Jury composé de :*

M ^{me} DERRIDJ Fazia	Professeur	UMMTO	Présidente
M ^{me} KICHOU Noura	MC/A	UMMTO	Encadreur
M ^{me} BERRADJ Hadda	MC/B	UMMTO	Examinatrice

Session 2020 / 2021

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie physique et laboratoire de chimie des surfaces de la faculté des sciences de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou « UMMTO ».

*Tout d'abord, nous remercions notre bon **DIEU** qui nous a accordé la force, la patience et le courage pour mener ce travail à son terme.*

*Nous tenons à remercier notre aimable promotrice Madame **KICHOU Noura**, pour sa patience, ses conseils et sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'aide et le temps qu'elle nous a consacré.*

*Nous exprimons notre profonde gratitude à Madame **DERRIDJ Fazia**, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou qui nous a fait l'honneur de présider ce jury.*

*Nos sincères remerciements à Madame **BERRADJ Hadda**, Maitre de conférences classe B à l'**UMMTO** pour avoir mobilisé son temps et ses compétences pour examiner ce travail.*

*Nos remerciements vont aussi à Madame **MAMMERIE Sabah**, ingénieure du laboratoire chimie des surfaces pour son aide.*

*On n'oublie pas de remercier vivement M^{elle} **TAFERGUENNIT Manel**, Doctorante à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene à Alger pour son aide concernant la réalisation des tests catalytiques.*

Pour finir, nous tenons à exprimer nos remerciements infinis à nos familles, nos ami(e)s et à tous ceux qui ont participé de loin ou de près pour réaliser ce modeste travail.

Dédicace

Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et une immense joie que je dédie mon travail à :

- *Mon cher Papa **Mouloud** qui a toujours cru en moi et a mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour que je réussisse dans mes études.*
- *Ma chère Maman **Dahbia** que je ne cesse de remercier pour tout ce qu'elle m'a donné, elle a fait de moi la femme que je suis aujourd'hui. tu n'as pas cessé de m'encourager.*
- *A ma meilleure amie et binôme **Siham**, tu es plus qu'une amie.*
- *A mon petit prince **Lou**.*
- *A toute ma famille pour leurs soutiens tout au long de mon parcours universitaire spécialement **Samia** et **Zohra**.*
- *A tous mes amis et camarades.*

Hayat ALLAM

Dédicace

Je dédie ce travail :

- *A ma chère maman **Dahbia**, pour son soutien, son amour, ses sacrifices et ses encouragements, merci infiniment.*
- *A mon père **Abdenour**, pour son amour et sa confiance.*
- *A ma chère binôme **Hayat** qui m'a soutenue pendant des années, tu n'es pas seulement ma copine, mais bien aussi ma sœur que je n'ai pas, je t'adore.*
- *A mes frères, mes tantes et oncles sans exceptions.*
- *A mes cher(e)s amis et amies.*

Siham AGHARMIOU

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Structure de l'ortho-phénylènediamine.....	3
Figure I.2 : Structure de 4-méthyl-ortho-phénylènediamine	4
Figure I.3 : Structure de nitro-ortho-phénylènediamine	5
Figure I.4 : Les principales régions spécifiques aux liaisons chimiques sur un spectre IR	12
Figure I.5 : Allure générale du spectre d'un complexe.....	13
Figure I.6 : Transitions entre niveaux localisés	13
Figure I.7 : Mécanisme de transition de transfert de charge.....	14
Figure II.1 : Spectre IR du ligand OPD	23
Figure II.2 : Spectre IR du ligand MOPD.....	23
Figure II.3 : Spectre IR du ligand Nitro-OPD	24
Figure II.4 : Spectre IR du complexe $[\text{Co}(\text{OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$	24
Figure II.5 : Spectre IR du complexe $[\text{Co}(\text{MOPD})_2(\text{NO}_3)_2]$	25
Figure II.6 : Spectre IR du complexe $[\text{Co}(\text{Nitro-OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$	25
Figure II.7 : Spectre IR du complexe $[\text{Ni}(\text{OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$	26
Figure II.8 : Spectre IR du complexe $[\text{Ni}(\text{MOPD})_2(\text{NO}_3)_2]$	26
Figure II.9 : Spectre IR du complexe $[\text{Ni}(\text{Nitro-opd})_2(\text{NO}_3)_2]$	27
Figure II.10 : Spectre IR du complexe $[\text{Zn}(\text{OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$	27
Figure II.11 : Spectre IR du complexe $[\text{Zn}(\text{MOPD})_2(\text{NO}_3)_2]$	28
Figure II.12 : Spectre IR du complexe $[\text{Zn}(\text{Nitro-OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$	28
Figure II.13 : Spectre UV-Visible du ligand OPD	29
Figure II.14 : Spectre UV-Visible du ligand MOPD	30
Figure II.15 : Spectre UV-Visible du ligand Nitro-OPD.....	30
Figure II.16 : Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Co}(\text{OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$	31
Figure II.17 : Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Co}(\text{MOPD})_2(\text{NO}_3)_2]$	32

Figure II.18 : Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Ni}(\text{OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$	33
Figure II.19 : Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Ni}(\text{MOPD})_2(\text{NO}_3)_2]$	33
Figure II.20 : Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Ni}(\text{Nitro-OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$	34
Figure II.21 : Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Zn}(\text{MOPD})_2(\text{NO}_3)_2]$	35
Figure II.22 : Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Zn}(\text{Nitro-OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$	35
Figure II.23 : Structures chimiques des complexes synthétisés	40
Figure III.1 : (A) structure tridimensionnelle de la catalase, (B) groupement hémique de la catalase.....	41
Figure III.2 : Schéma d'un montage conçu pour l'étude catalytique.....	43
Figure III.3 : Effet de la masse du catalyseur $[\text{Co}(\text{OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$ sur la conversion de H_2O_2 à 37°C	45
Figure III.4 : Effet de la température sur le processus de conversion du peroxyde d'hydrogène en présence de 3mg du complexe $[\text{Co}(\text{OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$	46

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Propriétés physiques du cobalt	7
Tableau I.2 : Propriétés physiques du nickel	8
Tableau I.3 : Propriétés physiques zinc	9
Tableau II.1 : Réactifs utilisés lors de la synthèse.....	15
Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques des complexes.....	18
Tableau II.3 : Solubilité des complexes.....	19
Tableau II.4 : Données IR caractéristiques des ligands (cm^{-1})	20
Tableau II.5 : Données IR caractéristiques des complexes (cm^{-1}).....	22
Tableau II.6 : Données des spectres d'absorption électroniques des ligands	29
Tableau II.7 : Données des spectres d'absorption électroniques des complexes	36
Tableau II.8 : Masses des complexes avant et après calcination	38
Tableau II.9 : Teneur en métal des complexes et leurs masses molaires expérimentales	39
Tableau III.1 : Résultats des valeurs des pH prises avant et après l'étude catalytiques.....	44
Tableau III.2 : Résultats de l'étude de l'effet de la masse du catalyseur sur le processus de conversion à 37°C	47

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I : Rappels bibliographiques

I.1.Ligands	2
I.1.1. Les ligands chélatants	2
I.1.2.Ortho-phénylènediamine (OPD).....	3
I.1.2.1.Propriétés physiques	3
I.1.2.2. Propriétés chimiques.....	3
I.1.3.4-méthyl-ortho- phénylènediamines (MOPD).....	4
I.1.3.1.Propriétés physiques	4
I.1.3.2. Propriétés chimiques.....	4
I.1.4.4-nitro-Ortho-phénylènediamine (Nitro-OPD).....	4
I.1.4.1.Propriétés physiques	5
I.1.4.2.Propriétés chimiques.....	5
I.2.Complexes	5
I.3.Métaux de transition	6
I.3.1.Cobalt.....	6
I.3.1.1. Propriétés physiques	7
I.3.1.2. Propriétés chimiques.....	7
I.3.2.Nickel.....	7
I.3.2.1.Propriétés physiques	8
I.3.2.2. Propriétés chimiques.....	8
I.3.3.Zinc	8
I.3.3.1.Propriétés physiques	9
I.3.3.2.Propriétés chimiques.....	9
I.4.Techniques de Caractérisation	9

I.4.1. Point de fusion	9
I.4.2. Gravimétrie	10
I.4.3. Analyse conductimétrique	10
I.4.4. Méthodes spectroscopiques	11
I.4.4.1. Infrarouge (IR).....	11
I.4.4.2. Spectroscopie Ultra Violette (UV-visible)	12
I.4.4.2.1. Loi de BEER-LAMBERT	12
I.4.4.2.2. Spectres des complexes	13

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des complexes

II.1. Réactifs utilisés	15
II.2. Synthèse des complexes	16
II.2.1. Complexes à base de cobalt	16
II.2.2. Complexes à base de Nickel	16
II.2.3. Synthèse des complexes à base de Zinc	17
II.3. Propriétés et Caractérisation des complexes	17
II.3.1. Caractérisation par IR	19
II.3.2. Caractérisation par UV-Visible	29
II.3.3. Caractérisation des complexes par gravimétrie.....	37

Chapitre III : Application catalytique

III.1. Introduction	41
III.2. Partie expérimentale	42
III.3. Résultats et discussions	43
III.3.1. Détermination du processus probable de la conversion du peroxyde d'hydrogène	43
III.3.2. Calcul du rendement de la réaction de conversion de l'eau oxygénée.....	44
III.3.3. Effet de la masse du catalyseur sur le processus étudié	45
III.3.4. Effet de la température sur le processus étudié	46

II.4. Interprétation et mécanisme réactionnel	47
Conclusion générale	49

Références bibliographiques

Résumé

Introduction générale

Le père de la chimie de coordination moderne est *Alfred Werner (1866-1919)*. La contribution majeure de *Werner* à la chimie des complexes est venue d'un éclair d'inspiration quand il s'est aperçu que le nombre de groupements fixés à un atome (sa valence secondaire) n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation (sa valence primaire). Il a de plus fait l'hypothèse que, quelque soit l'élément, ses valences primaires et secondaires pouvaient varier indépendamment. Ces travaux lui ont valu le prix Nobel de chimie en 1913 [1].

La chimie de coordination est une branche de la chimie qui étudie les complexes, qui sont un assemblage polyatomique formé d'un atome central, généralement métallique, autour duquel des atomes, ions ou molécules sont liés par coordination ; ces derniers sont appelés ligands (ou coordinats).

Les complexes ont été énormément étudiés aussi bien dans le cadre de la recherche fondamentale que dans la recherche appliquée. L'intérêt de ces recherches est la compréhension et le contrôle de l'interaction ligand-métal. Cette interaction dépend de plusieurs paramètres dont les propriétés électroniques et stériques du ligand [2].

De nos jours la chimie de coordination des composés organiques à base des diamines aromatiques a pris un essor prodigieux ; elle a fait l'objet de nombreuses investigations grâce à l'intérêt croissant que présentent ces complexes en catalyse, en pharmacie et en biologie [3, 4], ces derniers sont employés surtout comme antidiabétiques [5], anti-tumoraux [6] et anti-infectieux [7, 8]. Ils possèdent aussi des applications dans le domaine de la chimiothérapie [9].

Dans cette optique, la réactivité de l'ortho-phénylènediamine et ses dérivés (methyl-ortho-phénylènediamine et nitro-ortho-phénylènediamine) sur quelques éléments de transition tels que le cobalt, le nickel et le zinc sera étudiée.

En plus d'une introduction et d'une conclusion, Ce manuscrit englobe deux aspects, dont le premier est basé principalement sur la complexation de l'ortho-phénylènediamine et ses dérivés par quelques métaux de transition, il porte également sur l'utilisation de quelques techniques expérimentales afin de caractériser et de valoriser ces complexes. Le second aspect est consacré à une évaluation de l'aptitude catalytique des complexes en tant que peroxoréductases dans la dismutation ou l'oxydation de l'eau oxygénée.

Chapitre I
Rappels Bibliographiques

Ce premier chapitre est consacré à quelques rappels de chimie de coordination qui pourront être utiles pour faciliter la compréhension de la suite de ce mémoire. Nous rapportons aussi, l'ensemble des méthodes d'analyse spectrales et physico-chimiques appliquées aux complexes synthétisés.

I.1. Ligands

Un ligand est un atome, ion ou une molécule associé à l'atome central dans un complexe. Les ligands peuvent être constitués d'un seul atome tels que les halogénures, des molécules neutres comme l'eau et l'ammoniac ou des molécules complexes neutres ou chargées (organiques ou inorganiques) et sont généralement des donneurs d'électrons, donc des bases.

Les ligands peuvent être classés de façon structurale, c'est-à-dire, par le nombre de liaisons formées avec l'atome central. Un ligand pour lequel un seul atome se lie est appelé *monodentate*. Lorsqu'un ligand se lie à deux atomes ou plus, il est considéré *bidentate*, *tridentate*,... et est en effet *multidentate*. Lorsque les ligands se lient entièrement à un atome, on nomme cette structure *chélate* [10].

I.1.1. Les ligands chélatants

La chélation (du grec *khêlê* « pince ») est un processus physico-chimique au cours duquel est formé un complexe, le chélate, entre un ligand, dit chélateur (ou chélatant), et un cation (ou atome) métallique dit chélaté.

Le chélate se distingue du simple « complexe » par le fait que le cation métallique est fixé au ligand chélateur par au moins deux liaisons de coordination, Le métal est ainsi pincé entre les fonctions chimiques du ligand. Le nombre de liaisons métal-ligand d'une molécule de ligand définit la « denticité » : on parle de coordinats ou ligands bidentés, tridentés, tétradentés...etc. Grâce à cet effet, les chélates sont des complexes plus stables que les complexes de ligands monodentés comportant les mêmes fonctions chimiques [11].

Parmi ces ligands chélatants on cite : l'ortho-phénylènediamine, 4-méthyl-ortho-phénylènediamine et 4- nitro- ortho-phénylènediamine. Pendant la complexation avec l'ion métallique central, ces derniers, avec leurs paires d'électrons libres des deux atomes d'azote des groupements amines constituent des excellents ligands bidentate et forment des complexes chélates [12].

Et comme cité précédemment, ils se distinguent essentiellement des autres catégories de complexes par leur grande stabilité (ionique) due à l'existence d'un (ou plusieurs) cycle(s) dans leur structure.

I.1.2. Ortho-phénylènediamine (OPD)

L'ortho-phénylènediamine, ou 1,2-diaminobenzène, est un composé chimique de formule $C_6H_4(NH_2)_2$. Il s'agit d'une diamine aromatique précurseur de nombreux composés organiques hétérocycliques. Ses isomères sont la phénylhydrazine, la méta-phénylènediamine et la para-phénylènediamine [13].

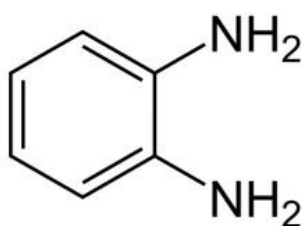


Figure I.1 : Structure de l'ortho-phénylènediamine

I.1.2.1. Propriétés physiques

Se présente sous forme d'une poudre brune. Il a une densité relative de 1,2698. Son point de fusion est de 103 °C à 104 °C. Il est légèrement soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau chaude, l'éthanol, l'éther, le chloroforme, le benzène et l'acétonitrile. Sa réaction avec l'acide inorganique peut conduire à la formation de sels hydrosolubles; sa solution aqueuse peut réagir avec du disulfure de carbone pour générer du 2-mercapto-benzimidazole; sous pression, il peut réagir avec la réaction du dioxyde de carbone pour générer de la benzimidazolone.

I.1.2.2. Propriétés chimiques

L'OPD a des propriétés chimiques actives, pouvant avoir une réaction de condensation avec des acides, des aldéhydes, des cétones et d'autres composés, généralement des composés hétérocycliques; il peut également avoir une réaction d'oxydation, de condensation, de substitution et de diazotation.

L'OPD est principalement utilisé dans la fabrication de fongicides (carbendazime, bénomyl, thiophanate-méthyle, thiabendazole), colorants réducteurs, colorants cationiques (polymère stabilisateur, composés hétérocycliques (benzimidazole et quinoxaline), matériaux photographiques, tensioactifs, antigel, anticorrosifs au cuivre [14].

I.1.3. 4-méthyl-ortho-phénylènediamines (MOPD)

4-méthyl-ortho-phénylènediamine, ou 1,2-Benzenediamine ou encore Toluene-3,4-diamine est un composé chimique de formule $C_7H_{10}N_2$. Il s'agit d'une diamine aromatique utilisée comme réactif chromogène dans la détermination spectrophotométrique du sélénium(IV) [15].

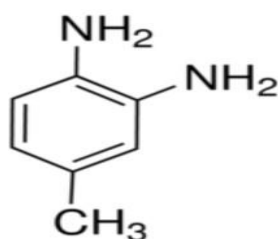


Figure I.2 : Structure de 4-méthyl-ortho-phénylènediamine

I.1.3.1. Propriétés physiques

Se présente sous forme d'une poudre brune, son point de fusion est de 97° C à 99°C, sa masse molaire est de 122,17 g/mol. Ce dernier présente une bonne solubilité dans l'eau chaude, l'éthanol, le chloroforme et l'acétonitrile, cependant il est très peu soluble dans l'eau froide.

I.1.3.2. Propriétés chimiques

4-méthyl-ortho-phénylènediamine peut se condenser avec de l'acide déhydroacétique et de l'aldéhyde salicylique, le composé de cette condensation peut être utilisé dans la synthèse d'une base de schiff tétradentée.

I.1.4. 4-nitro-ortho-phénylènediamine (Nitro-OPD)

4-nitro-ortho-phénylènediamine ou 4-nitrobenzene -1,2 diamines ou encore 1,2-Diamino - 4- nitrobenzene est un composé chimique de formule brute $C_6H_7N_3O_2$. Il s'agit d'une diamine aromatique utilisée comme colorant capillaire direct pour les produits

de coloration capillaire. Elle est également utilisée dans les formulations de teintures capillaires oxydantes avec et sans mélange avec un agent oxydant [16].

