

Remerciements

Avant tout, je tiens à remercier Dieu le tout puissant pour m'avoir donné la force, la volonté, la patience et le courage nécessaire pour réaliser ce travail.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de chimie physique, département de chimie de la faculté des sciences de l'UMMTO.

Mes remerciements vont :

A ma promotrice, **Madame N. KICHOU** Maître de Conférences classe A à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Et ma Co- Promotrice **Madame N. GUECHTOULI** Maître de Conférences class B à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour leurs encadrements qui ont été très bénéfique pour la réalisation de ce travail, avec beaucoup de compétences, d'enthousiasme et de disponibilité.

A **Madame K. IGHIL AHRIZ**, Maître de Conférences classe B à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, qui nous fait le grand honneur de présider ce jury de soutenance. A **Madame A. FELLAH**, Maitre-Assistant classe A à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, qui nous font l'honneur de juger ce travail.

Au responsable du laboratoire du département de Chimie à l'Université Saad Dahleb de Blida pour leurs gentillesse et leurs aides dans la réalisation des analyses IR.

Les Ingénieurs du laboratoire de chimie Physique pour ses conseils et sa confiance qui nous a permit de travailler dans les meilleures conditions possibles.

Dans l'impossibilité de citer tous les noms, mes sincères remerciements vont à tous ceux et celles, qui de près ou de loin, ont permis par leurs conseils et leurs compétences la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

*A mon père MOULOUD et ma mère AICHA qui m'ont
soutenu moralement et au long de mes études.*

Aussi je dédie ce travail A mes sœurs : Soumia,

Hanane et Asma

A ma sœur Ahlem, son mari Amer et ses enfants

Samy et Wassim.

A tous mes amis et camarades

A tous ceux que j'ai connus qui m'ont aidée et soutenue.

*A tous mes camarades de la promotion 2019 et à tous
les étudiants en chimie physique*

NABIL

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Rappels bibliographiques	
I. Les métaux	3
I.I Nickel	3
I.II Palladium	3
II. Méthodes physiques et chimiques d'analyse	4
II.I Point de fusion	4
II.II Gravimétrie	5
II.III Méthodes spectrales d'analyse	5
II.III.1 Spectroscopie infrarouge (IR)	5
II.III.2 Spectroscopie UV-visible	6
II.III.3 Résonance magnétique nucléaire (RMN)	6
III. Etude théorique des complexes	7
III.I Equation de Schrödinger	7
III.II Approximation Born-Oppenheimer	8
III.III Approximation orbitalaire	9
III.IV Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	10
Chapitre II : Etudes spectroscopiques de complexes à base de Ni-DMG et Etude Théorique.	
I. Synthèse	12
II. Caractérisation et Méthodes théoriques	13
II.1 Méthodes théoriques	13
II.2 Caractérisation	13
II.2.1 Spectroscopie IR	17
II.2.2 Etude RMN H ¹	20
II.2.3 Etude par spectroscopie UV-visible	21
III. Géométrie	24
III.1 Ligand	24
III.II Complexes	24
III.III Energie de liaison	27
III.IV Charge NBO et le moment dipolaire	28
III.V Orbitale moléculaire frontière	29
Chapitre III : Prédiction théorique et Synthèse des Complexes Pd-DMG	
I. Etude théorique	30
I.I Détails de calculs	30

Sommaire

I.II Résultats et discussions	30
I.III Orbitales Moléculaires Frontières (OMF)	35
I.IV Charge NBO (Natural Bond Orbital)	36
I.V Moment dipolaire	36
I.VI Energie de complexation	36
II. Synthèse des Complexes	37
Conclusion	39
Les références	
Résumé	

INTRODUCTION GENERALE

Introduction

Les complexes sont des édifices polyatomiques dans lesquels un cation métallique qui est le centre coordinateur se lie de façon covalente à des molécules neutres ou anionique, qui présentent des ligands.

Les métaux de transition avec leurs sous niveaux **d** incomplets jouent un rôle important dans la formation et la stabilité des complexes. Les complexes de métaux de transition ont attirés l'attention de nombreux chercheurs à cause de leur rôle dans un grand nombre de domaines : catalyse, métallurgie, biologie, médecine et environnement.

Parmi les complexes les plus connus, on peut retenir ceux du nickel et du palladium à base des Oximes. Les oximes sont d'excellents ligands organiques, comportant les atomes donateurs N et O, ont révélé une grande capacité complexante et contribuent à la stabilisation des états d'oxydation élevés des éléments de transition en particulier avec le Nickel [1-10].

L'identification formelle de l'état d'oxydation du métal dans les complexes isolés lors de la synthèse suscitée, a nécessité l'adoption de deux modes de préparation. Le premier, est réalisé à l'air libre et à température ambiante. Le second, est effectué dans les mêmes conditions, mais en présence d'un agent chimique oxydant. Notre choix s'est porté sur le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) dont les produits d'oxydation sont connus et largement commentés [11].