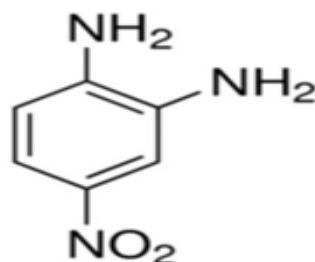


Figure I.3 : Structure de 4-nitro-ortho-phénylènediamine

I.1.4.1. Propriétés physiques

Le 4-nitro-ortho-phénylènediamine apparaît sous forme d'aiguilles rouges foncées ou sous forme d'une poudre rouge. Son point de fusion est de 199°C à 203°C, sa masse molaire est de 153,14 g/mol. Il est peu soluble dans l'eau chaude ; également dans l'éthanol et le chloroforme. Cependant il est très soluble dans l'acétonitrile.

I.1.4.2. Propriétés chimiques

4-nitro-ortho-phénylènediamine se décompose en brûlant, cela produit des fumées toxiques, notamment d'oxyde d'azote. Réagit avec les acides forts, les oxydants puissants et les réducteurs puissants.

I.2. Complexes

En chimie inorganique, un complexe est un édifice polyatomique constitué d'une ou de plusieurs entités indépendantes (ions ou molécules), en interaction. L'étude des complexes trouve plusieurs applications en catalyse, en chimie organométallique et en chimie bioinorganique. Un complexe est souvent constitué d'un cation métallique entouré de plusieurs ligands anioniques ou neutres qui délocalisent une partie de leur densité électronique [17].

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, il y'avait eu une transition énergétique dans le domaine du visible [18].

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Les complexes organisés autour d'un seul ion central. 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 **bimétalliques (binucléaire)**, **trimétalliques (trinucléaire)** [19].

I.3. Métaux de transition

Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'ils semblaient assumer la transition entre les éléments à caractères métalliques très prononcés et les non-métaux (anciennement métalloïdes). Dans le tableau de Mendeleïeff, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments.

Ils présentent une configuration électronique incomplète (partiellement remplie), leur structure électronique s'écrit : $(n-1) d^x ns^2$ avec $n \geq 4$ et $0 < x < 10$

La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une couche d'orbitale d incomplètement saturée en électrons. Les 5 orbitales d se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons. Ce caractère leur confère plusieurs propriétés dont l'existence de plusieurs degrés d'oxydation stables et la complexation de leurs ions avec des ligands comportant des doublets électroniques libres. Les métaux de transition sont des métaux relativement durs qui ont des températures de fusion (T_f) et d'ébullition (T_{eb}) élevées, conduisant la chaleur et l'électricité, ils peuvent former des ions avec une grande variété d'états d'oxydation [20].

Les métaux auxquels nous nous sommes intéressés dans ce travail sont le cobalt, le nickel et le zinc

I.3.1. Cobalt

Le cobalt (Co) métal ferromagnétique, d'un blanc grisâtre, qui fond à 1495 °C et qui ressemble beaucoup au fer et au nickel. Les qualités décoratives des composés de cobalt, qui donnent une teinte bleutée au verre et à la céramique, sont connues depuis 4000 ans.

Toutefois, ce n'est qu'au XX^e siècle que l'on a connu et commencé à exploiter les remarquables propriétés chimiques, biologiques et physiques du cobalt ; on s'en sert, en outre, pour fabriquer des aimants permanents et des superalliages réfractaires [21].

La plupart du cobalt sur terre est répandu dans les roches. On le trouve également dans le charbon et des sols, et aux concentrations de trace chez les animaux et les plantes. C'est un élément essentiel pour des plantes et des animaux (comme vitamine B12). Le cobalt 60 est utilisé comme source de rayon gamma dans le traitement du cancer [22].

I.3.1.1. Propriétés physiques

Tableau I.1 : Propriétés physiques du cobalt

Famille	Métaux de transition
Groupe, période, bloc	VIII _B ; IV ; d
Aspect	Métallique blanc argenté, reflet gris
Numéro atomique	27
Masse molaire (g/mol)	58,93
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
Point de fusion	1495 °C

I.3.1.2. Propriétés chimiques

Ce métal a quatre états d'oxydation (+I, +II, +III, +IV), ses états d'oxydation les plus fréquents sont +II et +III dans les conditions normales ; relativement peu réactif, ce dernier ne s'oxyde pas dans l'air sec ou humide à des températures ambiantes normales [23].

I.3.2. Nickel

Le nickel a été utilisé pendant des siècles avant sa découverte réelle, il se fut isolé en 1751 par le chimiste suédois Axel Fredrik Cronstedt, son extraction industrielle a commencée au XIX^e siècle.

Le nickel est un élément présent dans tous les sols et il occupe le 24^e rang parmi les métaux les plus abondants de la croûte terrestre. C'est un élément métallique de numéro

atomique 28, il est d'un blanc grisâtre, dur. Il possède des propriétés recherchées, dont la résistance à la corrosion dans des milieux acides et basiques, une haute résistance à diverses températures et une belle apparence. C'est en tant que agent d'alliage que le nickel est plus utilisé aujourd'hui dont le plus important est l'acier inoxydable [24].

I.3.2.1. Propriétés physiques

Tableau I.2 : Propriétés physiques du nickel

Famille	Métaux de transition
Groupe, période, bloc	VIII _B ; IV ; d
Aspect	Métallique blanc-argenté
Numéro atomique	28
Masse molaire (g/mol)	58,69
Configuration électronique	[Ar] 4S ² 3d ⁸
Point de fusion	1455 °C

I.3.2.2. Propriétés chimiques

Ce métal a cinq états d'oxydation Ni (-I, 0, +II, +III, IV), son état d'oxydation le plus fréquent est le Ni +II dans les conditions normales.

L'acide sulfurique concentré attaque difficilement le nickel à chaud, tandis que l'acide azotique ordinaire l'attaque facilement à froid avec dégagement de vapeurs nitreuse.

I.3.3. Zinc

Le zinc est un élément de transition de numéro atomique $Z = 30$, il appartient au groupe II_B de la classification périodique des éléments.

Des siècles avant d'être découvert sous sa forme pure, le zinc était connu à l'état d'alliage avec le cuivre pour former le laiton principalement. Il était également utilisé dans les soins des douleurs oculaires, décrit depuis le XVI^{ème} siècle, sauf que la connaissance moderne du zinc est attribuée au chimiste allemand : Andréas Marggraf qui a pu l'isoler en 1746.

Dans l'organisme, le zinc fait effectivement partie de la catégorie des oligo-éléments ou éléments traces métalliques. Après le fer, le zinc est l'oligo-élément le plus abondant dans l'organisme [25].

I.3.3.1. Propriétés physiques

Tableau I.3 : Propriétés physiques du zinc

Famille	Métal de transition
Groupe, période, bloc	II _B ; IV ; d
Aspect	Métal Gris bleuté
Numéro atomique	30
Masse molaire (g/mol)	65,39
Configuration électronique	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰
Point de fusion	419,527°C

I.3.3.2. Propriétés chimiques

Un métal réducteur amphotère. Assez électropositif, il est facilement attaqué par les acides, avec production d'hydrogène pour les acides non oxydants. A l'air humide, il se couvre d'une couche protectrice d'hydrocarbonate.

I.4. Techniques de Caractérisation

Nous ne traiterons que les techniques utilisées au cours de notre travail, car il faut savoir que d'autres techniques plus pointues sont requises pour décrire le plus fidèlement possible un complexe, notamment l'analyse élémentaire, les mesures magnétiques et la RPE.

Nous détaillerons dans ce qui suit, le principe et le but de l'emploi de quelques techniques.

I.4.1. Point de fusion

Le point de fusion (ou Température de fusion) d'un complexe représente la température à une pression donnée à laquelle un élément pur ou un composé chimique fond, c'est-à-dire passe de l'état solide à l'état liquide. Il s'agit d'une propriété caractéristique de la matière, peut être utilisé également pour définir une substance.

Les points de fusion des composés synthétisés ont été évalués à l'aide d'un appareil du type Melting point SMP30.

I.4.2. Gravimétrie

Cette méthode permet de doser l'élément métallique présent dans les complexes. Ces derniers, sont calcinés au four, dans un creuset en platine, sous forme d'oxyde. Le four utilisé est un four à moufle.

Les calcinations sont réalisées à des températures élevées s'étalant de 600 à 900°C, température de formation des oxydes. Les masses des résidus de calcination permettent de déduire la teneur en métal des composés en question.

I.4.3. Analyse conductimétrique

Les mesures de la conductivité nous renseignent sur la nature électrolytique des complexes.

La valeur de la conductivité molaire est déterminée après étalonnage du conductimètre par la relation :

$$\Lambda_M = \sigma / C_M$$

Λ_M : conductivité équivalente molaire

σ : conductivité spécifique, mesure affichée sur le conductimètre.

C_M : concentration molaire

Les mesures, réalisées à température ambiante, sont effectuées sur un appareil Tacussel type CD 810, préalablement étalonné par une solution de KCl (10^{-2} M) et muni d'une électrode de mesure Tacussel type CM 0.5/55/6, de constante égale à 0.9.

Les mesures ont été prises pour des solutions de concentration égale à 10^{-3} M dans le diméthyle sulfoxyde (DMSO) où les complexes sont solubles.

I.4.4. Méthodes spectroscopiques

La spectroscopie est l'étude des interactions d'un rayonnement électromagnétique avec la lumière. Des quantum d'énergies apportées par les ondes électromagnétiques frappent l'échantillon et sont absorbés. La quantité d'énergie absorbée dépend de la longueur d'onde du faisceau incident puisque suivant la valeur de la fréquence ν de la radiation électromagnétique, différentes transitions peuvent se produire entre les divers états d'énergie propre aux molécules de l'échantillon. Si l'on représente l'énergie absorbée en fonction de la fréquence ν on trouve en général une série de raies ou de bande d'absorption dont la position, l'intensité, la largeur et la forme vont se révéler précieuse pour le chimiste, c'est ce que l'on appelle un spectre. La spectroscopie fournit des informations sur l'identité, la structure et les niveaux énergétiques des atomes et des molécules du fait de l'interaction des rayonnements électromagnétiques avec la matière.

I.4.4.1. Infrarouge (IR)

L'infrarouge est le domaine classique des molécules organiques donnant des informations sur les groupements fonctionnels présent dans une molécule. Les modes de vibration d'un groupement chimique dépendent fortement du reste de la molécule, chaque molécule produit un spectre d'adsorption qui lui est caractéristique [26].

Le domaine infrarouge comporte trois zones : le proche IR ($12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), le moyen IR ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) et enfin, le lointain IR ($400 - 10 \text{ cm}^{-1}$).

Les régions du proche et du lointain IR ont suscité un certain intérêt et ont été utilisées dans plusieurs études. Cependant, le moyen IR reste le plus utilisé pour l'étude de la composition moléculaire d'un échantillon [27].

En pratique, un spectre infrarouge est souvent représenté comme la transmittance (T%) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}). Chaque bande est caractérisée par sa valeur de ν au maximum d'absorption; on précise également son intensité relative (F : forte, m : moyenne, f : faible...). La figure I.4 représente l'allure d'un spectre IR et l'attribution des absorptions aux différents groupes chimiques.

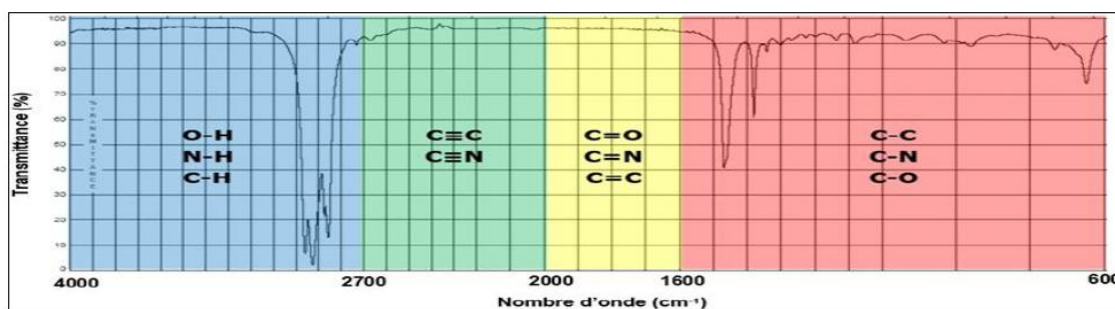


Figure I.4 : Les principales régions spécifiques aux liaisons chimiques sur un spectre IR

Dans ce travail, les spectres IR des complexes et des ligands ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre IR Affinity-1S fourier transform Infrared spectrophotometer modèle SHIMADZU dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} .

I.4.4.2. Spectroscopie Ultra Violet-Visible (UV-Visible)

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.

La région UV du spectre s'étend de 10 à 400 nm, mais l'appareil usuel ne permet le tracé des spectres que pour des longueurs d'ondes supérieures à 190 nm [28].

I.4.4.2. 1. Loi de BEER-LAMBERT

A une longueur d'onde spécifique pour une substance donnée, il y a un rapport entre l'absorbance A , le nombre de molécules (la concentration) C , la longueur du chemin traversé l appelé aussi le trajet optique (l'épaisseur de l'échantillon) exprimée en cm, et une constante appelée le coefficient d'extinction spécifique qui indique l'intensité de l'absorption.

Ce dernier dépend de la manière dont est exprimée la concentration. Si la concentration est exprimée en g/l, ϵ est appelé coefficient d'extinction spécifique. Si la concentration est exprimée en mol/l, ϵ est appelé coefficient d'extinction molaire (l'absorptivité molaire).

La loi de Beer-Lambert est définie par l'équation suivante :

$$\text{Log}(I_0/I) = \epsilon.l.c$$

Cette loi exprime le fait que la diminution de l'intensité lumineuse est proportionnelle au nombre de particules qui s'absorbent.

I.4.4.2.2. Spectres des complexes

En général, les transitions électroniques dans un complexe (Figure. I.5) renfermant un ligand organique insaturé peuvent être classées comme suit :

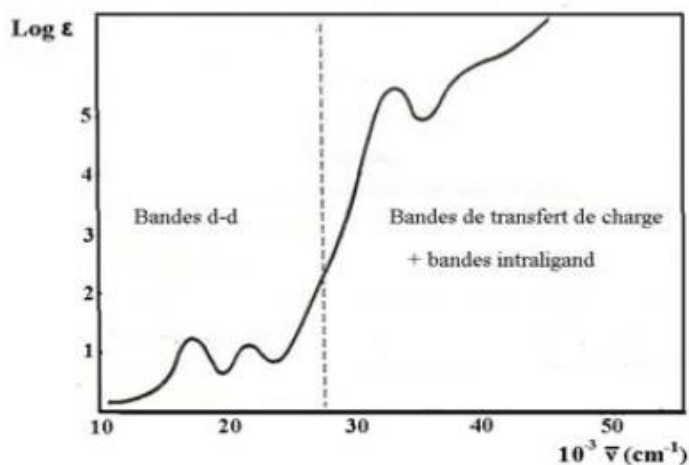


Figure I.5 : Allure générale du spectre d'un complexe

1 - Transitions entre niveaux localisés essentiellement sur les ligands. Ce sont des transitions $n \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \pi^*$. Les bandes correspondantes aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ sont relativement intenses.

Elles sont généralement localisées dans l'UV.

La figure I.6 illustre ceci pour des orbitales de type s, p et n :

L'absorption d'un photon dans le domaine UV-Visible peut souvent être attribuée à des électrons appartenant à de petits groupes d'atomes appelés chromophores (C=C, C=O, C=N,..)

La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu.

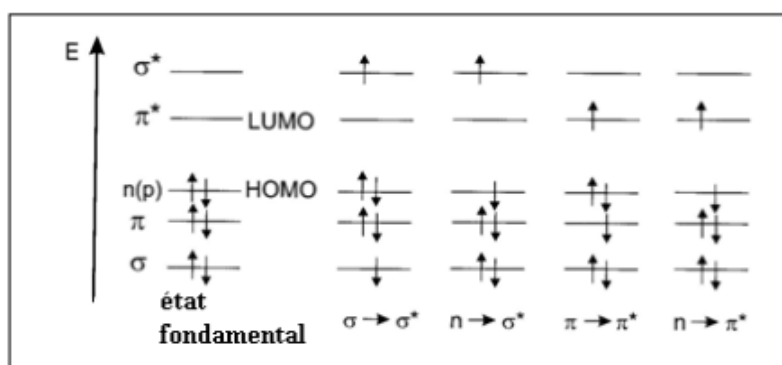


Figure I.6 : Transitions entre niveaux localisés

2 - Transitions avec un transfert électronique du métal vers les ligands ($M \rightarrow L$) ou inversement ($L \rightarrow M$). Les bandes correspondantes sont souvent fortes et sont localisées dans l'UV ou le visible. Un composé transparent dans un domaine spectral peut devenir absorbant s'il est mis en présence d'une espèce avec laquelle il interagit par un mécanisme du type donneur-accepteur (D-A). Ce phénomène est lié au passage d'un électron appartenant à une orbitale liante du donneur (le partenaire nucléophile) vers une orbitale vacante de l'accepteur (l'électrophile), d'un niveau d'énergie proche. La transition est appelée transition de transfert de charge dont le mécanisme est illustré ci-dessous.

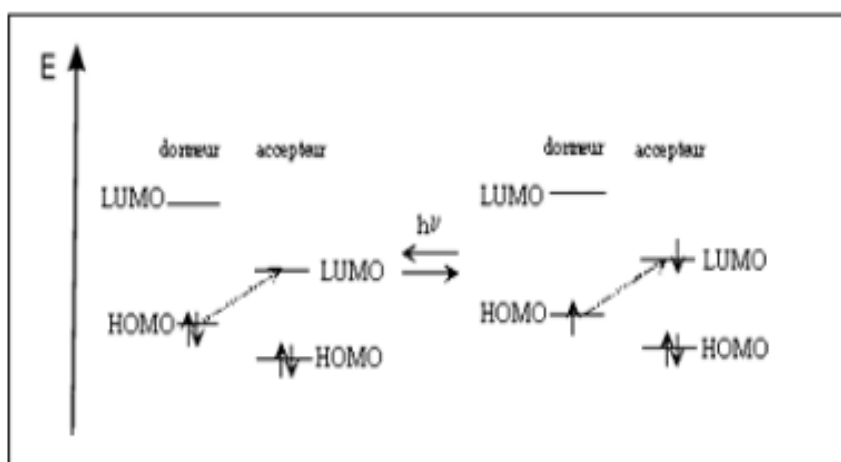


Figure I.7 : Mécanisme de transition de transfert de charge.

La position de la bande d'absorption correspondante est fonction du potentiel d'ionisation du donneur.

3 - Transitions entre niveaux localisés essentiellement sur le métal (orbitales d). Elles sont appelées transitions d-d et donnent souvent lieu à des bandes de faible intensité. Elles se situent dans le visible ou le proche-IR ($12000-28000 \text{ cm}^{-1}$).

Dans ce travail, les analyses sont effectuées dans l'appareil UV/Visible de type Thermo Scientific Evaluation 220 UV/Visible spectrophotomètre. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par un balayage entre 400 et 800 nm pour le visible et entre 200 et 400 nm pour l'ultraviolet. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation des complexes

Ce chapitre est conçu pour la présentation des différents procédés utilisés lors de la synthèse des complexes de cobalt(II), le nickel(II), ainsi que le zinc(II) avec l'orthophénylènediamine (OPD), 4-méthyl-ortho-phénylènediamine (MOPD) et 4-nitro-ortho-phénylènediamine (Nitro-OPD) comme ligands. L'identification de ces derniers par quelques techniques d'analyse sera détaillée.

II.1. Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Réactifs utilisés lors de la synthèse.

Produit	Formule	forme	Couleur	Masse molaire (g/mol)
Nitrate de cobalt hexahydraté	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	cristaux	Rouge brun	291,03
Nitrate de zinc hexahydraté	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	cristaux	blanc	297,49
Nitrate de nickel hexahydraté	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	cristaux	vert	290,79
OPD	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$	poudre	marron	108,14
MOPD	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$	poudre	Marron claire	122,17
Nitro-OPD	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2\text{NO}_2$	poudre	rouge	153,14

II.2. Synthèse des complexes :

II.2.1. Complexes à base de cobalt :

- **Complexe $[\text{Co}(\text{OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$ et Complexe $[\text{Co}(\text{OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$**

Dans un bécher, 0,15 g (0,5 mmol) de nitrate de cobalt hexahydraté, 0,11 g (1 mmol) d'ortho-phénylènediamine ou 4-méthyl-ortho-phénylènediamine et 20 ml d'éthanol ont été introduites. Le mélange est placé sous agitation à chaud (50° C environ). Aucun précipité n'a été formé, Quelques gouttes de NaOH (2M) ont été ajoutées jusqu'à pH = 10. Une poudre noire a été récupérée après 30 minutes d'agitation.

- **Complexe $[\text{Co}(\text{Nitro-OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$**

Ce complexe est préparé selon la procédure suivante : 0,15 g (0,5 mmol) de nitrate de cobalt hexahydraté, mélangé à 0,15 g (1mmol) de 4-nitro-ortho-phénylènediamine, 20 ml d'acétonitrile ont été versé à ce mélange, ce dernier est porté sous agitation à froid. Aucun précipité n'a été formé, quelques gouttes de HCl concentré ont été ajoutées jusqu'à pH= 1,5. Après 30 minutes d'agitation un précipité orange clair apparaît instantanément, ce dernier à été filtré, purifié par lavage avec le même solvant de la réaction puis séché à l'air libre.

II.2.2. Complexes à base de nickel

- **Complexe $[\text{Ni}(\text{OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$ et complexe $[\text{Ni}(\text{MOPD})_2(\text{NO}_3)_2]$**

Dans un bécher, 0,15g (0,5mmol) de nitrate de nickel hexahydraté, 0,11g (1mmol) d'ortho-phénylènediamine ou 4-méthyl-ortho-phénylènediamine et 20ml d'éthanol ont été introduites. Le mélange est porté sous agitation à froid.

Pour le complexe à base de 4-méthyl-ortho-phénylènediamine, un précipité violet clair à été formé après 30 minutes d'agitation, par contre avec celui de l'ortho-phénylènediamine aucun produit n'a été remarqué, pour cela quelques gouttes de NaOH (2M) sont ajoutées jusqu'à pH=10. Après la même durée d'agitation un précipité de couleur violet est formé. Ces deux derniers produits ont été filtrés, purifiés avec lavage par l'éthanol et enfin séchés à l'air libre.

- **Complexe $[\text{Ni}(\text{Nitro-OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$**

Dans un bécher, un mélange de nitrate de nickel hexahydraté 0,15g (0,5 mmol) et 4-nitro-ortho-phénylènediamine 0,15g (1 mmol) est introduit, dissout dans 20 ml d'acétonitrile.

Ce dernier est porté sous agitation à froid. Aucun précipité n'a été formé, quelques gouttes de HCl concentré sont ajoutées jusqu'à pH=1,5. Après 20 minutes d'agitation, un précipité beige apparaît instantanément, ce dernier a été isolé par filtration, purifié par lavage avec l'acétonitrile et enfin séché à l'air libre.

II.2.3. Synthèse des complexes à base de zinc

- **Complexes $[\text{Zn}(\text{OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$ et $[\text{Zn}(\text{MOPD})_2(\text{NO}_3)_2]$**

Ces complexes ont été préparés dans un bécher sous agitation à froid, en introduisant 0,15 g (0,5 mmol) de nitrate de zinc hexahydraté, 0,11 g (1 mmol) d'ortho-phénylènediamine ou 4-méthyl-ortho-phénylènediamine et 20 ml d'éthanol. Après 20 minutes d'agitation un précipité blanc cassé a été formé, ce dernier a été récupéré par filtration, lavé avec de l'éthanol puis séché à l'air libre.

- **Complexe $[\text{Zn}(\text{Nitro-OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$**

Ce complexe est obtenu par addition de 0,15g (0,5 mmol) de nitrate de zinc hexahydraté dissout dans 5 ml d'eau à 0,15g (1mmol) de 4-nitro-ortho-phénylènediamine dissout auparavant dans 15 ml d'acétonitrile. Le mélange est laissé sous agitation à froid, aucun précipité n'a été observé. Pour cela quelques gouttes de NaOH (2M) ont été ajoutées jusqu'à pH= 10. Après 30 minutes d'agitation un précipité de couleur orange a été formé, il est récupéré par filtration, purifié par lavage avec de l'eau puis de l'acétonitrile et séché à l'air libre.

II.3. Propriétés et Caractérisation des complexes

Nous récapitulons dans le tableau II.2 certaines des propriétés physico-chimiques des complexes isolés par voie classique.

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques des complexes

	Complexe	Pf (°C)	R (%)	Couleur	Λ_m ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)
1	[Co(OPD) ₂ (NO ₃) ₂]	>300	88	Noir	28
2	[Co(MOPD) ₂ (NO ₃) ₂]	>300	85	Noir	25
3	[Co(Nitro-OPD) ₂ (NO ₃) ₂]	>300	25	Orange clair	18
4	[Ni(OPD) ₂ (NO ₃) ₂]	>300	92	violet	23
5	[Ni(MOPD) ₂ (NO ₃) ₂]	275	52	Violet clair	16
6	[Ni(Nitro-OPD) ₂ (NO ₃) ₂]	244	66	Beige	14,5
7	[Zn(OPD) ₂ (NO ₃) ₂]	>300	30	Blanc cassé	25
8	[Zn(MOPD) ₂ (NO ₃) ₂]	261	48	Blanc cassé	25
9	[Zn(Nitro-OPD) ₂ (NO ₃) ₂]	>300	25	Orange	15,5

Pf : point de fusion en °C. Λ_m : conductivité dans le DMSO

Les faibles valeurs de la conductivité molaire indiquent la nature non électrolytique de nos complexes [29].

Tableau II.3 : Solubilité des complexes

composé \ solvant	Ethanol	méthanol	DMSO	DMF	Acetonitrile	Chloroforme	L'eau
[Co(OPD) ₂ (NO ₃) ₂]	I	I	S	S	I	I	I
[Co(MOPD) ₂ (NO ₃) ₂]			S	S			
[Co(Nitro-OPD) ₂ (NO ₃) ₂]			S	P.S			
[Ni(OPD) ₂ (NO ₃) ₂]			S	S			
[Ni(MOPD) ₂ (NO ₃) ₂]			T.S	T.S			
[Ni(Nitro-OPD) ₂ (NO ₃) ₂]			T.S	T.S			
[Zn(OPD) ₂ (NO ₃) ₂]			S	S			
[Zn(MOPD) ₂ (NO ₃) ₂]			T.S	T.S			
[Zn(Nitro-OPD) ₂ (NO ₃) ₂]			T.S	T.S			

I : insoluble, P.S : peu soluble, S : soluble, T.S : très soluble.

Les complexes synthétisés sont solides, stables à l'air et à température ambiante. Ces derniers sont insolubles dans l'eau, l'éthanol et le méthanol tandis qu'ils présentent une bonne solubilité dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le diméthylformamide (DMF).

Les complexes isolés à l'état solide ont été caractérisés par des études spectrales telles que spectroscopie IR et spectroscopie UV-Visible.

II.3.1. Caractérisation par IR

La comparaison du spectre IR du ligand avec celui du composé obtenu nous permet de savoir s'il y'a complexation ou non. En effet, la complexation engendre des modifications remarquables dans le spectre infrarouge du ligand. Ces modifications se manifestent par :

- Déplacement de certaines bandes.
- Apparition de nouvelles bandes.
- Disparition de certaines bandes.
- Multiplication de certaines bandes

Les spectres des complexes 1, 3, 5 et 8 (figures II.4, II.6, II.8, II.11) sont pris comme spectres typiques.

Les bandes d'absorption les plus pertinentes dans les spectres des ligands libres (molécule de comparaison), sont répertoriées dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Données IR caractéristiques des ligands (cm^{-1})

Ligand		$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C-NH}_2)$	$\nu(\text{C=C})_{\text{arom}}$	$\nu(=\text{C-H})_{\text{arom}}$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{NO}_2)$
1	Ortho-phénylènediamine	3380,3300 3190	1630	1265	1450	3100	--	--
2	4-méthyl-ortho-phénylènediamine	3400,3300	1500	1240	1620	3020	1350	--
3	4-nitro-ortho-phénylènediamine	3400,3360	1510	1200	1600	3050	--	1400 1650

Les spectres des ligands montrent deux bandes d'absorption chacun, à 3380 et 3190 cm^{-1} pour l'OPD, 3400 et 3300 cm^{-1} pour MOPD ainsi que 3400 et 3360 pour Nitro-OPD attribués aux vibrations d'élongation du groupement NH_2 .

La présence et le décalage de ces bandes vers des nombres d'ondes plus faibles dans les spectres des complexes 1 et 5 ainsi que 8 (3350 et 3180/ 3319 et 3280/ 3330 et 3260 respectivement), indiquent l'existence et la coordination du ligand avec le métal par l'azote des deux groupements NH_2 de chaque ligand [30,31].

Comme aussi, le déplacement des autres bandes éminentes qui caractérisent ces trois ligands ($\nu(\text{C-NH}_2)$, $\delta(\text{C=C})_{\text{arom}}$) dans les spectres IR des complexes confirme la conclusion précédente [32].

Tout ce qui a été dit précédemment, peut être renforcé par l'apparition de nouvelles bandes dans la région 495-400 cm^{-1} correspondant à la liaison métal- azote (M-N) [33-35].

Le spectre du complexe 3 qui est un complexe à base de Nitro-OPD, montre deux bandes d'absorption à 1650 et 1400 cm^{-1} , ces bandes existent aux mêmes fréquences dans le ligand libre (4-Nitro-OPD), ce qui indique que le groupement Nitro n'est pas impliqué dans la coordination métal-ligand [36].

Cependant, les bandes à 3400 et 3360 cm^{-1} dans le spectre de Nitro-OPD libre dues aux vibrations du groupement NH_2 sont déplacées vers des valeurs de nombre d'onde plus faibles à 3390 et 3340 cm^{-1} , ainsi que toutes les autres bandes caractéristiques du ligand libre telle que ($\nu(\text{C-N})$), ce qui indique que la coordination est assurée par les deux groupements NH_2 du ligand [30, 31]. L'apparition de nouvelles bandes dans la région 495-400 cm^{-1} dues aux liaisons métal-azote confirme la supposition précédente [33-35].

Des bandes d'absorption nitrates sont aussi apparues dans les spectres des complexes, tel que dans le complexe 1 nous avons l'apparition de 3 bandes à 1400 et 1300 ainsi que 1050 cm^{-1} c'est dernières sont assignées à la coordination de l'ion NO_3^- au centre métallique Ni(II) [37-41].

Le tableau II.5 englobe les vibrations caractéristiques des neuf complexes.

Tableau II.5 : Données IR caractéristiques des complexes (cm⁻¹)

Complexe	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$ $\nu_s(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C-NH}_2)$	$\nu(\text{C=C})$ arom	$\delta(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{NO}_2)$	Anion X (NO_3^-)	$\nu(\text{M-N})$
1	3350 3180	1610	1250	1460	--	--	1400 1300 1050	490 450 410
2	3350 3200	1540	1245	1630	1360	--	1360 1300 1030	480 450
3	3390 3340 3260	1500	1200	1610	--	1650 1400	1400 1320	490 400
4	3390 3317 3200	1650	1240	1480	--	--	1330 1080	495 470 400
5	3319 3280	1520	1250	1610	1360	--	1400 1040	480 440 410
6	3450 3200 3100	1490	1200	1645	--	1490	1400 1300 1100	490 450
7	3310 3250	1620	1240	1490	--	--	1400 1310 1050	480 450 405
8	3330 3260	1490	1250	1600	1350	--	1400 1350	490 480 415
9	3430 3250	1550	1100	1610	--	1405 1650	1405 1330 1050	490 430 405

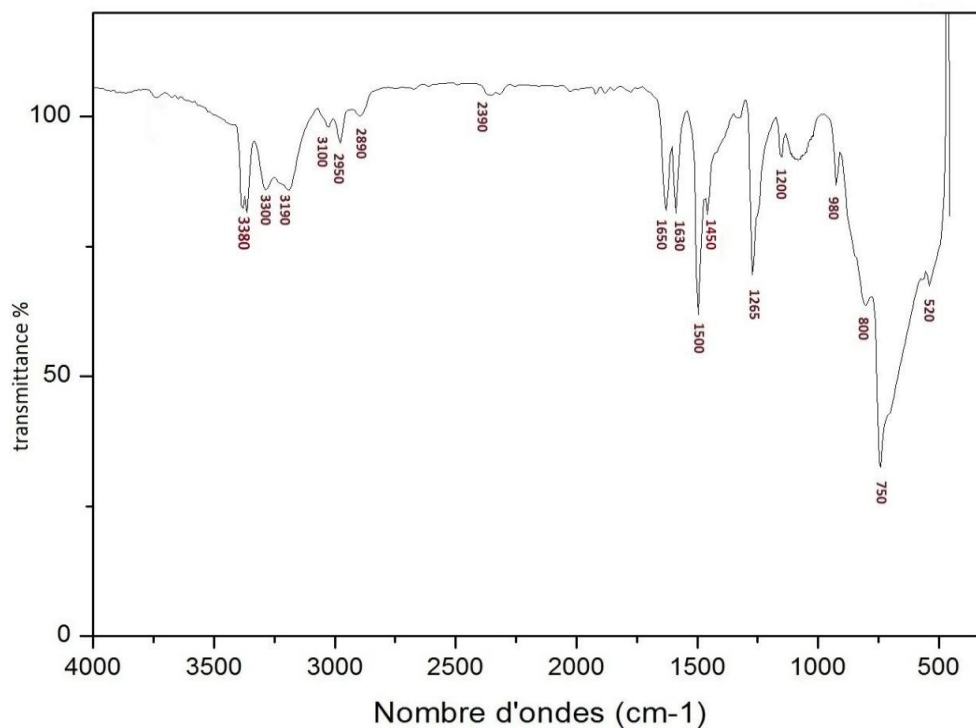


Figure II.1 : Spectre IR du ligand OPD

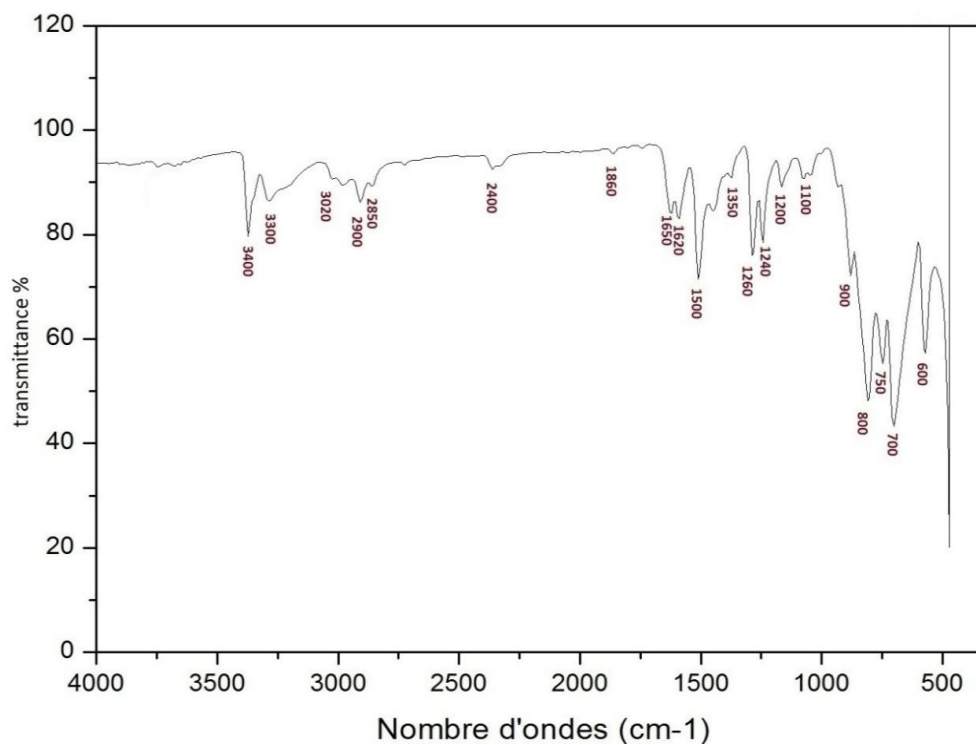


Figure II.2: Spectre IR du ligand MOPD.