L'objectif de notre travail est la mise en évidence de l'établissement d'échanges redox entre l'ion métallique Ni(II) et le ligand oxime (la dimethyl glyoxime) en adoptant une nouvelle méthode de synthèse notamment la synthèse hydrothermale.

L'ensemble des méthodes d'analyse spectrales et physico-chimiques appliquées aux complexes synthétisés telles que l'analyse élémentaire, la spectroscopie IR, la résonance magnétique nucléaire (RMN du proton) et la spectroscopie UV-visible ont permis de déceler les transformations subies parfois par les chélatants ainsi que leurs modes de coordination et ont confirmé l'oxydation de Ni(II) en Ni(III) et Ni(VI). Une étude théorique a été effectuée au moyen de la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base LANL2DZ avec le programme Gaussian 03, dans le but de vérifier la stabilité des complexes isolés.

Sur la base des données récoltées, des structures décrivant les différents chélates ont été proposées.

Une recherche bibliographique approfondie a montré que la dernière décennie a vu paraître un nombre considérable de travaux portant sur la réactivité de palladium vis-à-vis des oximes[6].

Introduction

Dans cette optique, Au début, une étude théorique d'autres complexes hypothétiques de la même famille à base de palladium avec les différents nombres d'oxydation ; Pd(III) et Pd(IV), a confirmé leur stabilité. Par la suite, le métal divalent Pd(II) a été complexé avec la dimethylglyoxime selon le même procédé adopté pour Ni(II) [12].

De ce fait, ce manuscrit est structuré comme suit :

- Dans le premier chapitre, nous décrivons différents techniques d'analyse spectrale et physico-chimiques.
- Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse, la caractérisation de complexes Nickel – dimethylglyoxime et leur étude théorique.
- Dans le troisième chapitre, avant d'entamer la procédure expérimentale, qui est la synthèse chimique, une étude théorique portant sur l'aptitude complexante du Pd (II) vis-à-vis de la dimethylglyoxime a été menée.
- Nous dégagerons, en conclusion, les résultats les plus marquants de cette étude.

Chapitre I

Rappels bibliographiques

Chapitre 1 : Rappels bibliographiques

I. Les métaux

I.1. Nickel

Le nickel est un élément de transition du bloc d, le plus léger du groupe 10.

L'atome de nickel possède deux configurations électroniques, $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ et $[\text{Ar}] 3d^9 4s^1$. Le nickel est un métal blanc, argenté qui possède un éclat poli. Il représente de 0,8 à 0,9% de la croûte terrestre, et fait partie des groupes des minéraux non ferreux. Il est solide et dur : ductile ou malléable. L'ion nickel est un métal redox actif qui peut exister aux degrés d'oxydation (+II) d^8 ou (+III) d^7 dans la gamme usuelle de potentiels. L'étude de la chimie de coordination du nickel a suscité un intérêt considérable ces dernières années [13]. Depuis, l'ion Ni(II) joue un rôle important dans le processus biologique et géochimique [13]. L'ion Ni(II) de configuration d^8 a tendance à former des complexes de géométrie plan carrée et octaédrique d'une grande stabilité [13]. Le Ni(II) forme des sels avec presque tous les anions en solution aqueuses et en absence d'un ligand complexant fort, il existe sous forme d'un ion vert $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ [14]

Tableau 1 les propriétés chimiques du Nickel

Numéro atomique	28
Masse atomique	58.71g.mol^{-1}
Masse volumique	8.9g.cm^{-3} à 20°C
Température de fusion	1453°C
Température d'ébullition	2913°C
Configuration électronique	$[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$

I.II. Palladium

Le palladium est un métal blanc argenté ou de couleur acier brillant, parfois gris blanc, malléable et mou, assez semblable au platine. Mais ce platinoïde léger, minéral de maille cubique face centrée pourtant compacte, est le moins dense des métaux du groupe du platine .

Le palladium est l'élément chimique de numéro atomique 46, de symbole Pd.

Chapitre 1 : Rappels bibliographiques

Le palladium est parfois considéré comme un métal noble, pour les applications des métaux précieux.