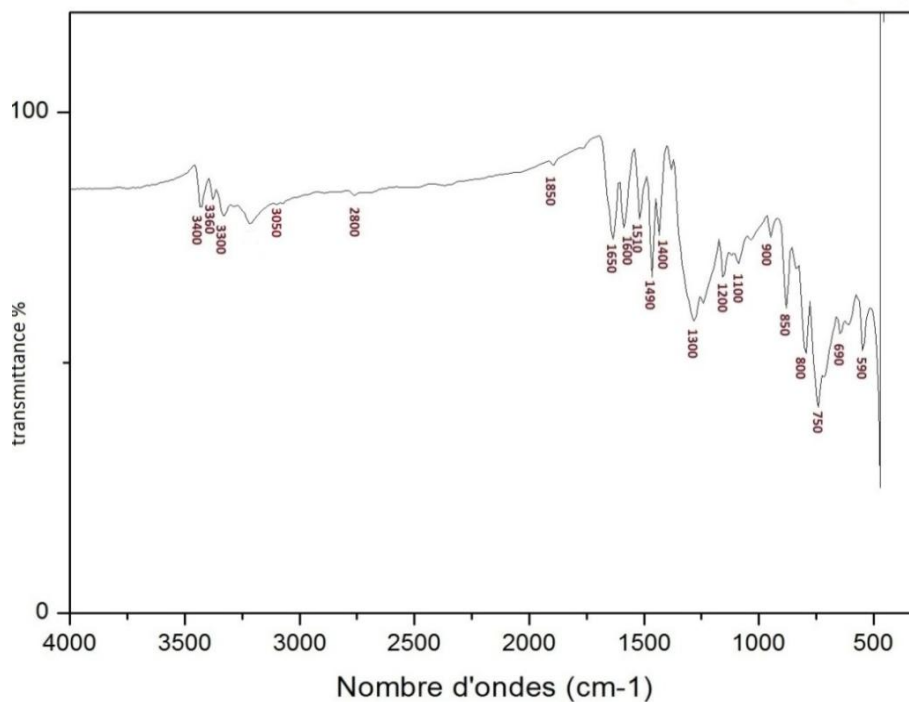


Figure II.3: Spectre IR du ligand Nitro-OPD

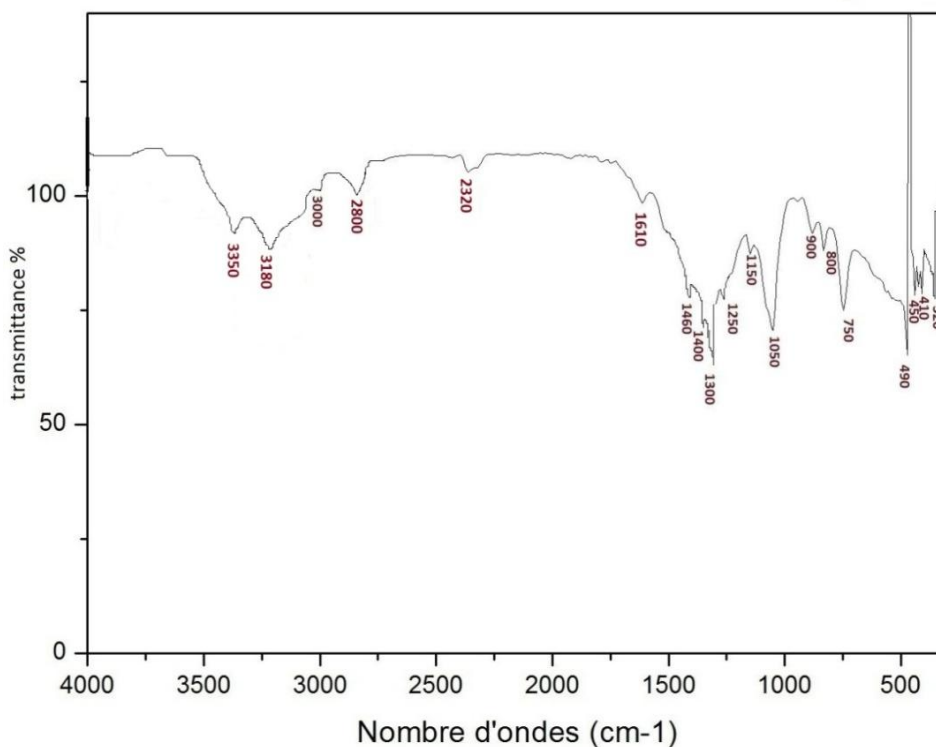


Figure II.4 : Spectre IR du complexe [Co(OPD)₂(NO₃)₂]

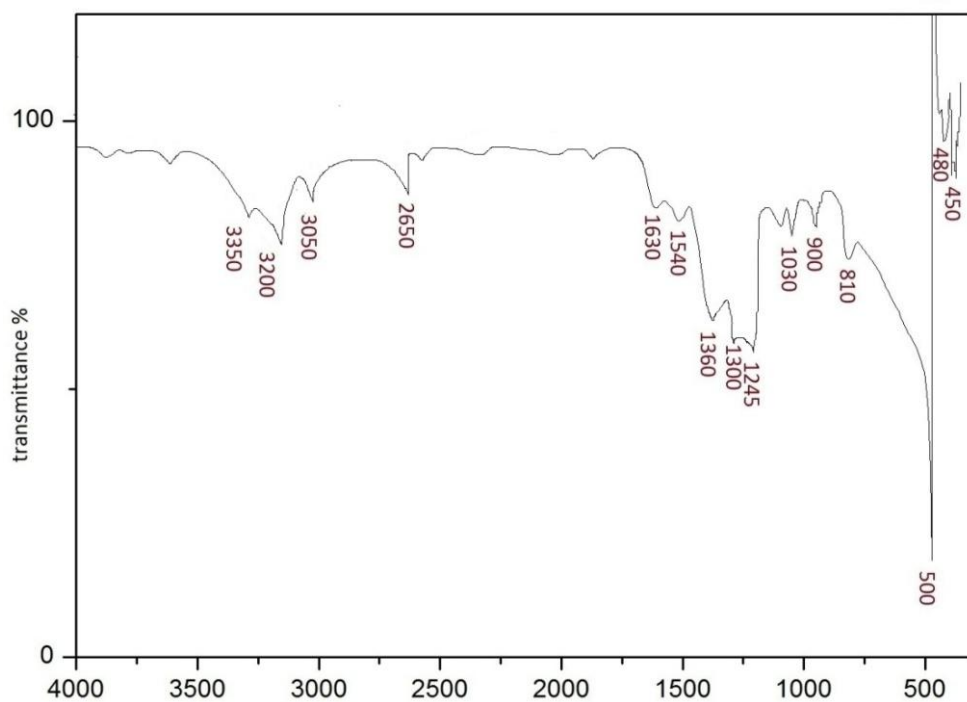


Figure II.5 : Spectre IR du complexe $[Co(MOPD)_2(NO_3)_2]$

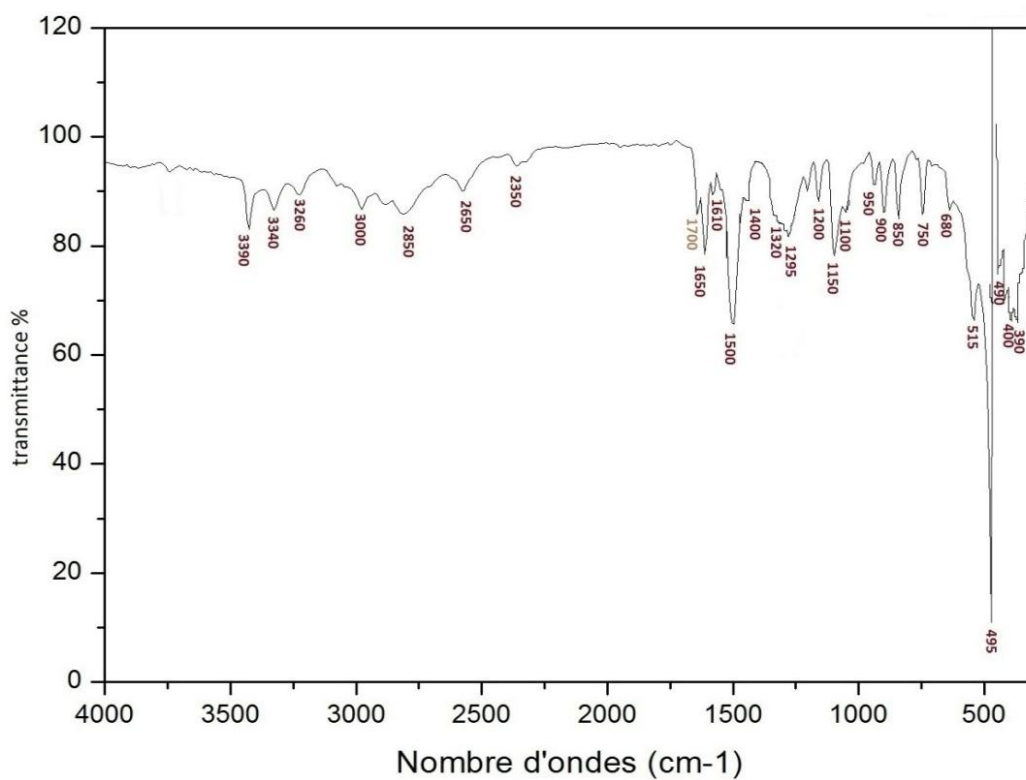


Figure II.6 : Spectre IR du complexe $[Co(Nitro-OPD)_2(NO_3)_2]$

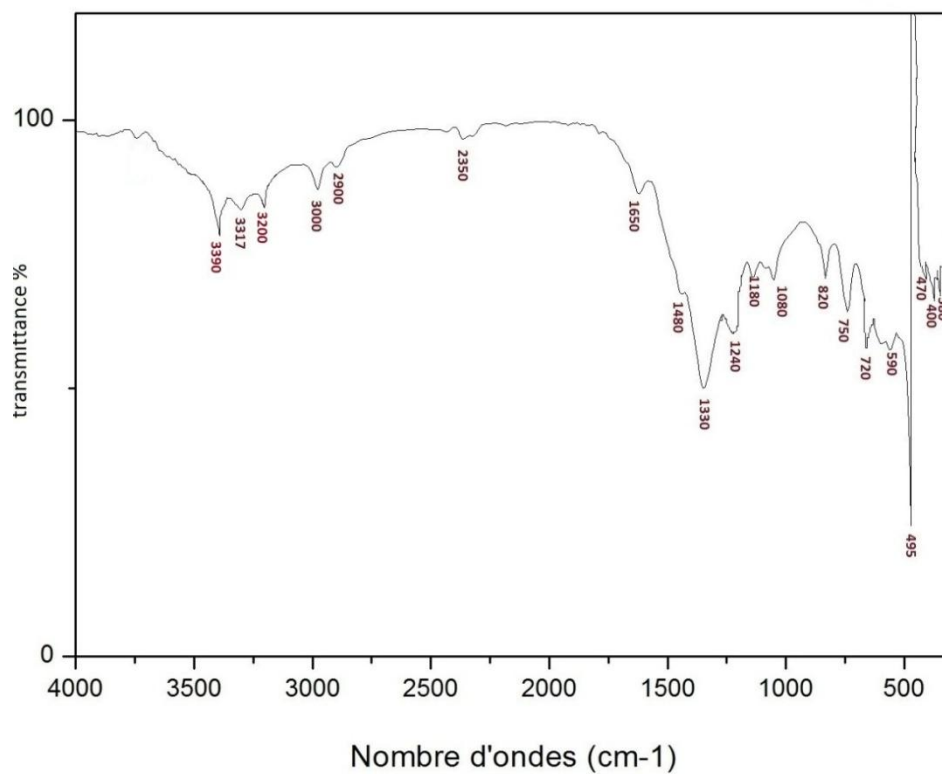


Figure II.7 : Spectre IR du complexe $[Ni(OPD)_2(NO_3)_2]$

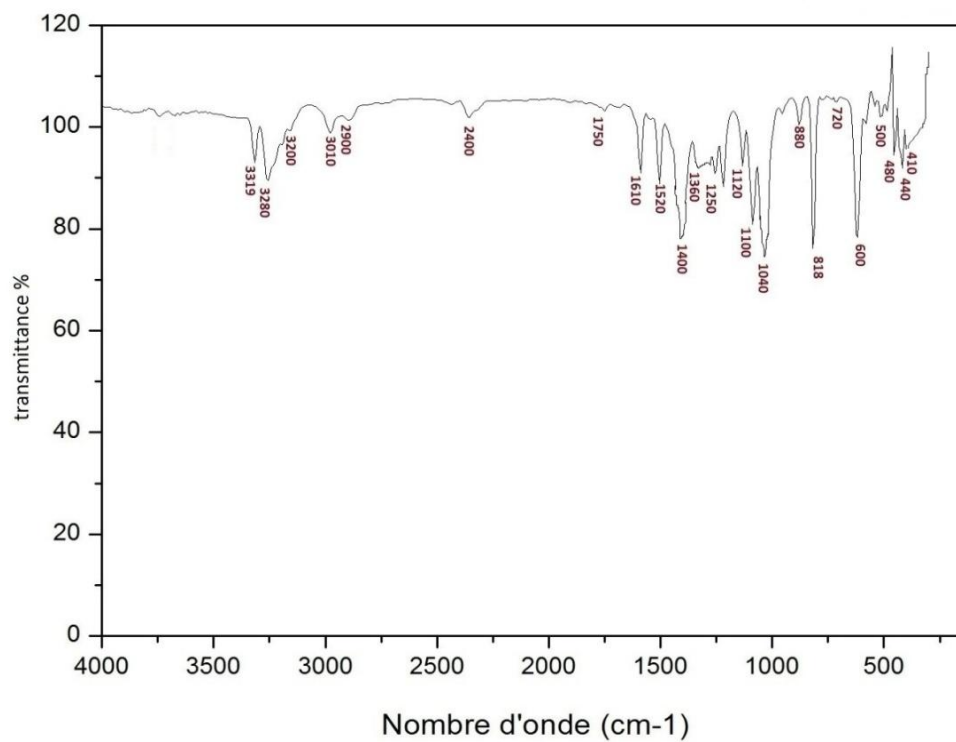


Figure II.8 : Spectre IR du complexe $[Ni(MOPD)_2(NO_3)_2]$

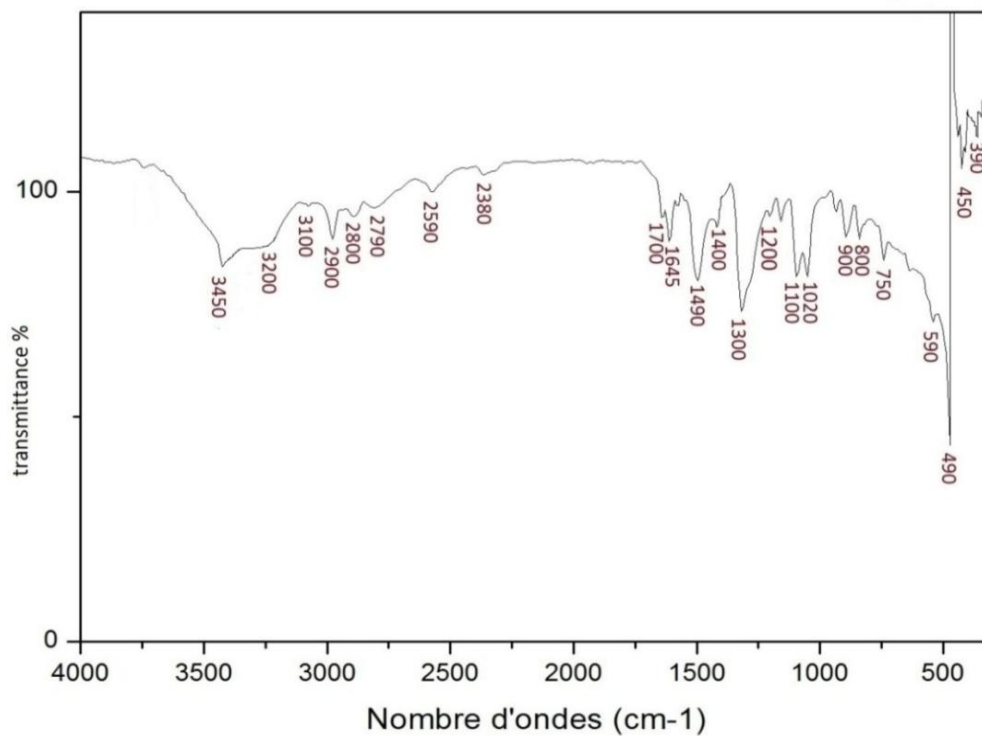


Figure II.9 : Spectre IR du complexe $[Ni(Nitro-opd)_2(NO_3)_2]$

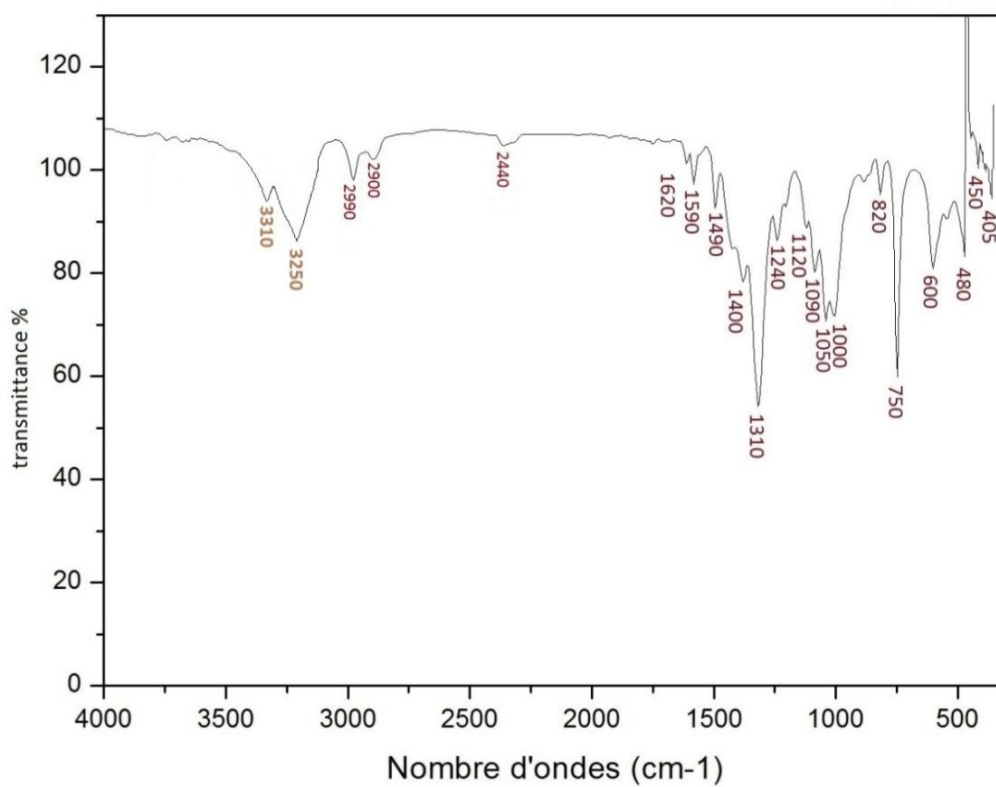


Figure II.10 : Spectre IR du complexe $[Zn(OPD)_2(NO_3)_2]$

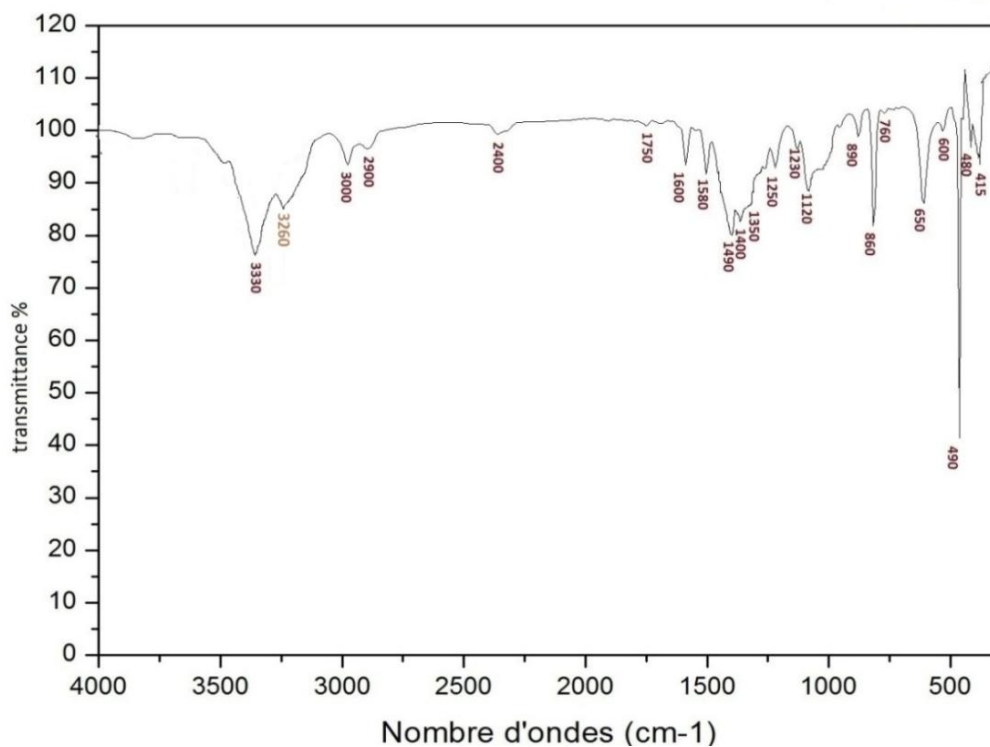


Figure II.11 : Spectre IR du complexe $[Zn(MOPD)_2(NO_3)_2]$

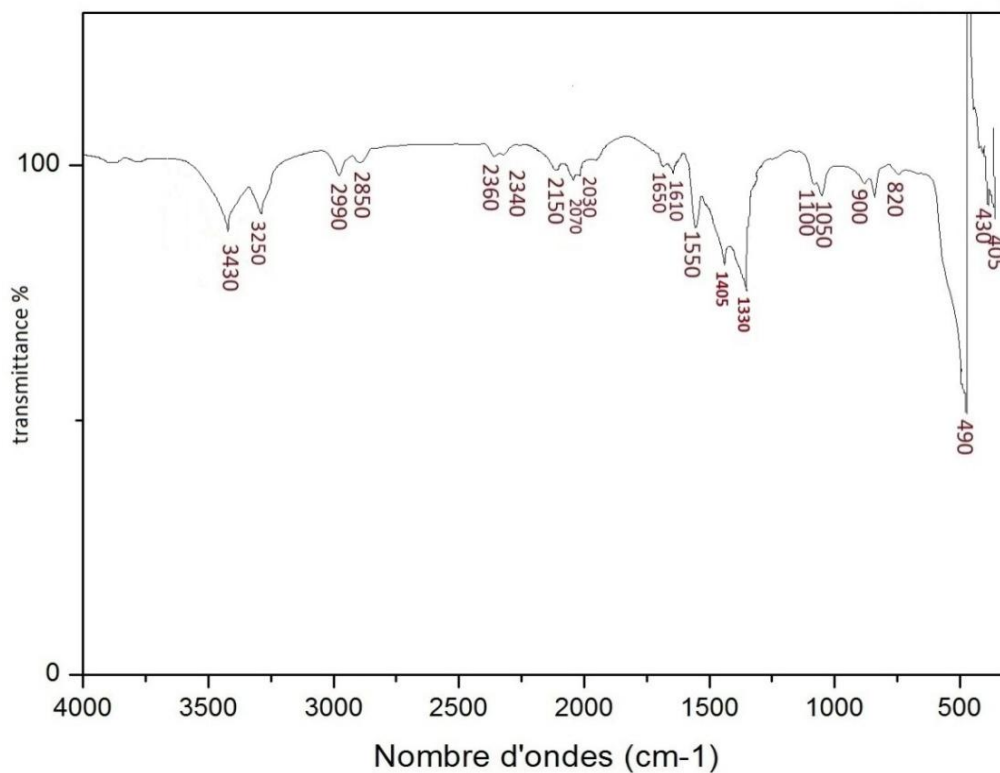


Figure II.12 : Spectre IR du complexe $[Zn(Nitro-OPD)_2(NO_3)_2]$

II.3.2. Caractérisation par UV-Visible

Les spectres électroniques d'absorption des ligands ainsi que ceux des complexes de Co(II), Ni(II) et Zn(II) ont été enregistrés dans le domaine de l'ultraviolet et dans le visible. Les solutions ont été préparées qualitativement dans le DMSO ($l = 1$ cm).

Les données des spectres d'absorption électroniques des ligands sont regroupées dans le tableau II.6.

Tableau II.6 : Données des spectres d'absorption électroniques des ligands

ligand	λ (nm)	ν (cm^{-1})	Transitions électroniques
1	269	37175	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	305	32787	$\pi \longrightarrow \pi^*$
2	270	37037	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	310	32258	$\pi \longrightarrow \pi^*$
3	270	37037	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	340	29411	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	430	23255	$n \longrightarrow \pi^*$

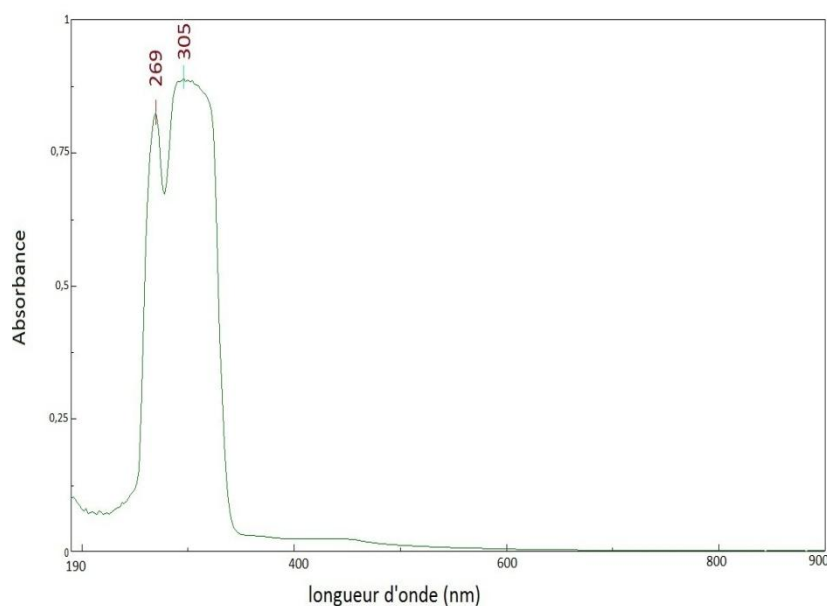


Figure II.13 : Spectre UV-Visible du ligand OPD

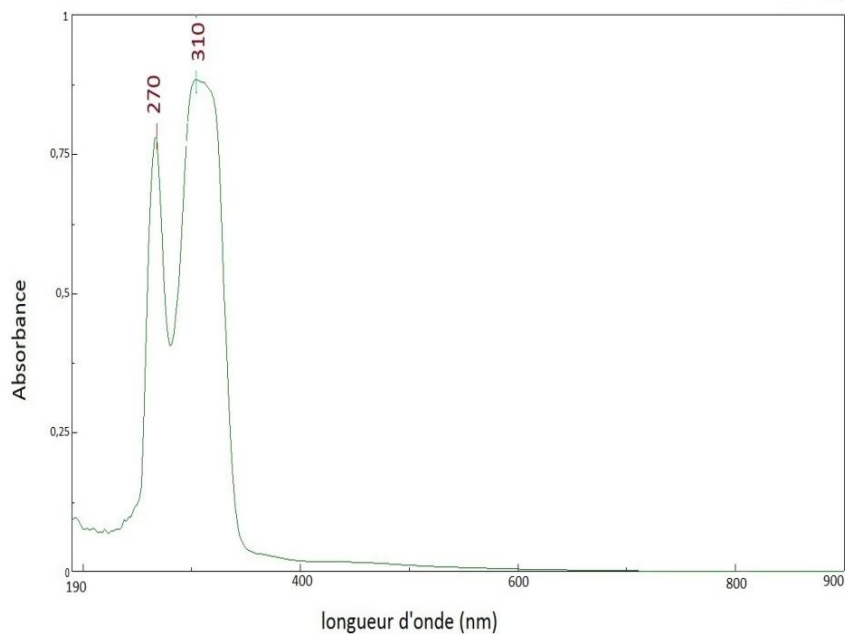


Figure II.14 : Spectre UV-Visible du ligand MOPD.

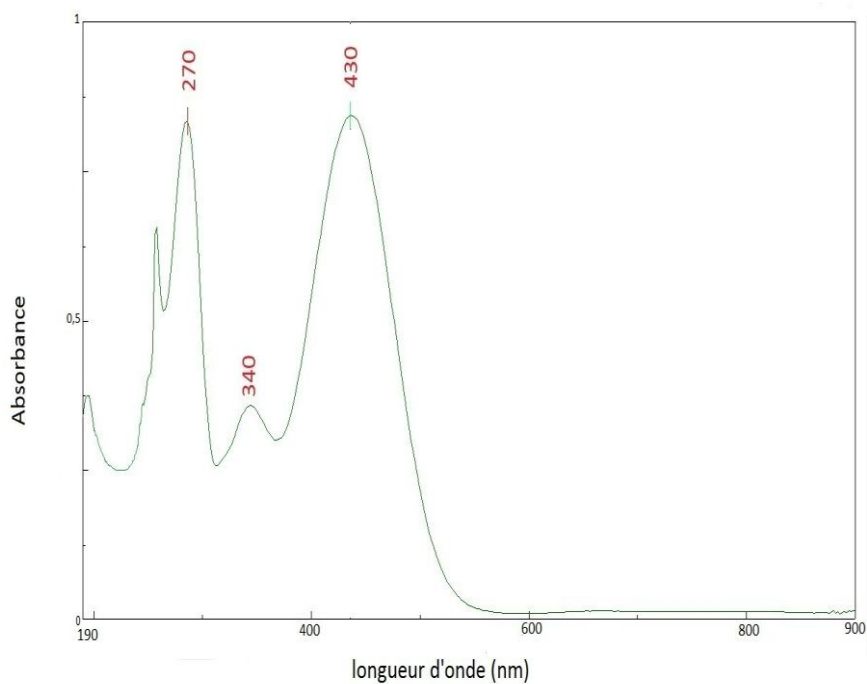


Figure II.15 : Spectre UV-Visible du ligand Nitro-OPD

Tous les spectres des complexes montrent des bandes dans le domaine d'ultra-violet entre $[28248-38461 \text{ cm}^{-1}]$ qui se trouvent un peu déplacées par rapport à celles des ligands libres, ceci confirme la complexation des ligands au métal [42,43].

Tous les complexes à l'exception de ceux du zinc montrent une bande dans la région [2222-27777 cm^{-1}]. Cette dernière serait attribuée à une transition de transfert de charge du ligand vers le métal [44].

➤ **Analyse des spectres d'absorption électroniques des complexes de cobalt**

Les complexes 1 et 2 (figures II.16 et II.17) ont montré trois bandes, la première se situe à environ 540 nm, la deuxième est à environ 635 nm tandis que la troisième se manifeste aux alentours de 710 nm. Ces bandes ont été référées aux types de transitions électroniques suivantes :

${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ ainsi que ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ respectivement. Ces transitions sont caractéristiques des complexes de cobalt (II) dans un champ octaédrique [45, 46].

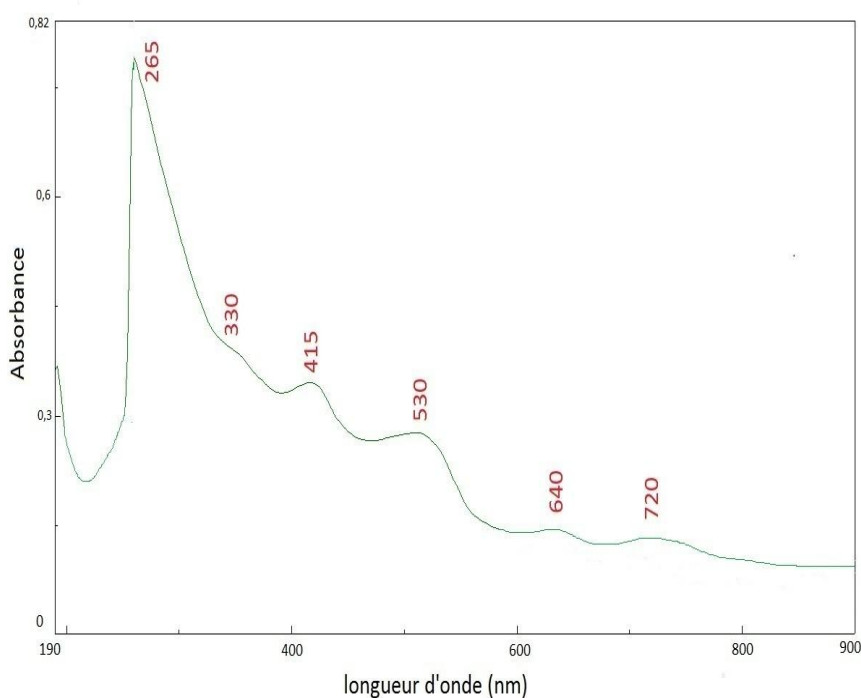


Figure II.16 : Spectre UV-Visible du complexe [Co(OPD)₂(NO₃)₂]

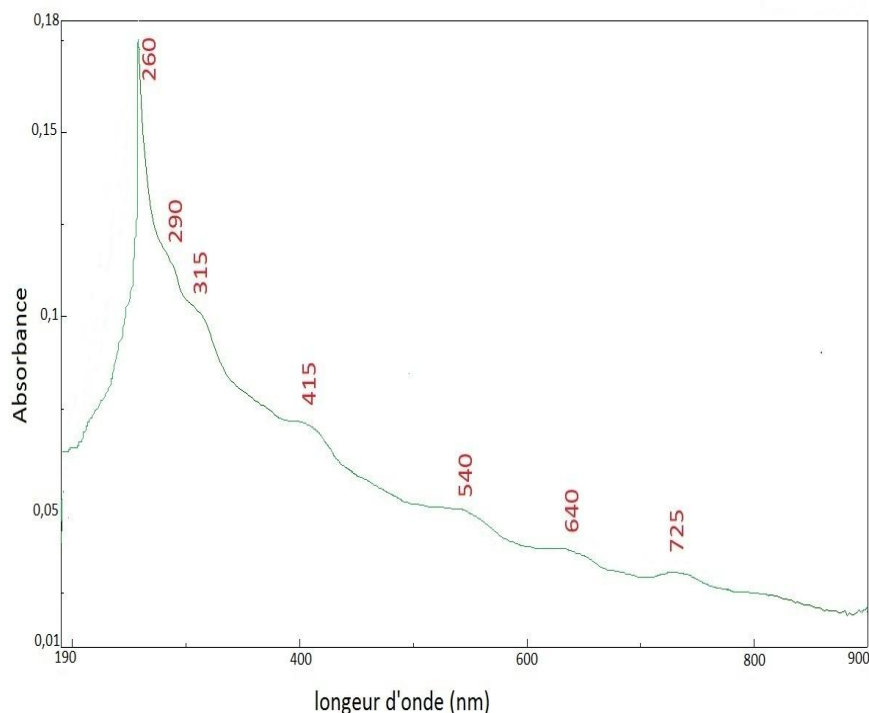


Figure II.17 : Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Co}(\text{MOPD})_2(\text{NO}_3)_2]$

➤ **Analyse des spectres d'absorption électroniques des complexes de nickel**

Les complexes 4, 5 et 6 (figures II.18, II.19 et II.20 respectivement) ont montré plusieurs bandes dans le visible, la première bande à environ 790 nm correspond à la transition

${}^3\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$, la deuxième bande est située dans la région 554-643 nm qui est attribuée à la transition ${}^3\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ et la troisième bande aux alentours de 512 nm correspond à la transition ${}^3\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{p})$, ces transitions sont caractéristiques des complexes de Ni(II) dans un champ octaédrique [47-50].