Les états d'oxydation usuels du palladium sont 0, +1, +2 et +4. Bien qu'à l'origine on pensait que certains composés contenaient du Pd(III), aucune preuve n'a jamais justifié l'existence du palladium au degré d'oxydation +3. Par la suite, de nombreuses études par diffraction des rayons X ont montré que ces composés contenaient un dimère de palladium(II) et de palladium(IV) à la place. Récemment, des composés présentant un état d'oxydation de +6 ont été synthétisés [15]

Tableau 2 les propriétés chimiques du Palladium

Numéro atomique	46
Masse atomique	106.4 g.mol ⁻¹
Masse volumique	12,02 g.cm ⁻³ (20 °C)
Température de fusion	1 554,8 °C
Température d'ébullition	2 963 °C
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰

II. Méthodes physiques et chimiques d'analyse

II.I. Point de fusion

Le point de fusion ou la température de fusion d'un corps 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. Les points de fusions des composés étudiés sont déterminés en utilisant des tubes capillaires contiennent des petites quantités de nos échantillons placés dans un appareil digital de type Melting point Apparatus, SMP30, dont la température maximale est fixée à 390°C.

Chapitre 1 : Rappels bibliographiques

II.II. Gravimétrie

Cette méthode permet de doser l'élément métallique présent dans les complexes. Ces derniers sont calcinés au four, sous forme d'oxyde, à des températures élevées s'étalant de 600 à 800°C.

II.III. Méthodes spectrales d'analyse

La spectroscopie est basée sur l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Ces interactions sont nombreuses, les plus intéressantes et les plus étudiées font appel au phénomène d'absorption, celui-ci peut être défini par sa fréquence, sa longueur d'onde et son nombre d'onde [16], les méthodes spectroscopiques utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative de composés inorganiques et organiques sont basées sur l'émission et l'absorption des rayonnements UV- Visible et infrarouge par espèces atomique et moléculaire [17].

II.III.1. Spectroscopie infrarouge (IR)

L'infrarouge est le domaine classique des molécules organiques donnant des informations sur les groupements fonctionnels présents dans une molécule. Les modes de vibration d'un groupement chimique dépendent fortement du reste de la molécule, chaque molécule produit un spectre d'absorption qui lui est caractéristique [18]. Le domaine qui représente le plus grand intérêt pour le chimiste est très limité et s'étend de 4000 à 660 cm^{-1} . Les molécules absorbent l'énergie de ces radiations en modifiant leurs énergies de vibration [19].

La spectrométrie infrarouge s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule en mettant en évidence la présence de liaisons entre les atomes.

L'absorption de l'infrarouge s'observe pour des complexes métalliques liés par covalence qui sont généralement actifs dans la région infrarouge de grande longueur d'ondes.

Principe

L'enregistrement du spectre infrarouge d'un composé solide nécessite des techniques particulières. La plus simple est la mise en solution dans un solvant mais le spectre obtenu est généralement perturbé par les bandes d'absorption du solvant. En fait la technique la plus utilisée pour les solides pulvérulents est le pastillage avec du bromure de potassium. On mélange quelques milligrammes de l'échantillon solide avec du bromure de potassium en poudre parfaitement sec, la répartition homogène du produit dans le bromure de potassium est

Chapitre 1 : Rappels bibliographiques

obtenue en broyant le mélange de deux produits dans un mortier en agate et l'ensemble est ensuite placé dans un moule cylindrique entre deux pistons et soumis à une pression d'environ 7000 à 8000 bars. On obtient une pastille pratiquement transparente, d'environ 1 millimètre d'épaisseur, qui sera placée sur le faisceau du spectroscope. Le bromure de potassium étant transparent dans l'infrarouge classique (4000 à 600 cm^{-1}) on obtient uniquement les bandes d'absorption du composé. En particulier, il faut que les produits utilisés soient parfaitement sec et que le mélange soit réalisé correctement mais rapidement pour éviter l'absorption de l'humidité atmosphérique. La manipulation du moule et de la pastille doivent se faire avec beaucoup de précautions.

Dans notre étude, les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre IR à transformée de Fourier de marque FTR Brucker alpha. Le domaine exploité s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} .

II.III.2. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible nous renseigne sur le mode de coordination de l'ion central avec le ligand. Cette méthode est fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Lorsque cette dernière absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UV/Visible modèle SHIMADZU 4200.

II.III.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire se révèle être l'une des techniques les plus largement utilisées pour l'étude des structures moléculaires.

Par l'étude des spectres RMN ^1H , des informations précieuses telles que, le nombre, la nature et l'environnement des atomes hydrogènes d'une molécule peuvent être déterminés.

De par cela, la RMN ^1H constitue une méthode d'analyse judicieuse, aussi bien quantitative que qualitative, pour les protons.

Cette technique possède de très vastes applications, particulièrement, dans le domaine de la chimie organique. Nos différents spectres RMN ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre RMN Brucker AM 300.

Chapitre 1 : Rappels bibliographiques

III. Etude théorique des complexes

La chimie théorique a énormément progressé durant ces années surtout avec le développement de l'informatique et la mise au point des logiciels permettant d'effectuer des calculs compliqués, qui aboutissent aux propriétés physico-chimiques de la molécule concernée, en un temps optimal et sans avoir accès à l'expérience.