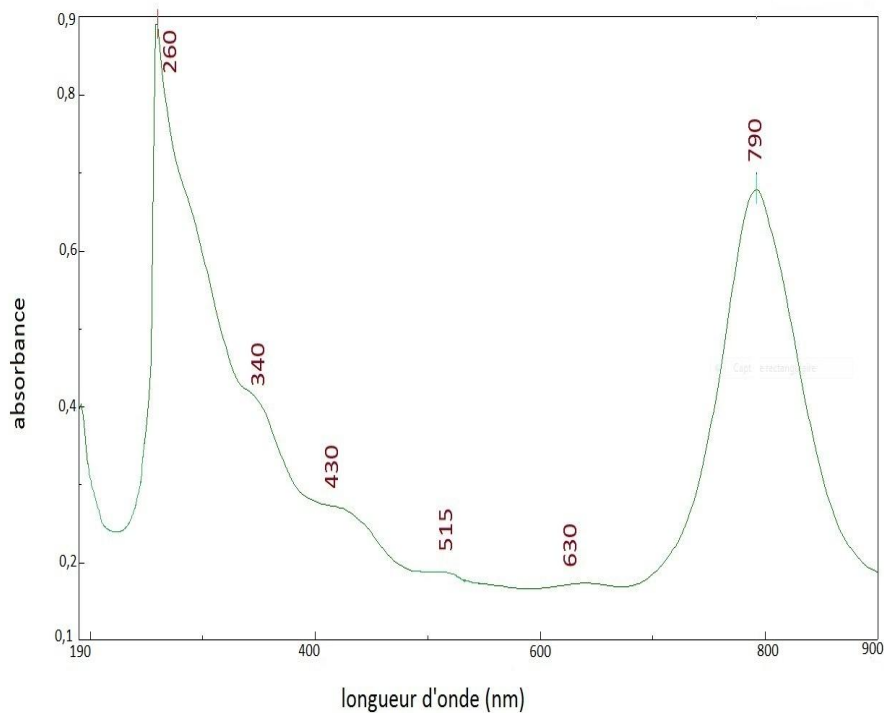


Figure II.18 : Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Ni}(\text{OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$

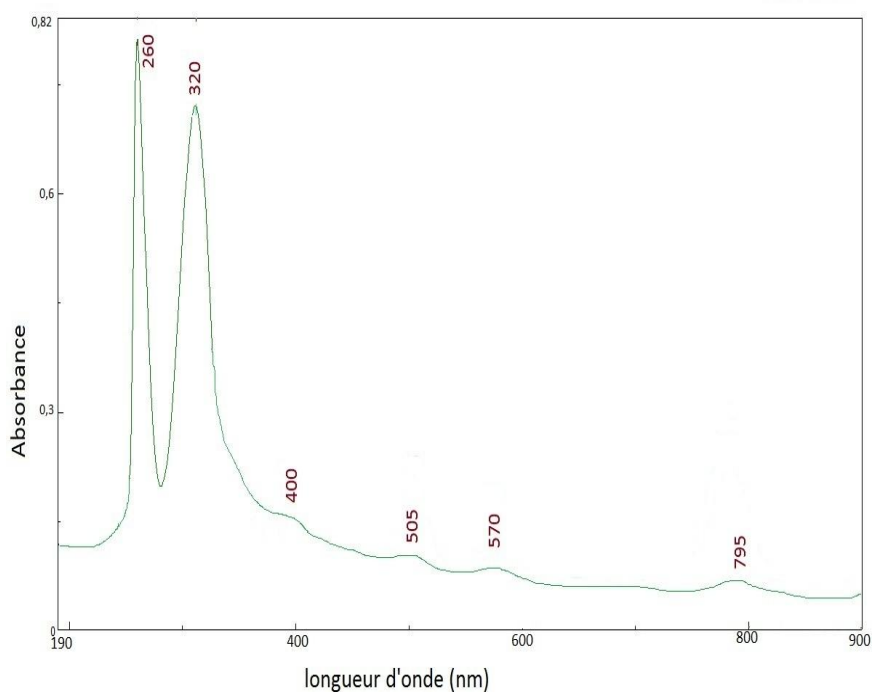


Figure II.19 : Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Ni}(\text{MOPD})_2(\text{NO}_3)_2]$

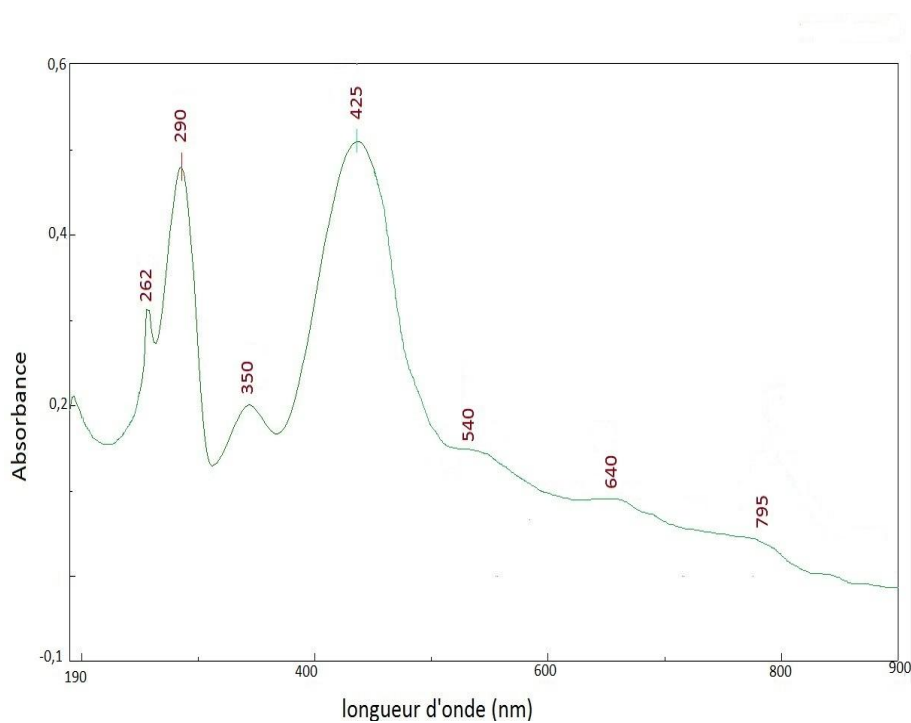


Figure II.20 : Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Ni}(\text{Nitro-OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$

➤ **Analyse des spectres d'absorption électroniques des complexes de zinc**

Les spectres UV-Visible des complexes 8 et 9 à base de $\text{Zn}(\text{II})$ (d^{10}) (figures II.21 et II.22 respectivement) n'ont montré aucune bande dans le domaine du visible, tandis que dans le domaine de l'ultraviolet figurent deux bandes qui pourraient être attribuées à la transition de transfert de charge ligand-métal (LMCT). En fait, ce résultat est en accord avec les travaux antérieurs d'une géométrie octaédrique [51-53].

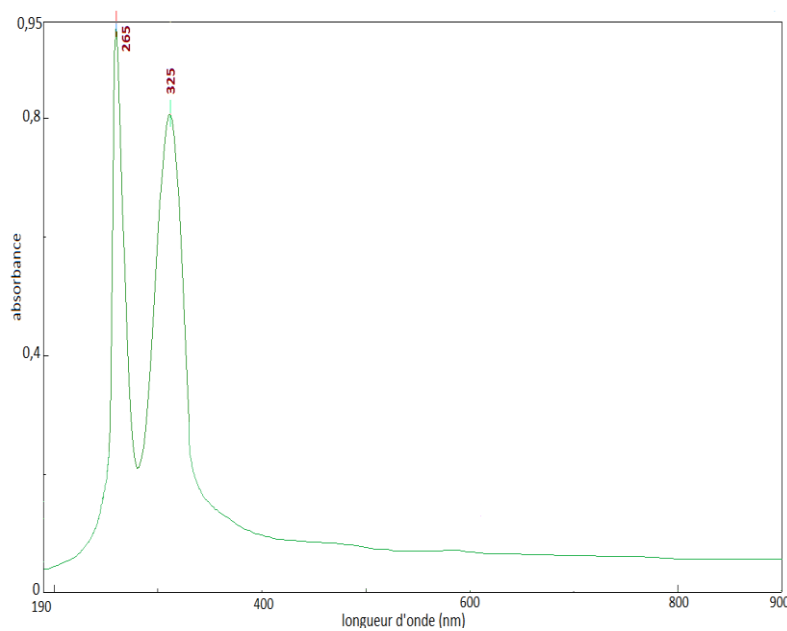


Figure II.21: Spectre UV-Visible du complexe $[Zn(MOPD)_2(NO_3)_2]$

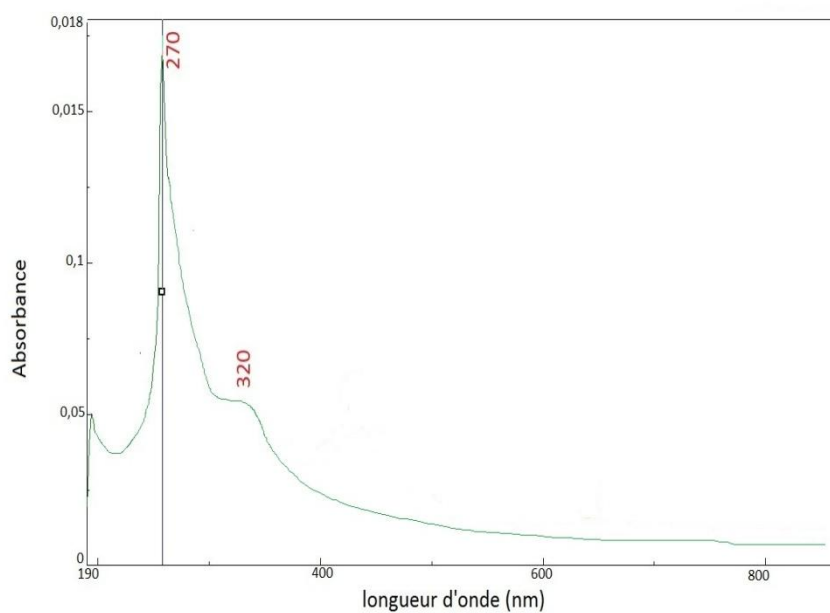


Figure II.22 : Spectre UV-Visible du complexe $[Zn(Nitro-OPD)_2(NO_3)_2]$

Les résultats observés sur les spectres électroniques d'absorption des complexes sont représentés dans le tableau II.7

Tableau II.7 : Données des spectres d'absorption électroniques des complexes

complexes	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	Transitions électroniques
Complexe 1	265	37735	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	330	30303	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	415	24096	Transfert de charge
	530	18867	$d \longrightarrow d$
	640	15625	$d \longrightarrow d$
	720	13888	$d \longrightarrow d$
Complexe 2	260	38461	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	290	34482	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	315	31746	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	415	24096	Transfert de charge
	540	18518	$d \longrightarrow d$
	640	15625	$d \longrightarrow d$
	725	13793	$d \longrightarrow d$
Complexe 4	260	38461	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	340	29411	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	430	23255	Transfert de charge
	515	19417	$d \longrightarrow d$
	630	15873	$d \longrightarrow d$
	790	12658	$d \longrightarrow d$
Complexe 5	260	38461	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	320	31250	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	400	25000	Transfert de charge
	505	19801	$d \longrightarrow d$
	570	17543	$d \longrightarrow d$
	795	12578	$d \longrightarrow d$

Complexe 6	262	38167	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	290	34482	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	350	28571	$n \longrightarrow \pi^*$
	425	23529	Transfert de charge
	540	18518	$d \longrightarrow d$
	640	15625	$d \longrightarrow d$
	795	12578	$d \longrightarrow d$
Complexe 8	265	37735	Transfert de charge
	325	30769	Transfert de charge
Complexe 9	270	37037	Transfert de charge
	320	31250	Transfert de charge

II.3.3. Caractérisation des complexes par gravimétrie

La gravimétrie a permis de déterminer la teneur en métal dans chacun des neuf complexes calcinés ; la connaissance de cette dernière permet de proposer une formulation du complexe en déterminant sa masse molaire.

En effet, la perte de masse est imputable aux molécules organiques alors que le produit restant après calcination, correspond lui, à l'oxyde de métal [54].

Les oxydes formés sont CoO, ZnO et NiO, de couleur vert-olive, blanche et verte respectivement.

Tableau II.8 : Masses des complexes avant et après calcination

	Masse pesée du complexe (g)	Masse après calcination (g)
Complexe 1	0,022	0,0041
Complexe 2	0,022	0,0039
Complexe 3	0,022	0,0034
Complexe 4	0,022	0,0040
Complexe 5	0,022	0,0039
Complexe 6	0,022	0,0034
Complexe 7	0,022	0,0044
Complexe 8	0,022	0,0042
Complexe 9	0,022	0,0037

On calcule la teneur en métal (t%) pour le complexe 1 à titre d'exemple :

Le produit obtenu après calcination est du CoO de masse molaire $M = 74,93$ g/mole contenant 58,93 g de cobalt ; ceci nous permet de déduire la masse du cobalt contenue dans le produit de la calcination soit une masse de 0,0033 g.

On en déduit la teneur du cobalt dans le complexe 1 :

$$t \% = \frac{m_{Co} (\text{produit de calcination}) * 100}{m_{\text{échantillon}}}$$

$$t \% = \frac{0,0033 * 100}{0,022} = 15\%$$

Cette teneur permet de calculer la masse molaire du complexe. En effet,

$$t \% = \frac{M_{Co} * 100}{M_{\text{complexe}}} \quad \text{d'où } M_{\text{complexe}} = \frac{M_{Co} * 100}{t} = \frac{58,93 * 100}{15} = 392,86 \text{ g/mol}$$

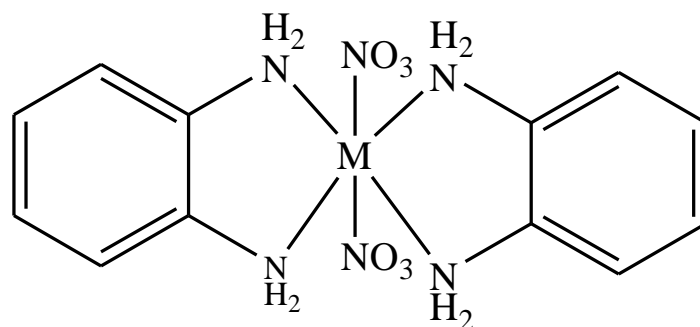
La masse molaire calculée du complexe 1 qui est d'une géométrie octaédrique serait 399,213 g/mol, valeur proche de celle déduite par gravimétrie.

On a procédé de la même façon pour calculer la teneur en métal des complexes 2, 3, 4, 5, 6, 7,8 et 9. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

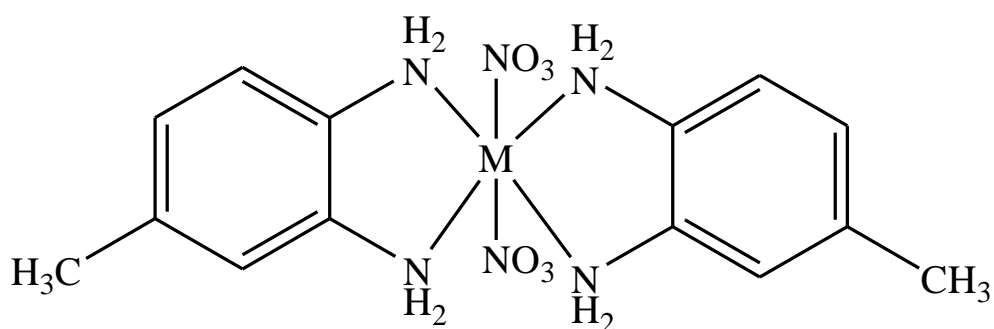
Tableau II.9 : Teneur en métal des complexes et leurs masses molaires expérimentales

	Produit de calcination	Masse du métal contenue dans le produit de calcination (g)	Teneur en métal déduite du complexe (t%)	Teneur en métal théorique du complexe (t%)	Masse molaire du complexe déduite (g/mol)	Masse molaire du complexe théorique (g/mol)
Complexe 1	CoO	0,0033	15	14,5	392,86	399,213
Complexe 2		0,0031	14	13	420,92	427,273
Complexe 3		0,0026	11,8	11,36	499,4	489,213
Complexe 4	NiO	0,0031	14,5	14	404,7	398,973
Complexe 5		0,0030	13,6	13,18	431,54	427,033
Complexe 6		0,0026	11,8	11,36	497,37	488,973
Complexe 7	ZnO	0,0036	16,3	15,9	399,63	405,689
Complexe 8		0,0033	15	14,5	435,86	433,749
Complexe 9		0,0030	13,6	12,72	480,73	495,689

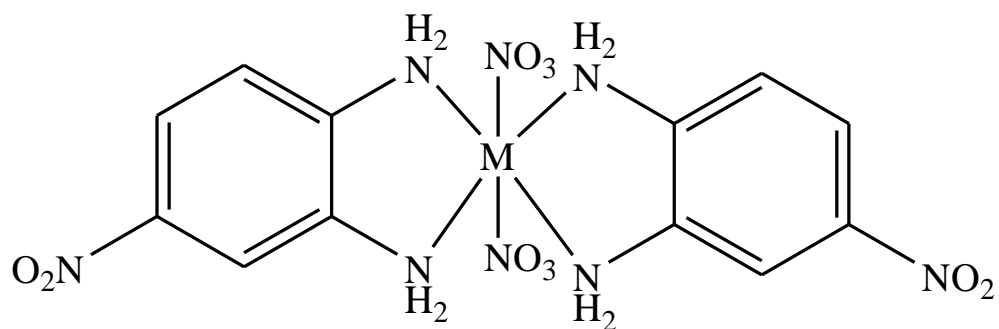
Sur la base de toutes les données, les structures probables décrivant les différents chélates sont illustrées dans la figure II.23.



M : Ni, Co et Zn



M : Ni, Co et Zn



M : Ni, Co et Zn

Figure II.23 : Structures chimiques des complexes synthétisés

Chapitre III
Application catalytique

III.1. Introduction

Au cours de ces dernières années, les développements de la chimie de coordination, vont dans le sens de la préparation de complexes métalliques capables d'imiter des systèmes biochimiques largement répandus dans la nature, et il s'est avéré qu'une certaine analogie existe entre la nature et les systèmes organométalliques.

Le rôle du métal dans les catalases (catalyseurs naturels), est le plus souvent de servir de lien, par formation d'un complexe entre l'enzyme protéinique et le substrat. De cette façon, la catalase par exemple (figure III.1), par l'intermédiaire de son complexe ferrique, dissocie la liaison -O-O- de l'eau oxygénée (H_2O_2) en eau (H_2O) et en dioxygène (O_2), c'est la réaction de dismutation [55]

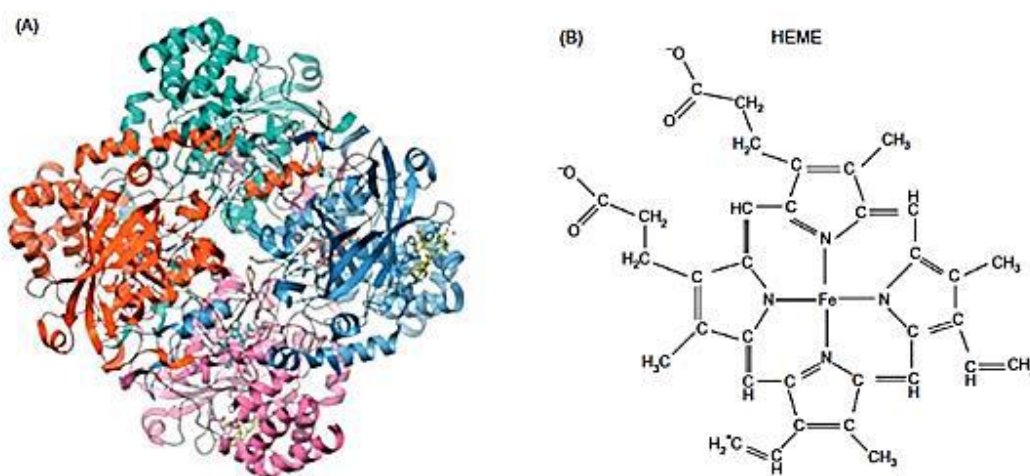


Figure III.1 : (A) structure tridimensionnelle de la catalase, (B) groupement hémique de la catalase

Dans ce contexte d'idées, nous avons voulu tester l'aptitude catalytique de nos composés à convertir l'eau oxygénée en oxygène visible par la formation de bulles.

Bien que la conversion de l'eau oxygénée dans l'eau, en oxygène, soit possible d'un point de vue thermodynamique, sa vitesse est extrêmement faible, insignifiante [56].

III.2. Partie expérimentale

Dans le but de mesurer le volume de l'oxygène libéré au cours de la conversion de l'eau oxygénée, une étude volumétrique a été effectuée, à pression constante (pression atmosphérique).

L'oxygène libéré a été identifié par un test à la flamme.

Cette étude a été réalisée à différentes températures et à différentes concentrations pour déterminer l'effet de ces dernières sur le pouvoir catalytique des complexes.

La normalité de l'eau oxygénée commerciale utilisée est déterminée par un dosage au permanganate de potassium en milieu acide. Ce dosage se traduit par l'équation :



On se propose d'étudier le phénomène catalytique à la pression atmosphérique, en mesurant la variation de la quantité d'O₂ dégagé en fonction du temps.

La manipulation a été réalisée à trois températures différentes ; 25, 37 et 50°C, contrôlée par un thermorégulateur de type : « HUBER HEATER CONTROLLER CC1 »

La solution d'étude se compose de :

- 1 mg, 3 mg ou 5 mg de complexe
- 1 ml H₂O₂ à 21,3 volumes.
- 10 ml d'eau distillée

Un test à blanc (solvant de dissolution du complexe + H₂O₂) n'a pas permis de déceler un quelconque dégagement gazeux sur le montage conçu à ce propos (figure III.2)

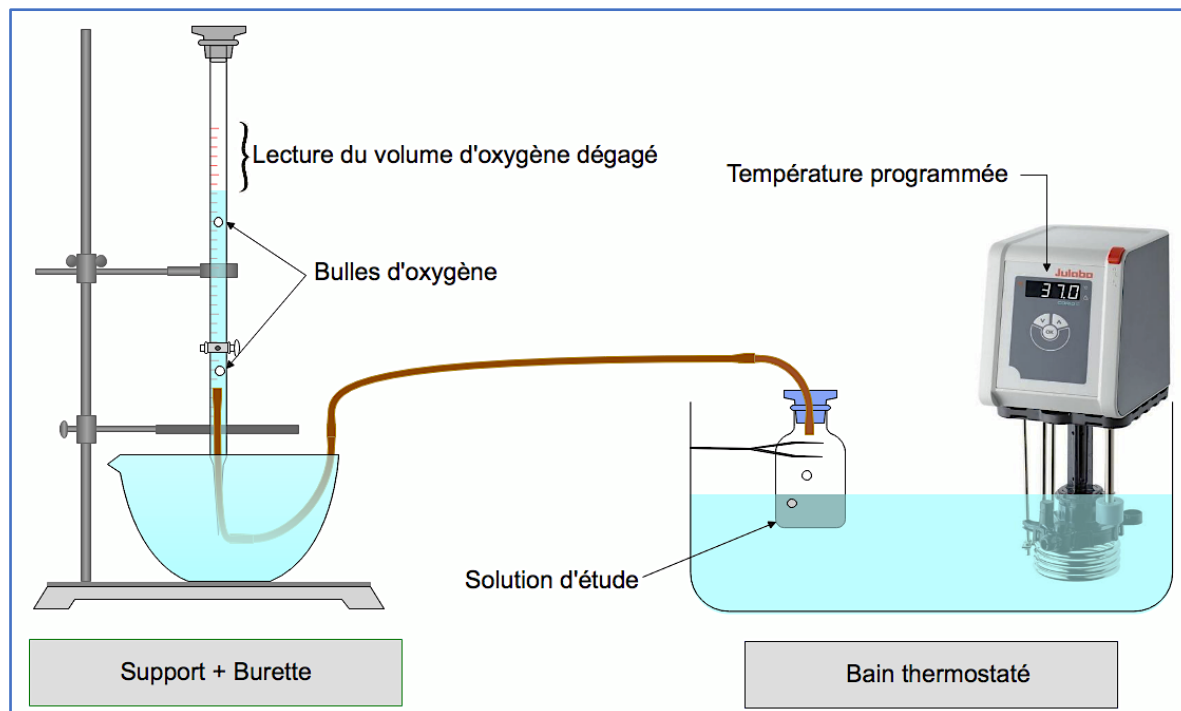


Figure III.2 : Schéma d'un montage conçu pour l'étude catalytique.

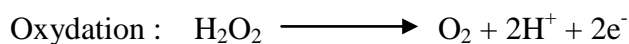
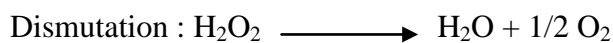
III.3. Résultats et discussions

Cette étude a été réalisée à différentes températures (20°C, 37°C et 50°C) et avec plusieurs masses de produit (1mg, 3mg et 5mg) afin de déterminer l'effet de ces dernières sur le pouvoir catalytique des complexes vis-à-vis de l'eau oxygénée.

Il s'est avéré que seul le complexe $[\text{Co}(\text{OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$ a présenté une activité catalytique.

III.3.1. Détermination du processus probable de la conversion du peroxyde d'hydrogène

La transformation de H_2O_2 est régie par deux réactions différentes, une dismutation ou une oxydation selon les conditions opératoires :



Les valeurs des pH mesurées avant et après l'étude catalytique nous permettent de déterminer le processus probable de la conversion du H_2O_2 en présence de notre complexe.

Une augmentation de concentration en proton H^+ indique que le processus de conversion du H_2O_2 est certainement une oxydation. A l'inverse, des valeurs de pH constantes indiquent qu'il s'agit d'une dismutation, qui ne produit pas de protons.

Le tableau III.1 résume les valeurs des pH mesurées avant et après l'étude catalytique du complexe $[Co(OPD)_2(NO_3)_2]$.

Tableau III.1 : Résultats des valeurs des pH prises avant et après l'étude catalytique.

COMPLEXE	pH avant l'étude	pH après l'étude								
		T= 20°C			T=37°C			T= 50°C		
		1mg	3mg	5mg	1mg	3mg	5mg	1mg	3mg	5mg
$[Co(OPD)_2(NO_3)_2]$	7,72	7,68	7,69	7,68	7,60	7,54	7,70	7,69	7,69	7,68

Lors de l'examen du tableau III.1, une constance du pH du milieu réactionnel a été constatée. Cette constance est en faveur d'un processus de dismutation, le complexe $[Co(OPD)_2(NO_3)_2]$ affiche donc un comportement catalase.

III.3.2. Calcul du rendement de la réaction de conversion de l'eau oxygéné

Le rendement de la réaction de conversion du H_2O_2 observé se calcule selon l'équation suivante :

$$R(\%) = (V/V_{Max}) \times 100$$

V : Valeur du volume d'oxygène dégagé

V_{max} : Valeur maximale du volume d'oxygène dégagé

La valeur du volume maximal dégagé dépend de la normalité de l'eau oxygénée mais aussi de la nature du processus observé.

L'eau oxygénée est à 21,3 volumes, le volume maximal de l'oxygène dégagé peut donc prendre deux valeurs soit : 21,3 ml lors d'une dismutation ou 42,6 ml lors d'une oxydation.

Dans notre cas, le volume maximal de l'oxygène dégagé est égal à 21,3 ml (processus de dismutation).

III.3.3.Effet de la masse du catalyseur sur le processus étudié

Afin d'étudier l'effet de la masse du catalyseur sur le processus de conversion du H_2O_2 , nous prenons à titre d'exemple les résultats de l'étude catalytique du complexe $[\text{Co}(\text{OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$ à 37° (température physiologique).

La cinétique de la réaction étudiée, pour les différentes masses, est illustrée dans la figure III.3

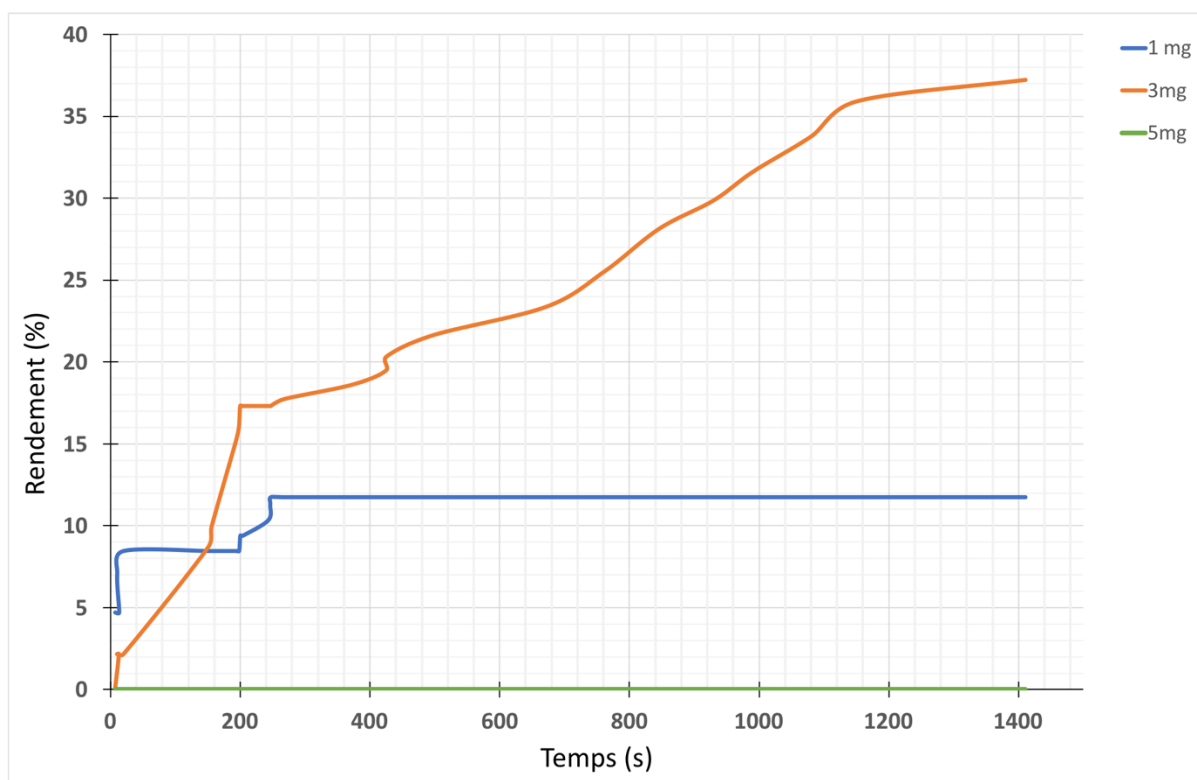


Figure III.3 : Effet de la masse du catalyseur $[\text{Co}(\text{OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$ sur la conversion de H_2O_2 à 37°C .

En général, l'augmentation de la masse du catalyseur croît avec le nombre de sites actifs et favorise par conséquent le processus catalytique. Cependant, l'examen de la figure III.3 montre clairement que le rendement de la réaction diminue avec la masse du catalyseur ceci est probablement causé par l'encombrement formé autour des sites actifs (liaisons intermoléculaires : liaisons hydrogènes...) ce qui défavorise le processus catalytique : le catalyseur n'est plus efficace [57,58].

III.3.4. Effet de la température sur le processus étudié

La cinétique du processus de conversion du peroxyde d'hydrogène en présence de 3mg du complexe $[\text{Co}(\text{OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$, est illustrée dans la figure III.4

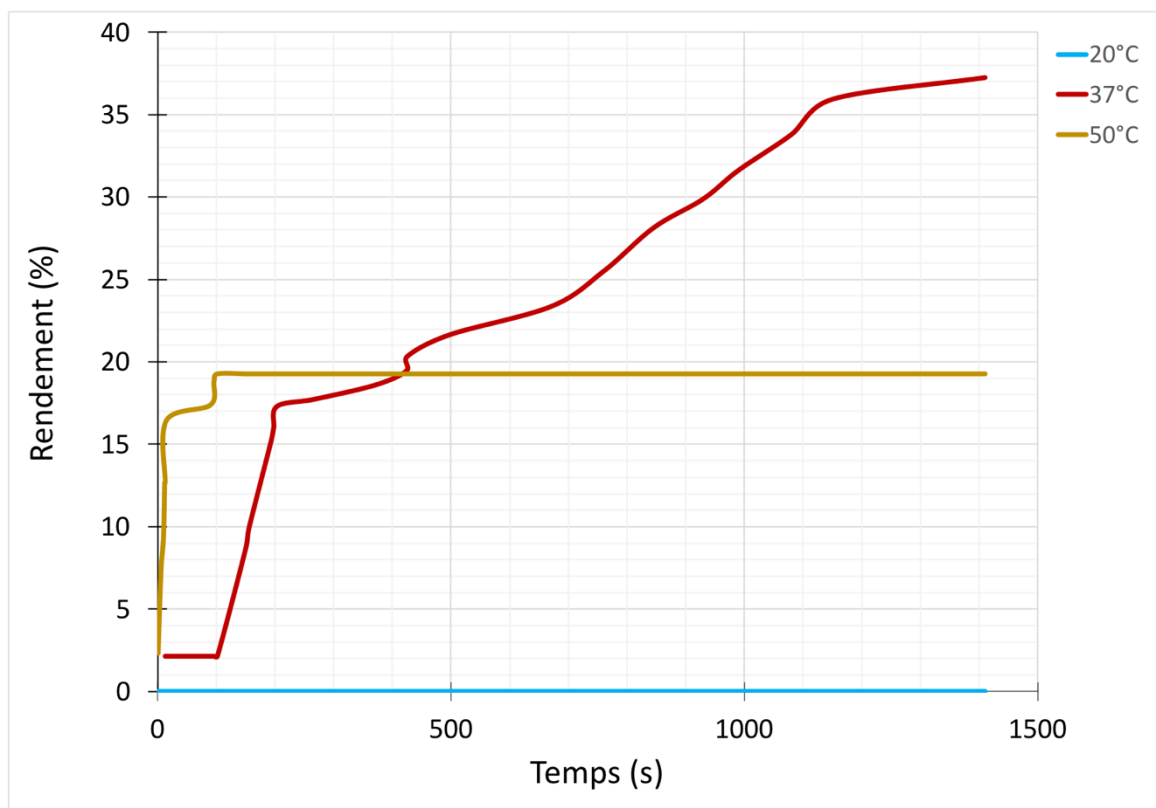


Figure III.4 : Effet de la température sur le processus de conversion du peroxyde d'hydrogène en présence de 3 mg du complexe $[\text{Co}(\text{OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$

Les réactions chimiques sont sensibles aux facteurs extérieurs. Presque toutes les réactions chimiques se produisent plus rapidement lorsqu'on élève la température[59,60]. Ceci peut s'expliquer sur la base d'une théorie, celle des collisions.

Cette théorie repose sur une hypothèse :

- Les molécules doivent être en collision pour réagir.
- La fréquence de collisions intervenant entre deux espèces moléculaires dépend directement de la concentration des espèces présentes.
- L'augmentation de la température favorise les collisions entre les réactifs d'un mélange.

Cette théorie peut expliquer les résultats de notre étude portant sur l'effet de la température à 20°C puis à 37°C.