Ce chapitre abordera les notions de base en chimie quantique.

III.I. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est une équation aux dérivées partielles que l'on peut admettre comme postulat de la mécanique ondulatoire, tout comme la deuxième loi de Newton. [20]

Elle s'écrit de la façon suivante :

$$\hat{H}\Psi = E \quad (1)$$

\hat{H} est opérateur hamiltonien décrivant les interactions entre les particules constituant le système étudié. C'est la somme de deux opérateurs : celui de l'énergie cinétique T et l'autre de l'énergie potentielle V :

$$\hat{H} = T + V \quad (2)$$

E est l'énergie totale et Ψ la fonction d'onde décrivant l'état du système.

Pour un système moléculaire composé d'électrons de coordonnées (r) et de noyaux de coordonnées (R) s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_E(r) + \hat{T}_N(R) + \hat{V}_{EE}(r) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{V}_{EN}(r, R) \quad (3)$$

Dans cette expression, les termes \hat{T}_E et \hat{T}_N sont les opérateurs énergie cinétique des électrons et des noyaux respectivement s'exprimant tous deux sous la forme de sommes de contributions individuelles :

$$\hat{T}_E(r) = - \sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} \quad (4)$$

Chapitre 1 : Rappels bibliographiques

$$\hat{T}_N(R) = -\sum_{K=1}^M \frac{\Delta_K}{2M_K} \quad (5)$$

Δ_i est l'opérateur Laplacien relatif à l'électron i et s'écrit :

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (6)$$

Les termes \hat{V}_{EE} , \hat{V}_{NN} et \hat{V}_{EN} sont respectivement les opérateurs énergie potentielle électron-électron, noyau-noyau et électron-noyau, d'expressions :

$$\hat{V}_{EE}(r) = \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (7)$$

$$\hat{V}_{NN}(R) = \sum_{K<L}^M \frac{Z_K Z_L}{r_{KL}} \quad (8)$$

$$\hat{V}_{EN} = -\sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} \quad (9)$$

Z_K et Z_L représentent les charges du noyau ayant le classement K et L et les grandeurs r_{iK} , r_{ij} et r_{KL} caractérisent respectivement la distance entre l'électron i et noyau K , distance entre les électrons i et j et la distance entre les deux noyaux K et L .

Donc, l'hamiltonien s'exprime comme suit :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} - \sum_{K=1}^M \frac{\Delta_K}{2M_K} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K<L}^M \frac{Z_K Z_L}{r_{KL}} - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} \quad (10)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger (1), dans le cas d'un système moléculaire, est très compliquée. Pour cela, il faut effectuer des simplifications en employant des approximations telles que l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation orbitélaire.

III.II. Approximation Born-Oppenheimer

Elle consiste à séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. En effet, les masses des noyaux sont très élevées par rapport à celles des électrons, ce qui fait que les amplitudes des mouvements nucléaires sont plus faibles que celles des mouvements électroniques. Ainsi, on peut négliger $\hat{T}_N(R)$ de l'énergie cinétique des noyaux. [21]

La relation (3) devient :

$$\hat{H} = \hat{T}_E(r) + \hat{V}_{EE}(r) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{V}_{EN}(r, R) \quad (11)$$

Chapitre 1 : Rappels bibliographiques

L'utilisation de cette approximation a pour intérêt d'exprimer la fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger, sous forme d'un produit de deux fonctions :

$$\Psi(r, R) = \Psi_R(r) \Phi(R) \quad (12)$$

Où $\Psi(r, R)$ est la fonction d'onde totale à n électrons et N noyaux, $\Psi_R(r)$ est la fonction électronique et $\Phi(R)$ est la fonction d'onde nucléaire R et r désignent respectivement l'ensemble des coordonnées nucléaires et électroniques.

La résolution de l'équation (1) se réduit à la résolution de l'équation de Schrödinger électronique :

$$\hat{H}_e(r, R) \Psi_e(r, R) = \varepsilon(R) \Psi_e(r, R) \quad (13)$$

$$\text{Avec : } \hat{H}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T}_E(r) + \hat{V}_{EN}(r, R) + \hat{V}_{EE}(r) \quad (14)$$

$\hat{H}_e(r, R)$ représente l'hamiltonien électronique et $\varepsilon(R)$ est l'énergie électronique.

III.III. Approximation orbitalaire

Cette approximation consiste à exprimer que la fonction d'onde électronique Ψ_e est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système.

L'approximation orbitalaire, introduite par Hartree en 1928 [22], consiste à découpler les $2n$ électrons en développant la fonction $\Psi(1,2,\dots,2n)$ en un produit de $2n$ fonctions mono électroniques. Pour un système à $2n$ électrons, la fonction d'onde polyélectronique s'écrira sous forme d'un produit de spin-orbitales normalisées :

$$\Psi = \psi_1(1) \cdot \psi_2(2) \cdot \psi_3(3) \dots \dots \dots \psi_{2n}(2n) \quad (15)$$

Pour un système polyélectronique, l'équation de Schrödinger électronique ne peut être résolue exactement à cause du terme de la répulsion électronique $\hat{V}_{EE}(r)$ qui dépend des coordonnées des deux électrons i et j et qui empêche la séparation des variables, ce qui nous conduit à effectuer des approximations qui portent sur la simplification de l'hamiltonien \hat{H}_e ou de la forme analytique de la fonction d'onde Ψ_e .

Deux catégories de méthodes quantiques sont distinguées :

- La première comprend les méthodes non empiriques (ab initio), semi empiriques et empiriques.
- La seconde est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Chapitre 1 : Rappels bibliographiques

Dans la première catégorie, la détermination des propriétés électroniques de tout système moléculaire nécessite la connaissance de la fonction d'onde, alors que pour la seconde c'est la connaissance de la densité électronique qui détermine ces propriétés.

III.IV. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est beaucoup développée ces dernières années.

Cette méthode offre, pour la plupart des structures moléculaires complexes, une description cohérente et fiable des géométries moléculaires et des observations physiques associés. Elle est largement utilisée ces dernières années au point qu'elle est en train de dépasser les méthodes classiques ab- initio de Hartree-Fock et post Hartree-Fock. Ceci est principalement dû au fait qu'elle fournit d'une part des résultats aussi précis que les méthodes conventionnelles pour un coût de calcul moindre, et elle est d'autre part plus facile d'emploi.

La fonctionnelle et la dérivée fonctionnelle sont des entités mathématiques de première importance dans la théorie DFT. Mathématiquement, on désigne par « fonctionnelle » une entité qui associe une fonction $F[f]$ à toute fonction f . en d'autres termes, c'est une fonction de fonction.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi (1927) [23,24] qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en termes de fonctionnelles de la densité électronique $p(r)$.

La densité électronique est une densité de probabilité représentant la probabilité de trouver un des N électrons dans le volume élémentaire dr et qui s'exprime par le carré de la fonction d'onde intégré sur les coordonnées des $N-1$ électrons, donnée par l'équation (1):

$$p(r) = \sum_i^N n_i \sum_S |\Psi_i(r,s)|^2 \quad (16)$$

Mais ce n'est qu'en 1964 que la formulation exacte de ce modèle appelé théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) fut proposée par Hohenberg et Kohn [25].

L'idée centrale de la DFT est d'exprimer toutes les caractéristiques d'un système quantique non pas à l'aide de la fonction d'onde Ψ mais plutôt en fonction de la densité électronique $\rho(r)$. En particulier, l'énergie électronique totale d'un système peut être écrite sous la forme d'une somme de fonctionnelle :

Chapitre 1 : Rappels bibliographiques

$$E = F[\rho] = T[\rho] + E_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (17)$$

$T[\rho]$: est la fonctionnelle énergie cinétique.

$E_{Ne}[\rho]$: est la fonctionnelle énergie d'attraction électron-noyau :

$$E_{Ne}[\rho] = \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (18)$$

$V_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle énergie de répulsion électron-électron, qui est décomposée en deux fonctionnelles :

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (19)$$

Où $J[\rho]$ est la fonctionnelle coulombienne des interactions classiques électron-électron telle que :

$$J(\rho) = \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (20)$$

Et $E_{XC}[\rho]$ est la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui contient les interactions électron-électron non classiques, cette dernière s'écrit généralement comme la somme d'une fonctionnelle d'échange $E_x[\rho]$ et d'une fonctionnelle de corrélation $E_C[\rho]$:

$$E_{XC}[\rho] = E_x[\rho] + E_C[\rho] \quad (21)$$

Chapitre II

Etudes spectroscopiques de complexes à base de Ni-DMG et Etude Théorique.

Chapitre II : Etudes spectroscopiques de complexes à base de Ni- dimethylglyoxime et Etude Théorique.

La réactivité de la dimethylglyoxime (DMG), sur le Ni(II), est appréhendée dans cette partie de notre travail, en adoptant une technique de synthèse pas très souvent utilisée pour la préparation des composés de coordination, à savoir, la synthèse hydrothermale [26].

Cette dernière, est plus fréquemment utilisée pour l'élaboration de composés microporeux et méso poreux. Néanmoins, ce procédé s'est révélé une méthode de choix qui permet un contrôle permanent des paramètres de synthèse : Le temp de la synthèse, volume et température du milieu réactionnel.