Le tableau III.2 résume les résultats de l'étude catalytique à 20°C, 37°C et 50°C, du complexe $[\text{Co}(\text{OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$, pour les trois masses.

Tableau III.2 : Résultats de l'étude de l'effet de la masse du catalyseur sur le processus de conversion à 37°C.

Complexe	T= 20°C		T=37°C		T=50°C	
	m (mg)	R(%)	m (mg)	R(%)	m (mg)	R(%)
$[\text{Co}(\text{OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$	1	0	1	11,73	1	0
	3	<u>0</u>	3	<u>37,22</u>	3	<u>19,24</u>
	5	<u>0</u>	5	<u>0</u>	5	<u>0</u>

L'exploitation des résultats du tableau permet de conclure que le complexe $[\text{Co}(\text{OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$ est plus performant à T=37°C, pour une masse égale à 3 mg.

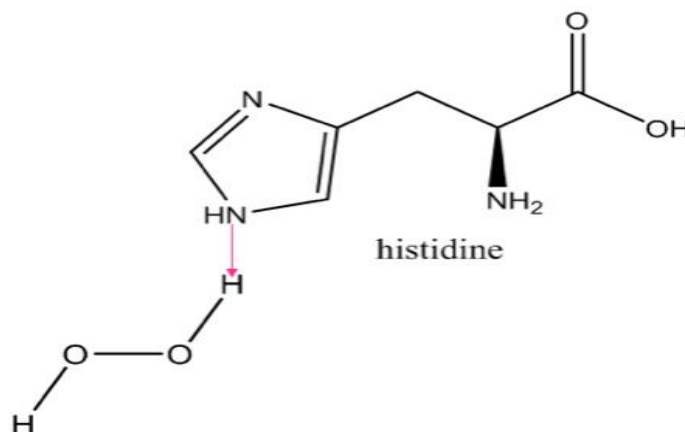
III.4. Interprétation et mécanisme réactionnel

Comprendre un processus catalytique, c'est d'aller au-delà d'un simple bilan, cela nécessite de décrire la réaction dans son environnement.

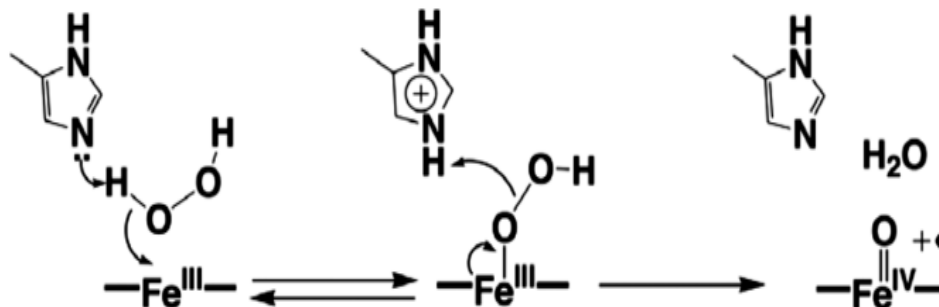
Dans notre cas, nous supposons que le mécanisme réactionnel de dismutation de l'eau oxygénée par le complexe est $[\text{Co}(\text{OPD})_2(\text{NO}_3)_2]$ similaire à celui du fer (III) hémique de la catalase.

Ce mécanisme se déroule en trois étapes :

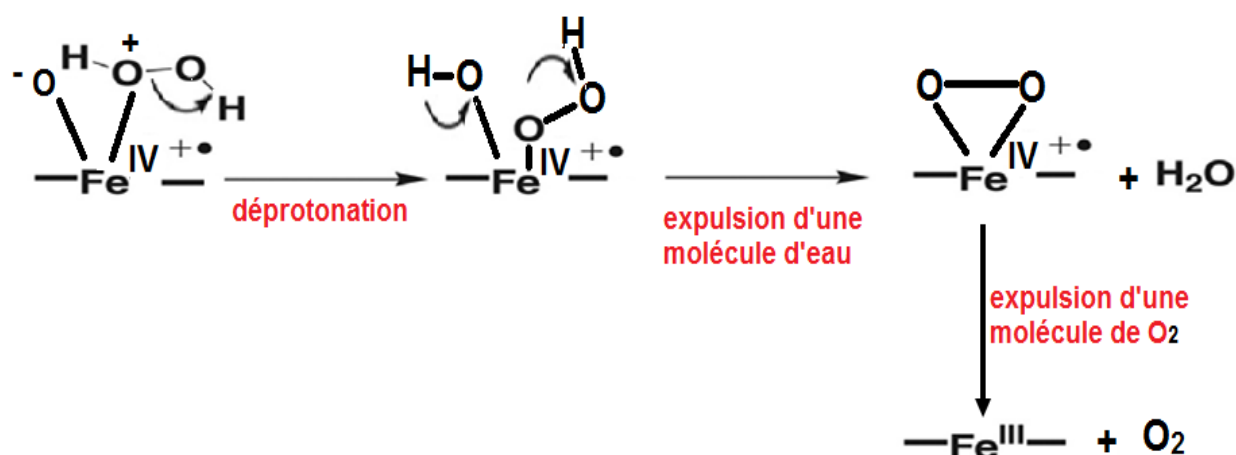
Première étape : l'établissement d'une liaison hydrogène entre la molécule de H_2O_2 et l'hème en position distale vacante.



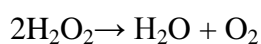
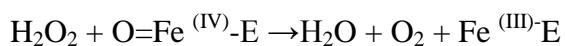
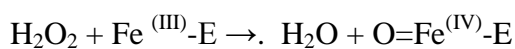
Deuxième étape : L'atome de fer(III) réalise une coupure de la liaison O-O du peroxyde d'hydrogène, créant de ce fait une molécule d'eau et un radical π cation $\text{Fe}^{(\text{IV})}=\text{O}^{\bullet}$ hautement oxydant.



Troisième étape : le groupe $\text{Fe}^{(\text{IV})}=\text{O}^{\bullet}$ oxyde une autre molécule de peroxyde d'hydrogène pour donner du dioxygène.



Ce processus est illustré plus spécifiquement par les équations suivantes :



$$K_{\text{cat}} = 4.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail des complexes à base de quelques métaux de transitions (Co(II), Ni(II) et Zn(II)) et des ligands de type diamine aromatiques (l'ortho-phénylènediamine, méthyl-ortho-phénylènediamine et nitro-ortho-phénylènediamine) ont été synthétisés.

Les complexes ont été caractérisés par gravimétrie, conductimétrie ainsi que la spectroscopie UV-Visible et IR.

Les complexes isolés sont des poudres stables à l'air et à température ambiante, ils montrent des couleurs variées, leurs points de fusion sont élevés. Les mesures de la conductivité molaires indiquent qu'ils sont non électrolytes.

La complexation a été confirmée en comparant les spectres IR des complexes à ceux des ligands correspondants.

L'étude des spectres UV-Visible des différents complexes a montré qu'ils absorbent tous dans le visible ce qui confirme généralement la présence du métal. Elle a permis aussi d'observer les transitions intraligands et transfert de charge (L-M). Ce qui permet de confirmer la présence des ligands dans les complexes. Cette étude a confirmé aussi la géométrie octaédrique des complexes.

Le complexe Co(II) avec l'ortho-phénylènediamine est le plus performant dans la conversion du peroxyde d'hydrogène avec des rendements conséquents. Probablement sa performance est attribuée à l'architecture du complexe. Il s'est avéré que l'ajout d'une base azotée (pyridine ou l'imidazole) dans le mélange réactionnel améliore l'activité catalytique des complexes. A cet effet, des tests seront menés.

Ces complexes méritent d'être étudiés d'une façon plus approfondie par d'autres techniques d'analyse notamment, l'analyse élémentaire, la RMN du proton, la RMN du Carbone et la résonance paramagnétique électronique (RPE).

D'autres applications sur ces composés peuvent être entreprises, telles que les activités microbiologique et antioxydantes.

Références bibliographiques

- [1] Kettle S.F.A., 1999, Physico-chimie inorganique, une approche basée sur la chimie De coordination, Traduction française, Boeck, Université, Paris.
- [2] Zhang P., Peng J., Xiantion A., Jing-Quan S., Hai-Jun P., Zhu M., Wong Y, J.Molc.Struc. 93, 50 (2009).
- [3] Pember S.O., Villafranca J.J., Benkovic S.J, Biochemistry. 25, 661 (1986).
- [4] Bassaid S, Chaib M, Bouguelia A, Trari M, Reactive et Functional polymers. 68, 483 (2008).
- [5] Kingele M.H, Boyd P.D.W, Moubaraki B, Murray K.S, Brooker S, J. Inorg. Chem. 910(2005).
- [6] Kingele M.H., Brooker S, Inorg. Chem. Acta. 375, 1598 (2004).
- [7] Ramos G.M., Bellus D, Angrew. Chem. 103, 1689 (1991).
- [8] Awadullah A.M., El-Halabi N.M., Ferwanah A.S., Awad B.M, Transition Met. Chem. 29, 280 (2004).
- [9] Temel H., Ziyadanogullari B., Alp H., Aydin I., Aydin F and Ilham S, Coord.Chem, 32, 282 (2006).
- [10] Prasakis J, 1993, comparaison de différents agents séquestrants et optimisation du prétraitement d'une pâte thermomécanique, Doctorat : Université du Québec à Trois-Rivières.
- [11] Atkins P.W., Shiriver D.F, Chimie Inorganique, Paris, Boeck supérieur Amazon France, 2001, p. 63.
- [12] Mokhtari R., 2012, synthèse et caractérisation des complexes de Cu(II) et de Ni(II) avec la diméthylglyoxime, l'éthylènediamine, une série d'acides aminés et des bases azotées, Magister : Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- [13] Bougherra H., 2018, synthèse et caractérisation des complexes de cuivre (II) avec la diméthylglyoxime, une série d'acides aminés, les bases puriques et l'ortho-phénylènediamine. Application biologique, Doctorat : Université Mouloud Mammeri.

- [14] Robert A, Weinhein. 26, 617 (2012).
- [15] Wild. Ming-TzanKing., Karl E, Arch. Toxicol. 43, 249 (1980).
- [16] Kirkland D. J., Venitt S., Mutation Research. 40, 47 (1976).
- [17] Cotton F. A., Wilkinson G., Advances Inorganic Chemistry, fifth edition, J. Wiley and sons, (1988).
- [18] Gizzi P., 2006, Nouveau système complexants et application à la préparation decomposés chimique, Doctorat: Département de Formation Doctorale de Chimie et Physico-Chimie moléculaire, Université Henri Poincaré, Nancy-I (France).
- [19] Bunzli.J.C., 2008, Chimie de Coordination : Cours destiné aux étudiants de l'école Polytechnique fédérale de Lausanne.
- [20] Bouchkout N., 2015, Synthèse et caractérisation de complexes de Cu(II), Ni(II) et Co(II) avec l'éthylèndiamine, une série d'acides aminés et une série de bases azotées, Magister : Département de Chimie, Université Mouloud Mammeri (TiziOuzou).
- [21] Young R.S., Perron L, Encyclopédie canadienne (2009).
- [22] Fenanir F., 2009, Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules à effet thérapeutique contenant des ligands (Base de Schiff), Magister : Département de Génie de procédé, Université Ferhat Abbes (Sétif).
- [23] Donald G., Barcelon, ClinicalToxicology. 37, 201 (1999).
- [24] Sutherland B., 2009, Encyclopédie canadienne.
- [25] Derouiche S., 2016, Effet de la supplémentation en Zinc sur le statut du Zinc et des aspects biochimiques chez les rats sains et diabétiques nourris avec un régime alimentaire riche en cuivre et calcium, Doctorat : Université Badji Mokhtar Annaba.
- [26] EncyclopaediaUniversalis, Chimie analytique (2004).

- [27] Taleb I., 2013, Apport de la spectroscopie vibrationnelle, infrarouge et Raman, appliquée au sérum pour le diagnostic du carcinome hépatocellulaire chez les patients atteints de cirrhose, Doctorat : Université de Reims Champagne-Ardenne.
- [28] Salmon L. et al., Chem. Com., 762 (2003).
- [29] Journal of Physics: Conference series, 1660 (2020).
- [30] Yuste C., Ferrando I.S., Cangussu D., Fabelo O., Ruiz-perez C., Marino N., Munno D.G., Stiriba S., Ruiz Garcia R., Cano J., Lioret F., Julve M, Inorganica Chimica Acta. 363, 1984 (2010).
- [31] Coropceanu E.B., Rija A.P., Lozan V.I., Bologa O.A., Boldisor A.A., Bulhac I.I., Chkravsov V., Bourosh P.N., Russ. J. Coord. Chem. 38, 545 (2012).
- [32] Ferrando J.S., Castellano M., Yuste C., Lloref F., Julve M., Fabelo O., Ruiz-pérez C., Stiriba S., Ruiz Garcia R., Cano J, Inorganica Chimica Acta. 363, 1666 (2010).
- [33] Bougherra H., Berradj O and Adkhis A, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 10, 93(2018).
- [34] Berradj O., Adkhis A., Bougherra H., Bruno G., Michaud F, Journal of Molecular structure. 31, 266 (2016).
- [35] Kakai B.J.A and Melson G.A, Inorg. Chim. Acta. 2, 186 (1968).
- [36] Moamen S., Refat, spectrochimica Acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy. 105, 326 (2013).
- [37] Abdel-Rahman L.H., Nasser L.A.E, Transition Met. Chem. 32, 367 (2007).
- [38] El-Ansary A.I., Abdel-Kader N.S, Internat J Inorganic Chemistry. 2012, 72 (2012).
- [39] Ousmane D., Diariatou G.S., Mohamed Lamine G., Abdou Salam S, C.R. Chimie. 10, 473 (2007).
- [40] Chandra S., Ruchi., Qanungo K., Sharma SK, Spectrochimica Acta Part A. 79, 1326 (2011).

- [41] Tidjani-Rahmouni N., Bensiradj N.H., Djebbar S., Benali- Baitich O, Journal of Molecular Structure. 1075, 254 (2014).
- [42] Stanila A., Marcu A., Rusu D., David L, Mol. Struct. 834, 364 (2007).
- [43] Masoud M.S., Amira M.F., RamdanA.M., El-Ashry G.M, J SpectrochimActa,. 69, 230 (2008).
- [44] Shaker Sh. A., Farina Y. and Al- Hamdani A.A.S, Euro. J. of Scie. Res. 33, 702 (2009).
- [45] Ray Marks., 1960, Some transition metal complexes of aromatic amines, Doctorat: Département de chimie, Université de londre.
- [46] Ballhausen C.J, Introduction to ligand field theory, McGraw-Hill, New York, 1962, P. 256.
- [47] Prabinndra Reddy and A Mohan Reddy proc, Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.). 112, 593 (2000).
- [48] Tidjani-Rahmouni N., Djebbar S., Benali-Baitich O, Medeterranean Journal of Chemistry. 2, 424 (2012).
- [49] Hare R and Ballhausen C.J, J. Chern. Phys.40, 792 (1964).
- [50] Rowley D.A and Drago R.S, Inorg. Chern.6, 1092 (1967).
- [51] Bhagat D.V and Vaidya V.V, International Journal of Scientific Research. 7, 31 (2018).
- [52] ShathaM.H.O.AlNaim., Saudi J. Pathol. Microbiol. 1, 36 (2016).
- [53] Fayad N.K., Al-Noor T.H., Ghanim F.H, J. Advances in physics theories and applications. 9, 1 (2012).
- [54] Lawal A., Obaleye J. A,Biokemistri. 19,9 (2007).
- [55] Sharma I and Ahmad P, Elsevier.46,131 (2014).
- [56] Hamrani O., Hebbache H., boutamine S., Kellou S., Baz H and Hank Z, Inorganic and Nano-Metal Chemistry. 47, 1070 (2017).

[57] Hamrani O., 2019, Etude de la réactivité de quelques molécules biologiquement actives sur des métaux de transition: synthèse, caractérisation et application, Doctorat : faculté de chimie, USTHB.

[58] Perez C., Pauli M.T., Bazerque P, Acta biol. Med. Exp. 15, 113 (1990).

[59]Roya R.K., Seyedeh D.M, Journal of Applied Chemical Researches. 3,150 (2009).

[60] Petrovski Z., Vlente A.A., Pillinger M., Dias A.S., Rodrigues S.S., Roma C.C., Goncalves I.S, J.Mol. Cat.A: Chem. 249, 166 (2006).

Résumé

Une série de complexes de cobalt(II), nickel(II) ainsi que zinc(II) avec l'ortho-phénylène diamine et ses deux dérivés (méthyl et nitro ortho-phénylènediamine) comme ligands, ont été isolés et caractérisés par la spectroscopie IR et UV-Visible, la gravimétrie ainsi que la conductimétrie. Cette dernière a révélé que tous les complexes adoptent un comportement non électrolytique.

La comparaison du spectre IR des complexes à ceux des ligands a permis de déterminer la nature de l'espace complexante qui est l'amine. L'étude UV-Visible confirme la géométrie octaédrique de ces complexes.

Une étude de l'activité catalytique des complexes a montré que le complexe Co(II) avec l'ortho-phénylènediamine présente une similitude avec la catalase lors de la dismutation de l'eau oxygénée.

Mots clés : ortho-phénylènediamine, méthyl-ortho-phénylènediamine, nitro-ortho-phénylènediamine, complexes, activité catalytique.

Abstract

A series of complexes of cobalt(II), nickel(II) as well as zinc(II) with ortho-phenylene diamine and its two derivatives (methyl and nitro-ortho-phenylenediamine) as ligands, have been isolated and characterized by IR and UV-Visible spectroscopy, gravimetry as well as conductimetry. The latter revealed that all the complexes adopt a non-electrolytic behavior.

By comparing the IR spectrum of complexes to that of ligands, it is possible to determine the nature of the complexing space which is the amine. The UV-Visible study confirms the octahedral geometry of these complexes.

A study of the catalytic activity of the complexes showed that the Co(II) complex with ortho-phenylenediamine shows a similarity to catalase during the disproportionation of hydrogen peroxide.

Key words: ortho-phenylenediamine, methyl-ortho-phenylenediamine, nitro-ortho-phenylenediamine, complexes, catalytic activity