Une étude structurale, énergétique (énergies de liaison, énergies de complexation), spectrale (IR, RMN ^1H et UV) et électronique (charges NBO) a été effectuée au moyen de la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base LANL2DZ [27] avec le programme Gaussian 03[28], pour le ligand et tous les complexes considérés. Les résultats trouvés ont été comparés à ceux obtenus expérimentalement.

I. Synthèse

Afin de définir l'état du nickel dans les chélates, isolés par précipitation, deux procédés de synthèse ont été adoptés. Le premier, en absence d'un quelconque oxydant, le second, par contre, est réalisé en présence d'un oxydant potentiel, à savoir $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Ce dernier, est connu pour oxyder le nickel (II) à des états supérieurs [29].

Les complexes sont isolés par précipitation à partir d'un mélange eau éthanol à 50% en volume. En absence d'oxydant, le procédé consiste à mélanger 1mmole de nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissoute dans un minimum d'eau distillée à 3 mmole d'oxime dissoutes dans un volume équivalent d'éthanol. Le pH est fixé au pH = 11 par ajout d'ammoniac concentrée (25%).

En présence d'oxydant, mélanger une solution aqueuse contenant 1 mmole de nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 3 mmole de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, dissoutes également dans l'eau distillée. Le pH est ajusté à 11 par l'ammoniac concentré.

Après mélange, le milieu réactionnel est transvasé dans un réacteur en acier inoxydable chemisé de téflon. Le réacteur est introduit dans un four porté à 100°C pendant 24 heures.

Après ce temps, le mélange est récupéré, filtré, lavé à l'eau et avec un mélange eau (50%) – éthanol (50%). Il est ensuite séché à l'étuve (80°C) pendant quelques jours.

Chapitre II : Etudes spectroscopiques de complexes à base de Ni- dimethylglyoxime et Etude Théorique.

II. Caractérisation et Méthodes théoriques

Faisant appel aux techniques conventionnelles d'analyse (IR, RMN ^1H et (UV)), les différents produits de ces synthèses ont été caractérisés et leur diversité est mise en évidence.

II.1. Méthodes théoriques

En l'absence de structures cristallines, nous avons mené une étude théorique au moyen de la méthode DFT//B3LYP/LANL2DZ [27] en phase gazeuse, au moyen du logiciel Gaussian 03 [28]. Le logiciel GaussView a été utilisé afin de visualiser les géométries optimisées, ainsi que les modes normaux de vibration.

Une optimisation complète de géométrie a été effectuée pour chaque composé, suivie d'un calcul de fréquences de modes normaux de vibration pour confirmer les états stationnaires. Ainsi, les paramètres structuraux, énergétiques (énergies de liaison, écarts HOMO / LUMO), spectrales (spectrale (IR, RMN ^1H et UV) et électroniques (charges NBO) pour tous les systèmes considérés ont été déterminés. La stabilité des complexes a été comparée en calculant les énergies de complexation.

L'analyse des charges NBO a été réalisée au moyen du programme NBO implémenté dans le programme gaussien 03. Les calculs RMN ^1H ont été effectués dans le solvant CHCl_3 .

La caractérisation des états excités et des transitions électroniques a été réalisée en utilisant la méthode DFT.

Des énergies d'excitation ont été calculées pour les 20 premiers états excités singulets, afin de reproduire les spectres électroniques expérimentaux.

Les résultats théoriques ont été comparés à ceux expérimentaux.

II.2. Caractérisation

Les deux chélates C_1 et C_2 isolés, respectivement, en absence et en présence de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et soumis à l'analyse élémentaire répondent aux formulations successives :

$\text{Ni(III)(C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O)}_2\text{OH}$ et $\text{Ni(IV)(C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O)}_2(\text{OH})_2$.

La nature non électrolytique des complexes C_1 et C_2 est justifiée par les valeurs des conductivités molaires mesurées dans le DMSO, respectivement, 2.26 et $4.58 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

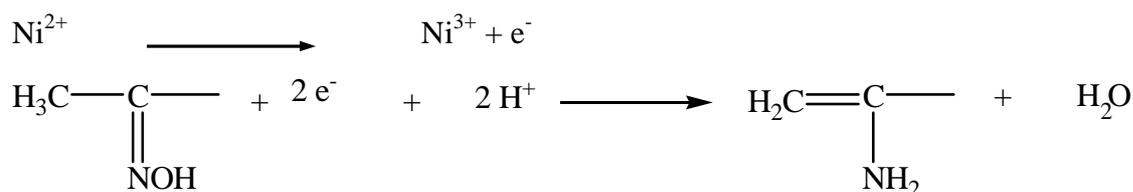
Les mesures de susceptibilités magnétiques ont montré le paramagnétisme du complexe C_1 ($\mu = 1,7 \text{ MB}$) et le diamagnétisme du complexe C_2 .

Chapitre II : Etudes spectroscopiques de complexes à base de Ni- dimethylglyoxime et Etude Théorique.

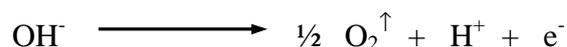
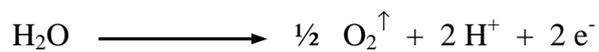
L'ensemble des propriétés physiques des produits issus de la synthèse hydrothermale et les résultats expérimentaux des analyses élémentaires effectuées sur les chélates isolés, ainsi que les pourcentages en C, H, N, et Ni calculés correspondant aux formules structurales proposées, sont regroupés dans le tableau 1.

➤ Complexe C1

La présence de Ni (III) dans ce complexe est probablement due aux différentes séquences mentionnées ci-dessous :



Les protons provenant de l'oxydation des ions OH^- (milieu alcalin) ou des molécules H_2O :



Ainsi, le complexe C1 est formé comme suit :



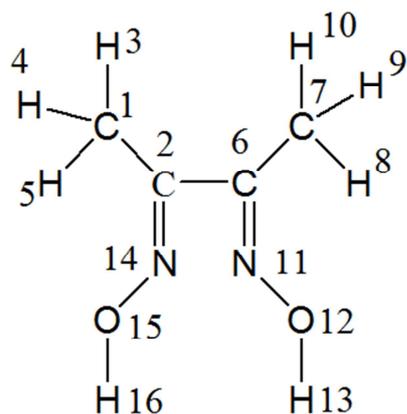
➤ Complexe C2

Les mêmes échanges observés pour le complexe C1 se produisent pour le complexe C2.



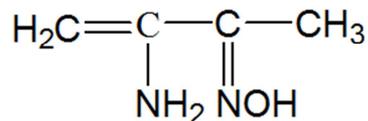
Les structures proposées expérimentalement pour les complexes C1 et C2 sont données sur la figure 1.

Chapitre II : Etudes spectroscopiques de complexes à base de Ni- dimethylglyoxime et Etude Théorique.



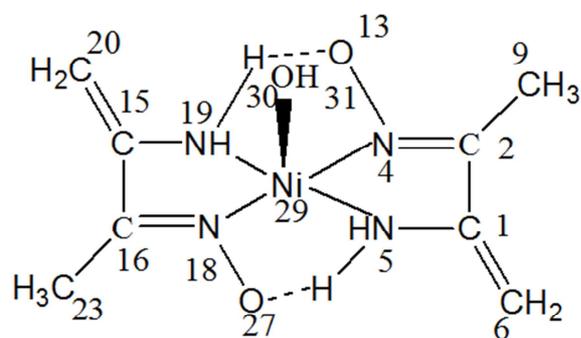
butane-2,3-dione dioxime

H₂L

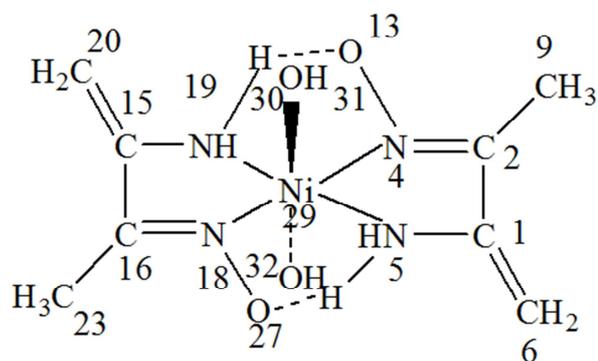


3-aminobut-3-en-2-one oxime

HL*



C1



C2

Figure. 1 : Structure de ligand et les structures proposées expérimentalement pour les complexes C1 et C2.

Chapitre II : Etudes spectroscopiques de complexes à base de Ni- dimethylglyoxime et Etude Théorique.

Tableau 1 : Les propriétés physiques des produits issus de la synthèse hydrothermale et les résultats expérimentaux des analyses élémentaires effectuées sur les chélates

Complexe	Formule	Formule Chimique	M	couleur	P _f (°C)	μ (BM)	Λ _M Ω ⁻¹ .cm ² .mol ⁻¹	Analyses Calculées %			
								C	H	N	Ni
C1	Ni(III)(C ₄ H ₇ N ₂ O) ₂ OH	NiC ₈ H ₁₅ N ₄ O ₃	273,7	Reddis h	300	1,70	2,26	35,07 (34,86) ^a	5,48 (5,02) ^a	20,4 (19,88) ^a	21,45 (22,10) ^a
C2	Ni(IV)(C ₄ H ₆ N ₂ O) ₂ (OH) ₂	NiC ₈ H ₁₄ N ₄ O ₄	288,5	Reddis h Brown	253	dia	4,58	33,27 (33,48) ^a	4,85 (4,39) ^a	19,41 (18,89) ^a	20,34 (20,74) ^a

<i>Complexe</i>	<i>Solubilité</i>					
	DMSO	CHCl ₃	DMF	eau	Ethanol	Méthanol
C1	T.S	T.S	P.S	INS	M.S	S
C2	T.S	T.S	M.S	S	M.S	M.S

dia: diamagnetic

P_f : point de fusion, Λ_M : conductivités molaire dans le DMSO en Ω⁻¹.cm².mol⁻¹

T.S : très soluble, M.S : moyennement soluble, P.S : peu soluble, IN : insoluble, a : valeur théorique.

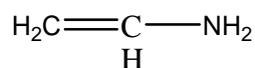
Chapitre II : Etudes spectroscopiques de complexes à base de Ni- dimethylglyoxime et Etude Théorique.

II.2.1 Spectroscopie IR

Expérimentalement, nous avons comparé les spectres IR obtenus pour les deux complexes étudiés avec ceux du ligand libre, afin de déterminer les sites de coordination impliqués dans la complexation. Nous les avons comparés aussi à ceux obtenus théoriquement.

Le spectre du complexe C₁ est parfaitement similaire à celui de C₂ et stipule, de ce fait, l'existence en son sein, des mêmes groupements fonctionnels.

La réactivité de la DMG sur le nickel, aussi bien en présence d'oxydant qu'en son absence, a mis en évidence la transformation de l'oxime en énamine :



Dans le domaine 3000-4000 cm⁻¹, domaine des grandes énergies, deux bandes larges assignées aux modes d'élongation des liaisons NH et OH, ont été observées.

Les nouveaux modes vibrationnels se développant à 1572, 1423 et 1240 cm⁻¹ sont attribués, respectivement, à la déformation d'une liaison C=C, à la vibration de déformation, dans le plan, d'un groupement vinylique et à l'élongation d'une liaison C-N [30].

La largeur de la bande à 1423 cm⁻¹ laisse supposer qu'il s'agit là du recouvrement de deux bandes, le premier relevé de la liaison C=N quant à la seconde, elle correspondrait à la déformation d'un groupement OH.

Le pic à 871 cm⁻¹ est du à la déformation, hors du plan, de la liaison =C-H du groupement vinylique. Ceci, confirme la formation d'une fonction énamine par réduction de l'une des deux fonctions oximes de la DMG.

Les liaisons métal – coordinats Ni-O, Ni-N_{amine} et Ni-N_{oxime} sont localisées à 520, 496 et 429 cm⁻¹, respectivement.

Les spectres théoriques du ligand et ses complexes sont en accord avec ceux trouvés expérimentalement.

Les vibrations caractéristiques expérimentales et théoriques du ligand et des complexes C1 et C2 sont résumées dans le tableau 2.

Chapitre II : Etudes spectroscopiques de complexes à base de Ni- dimethylglyoxime et Etude Théorique.

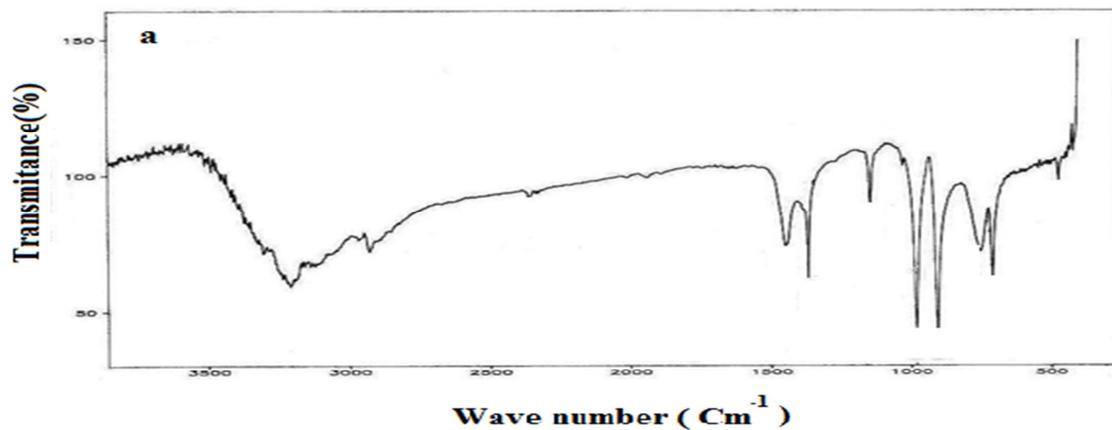


Figure. 2 : Spectre IR du ligand en Pastille de KBr

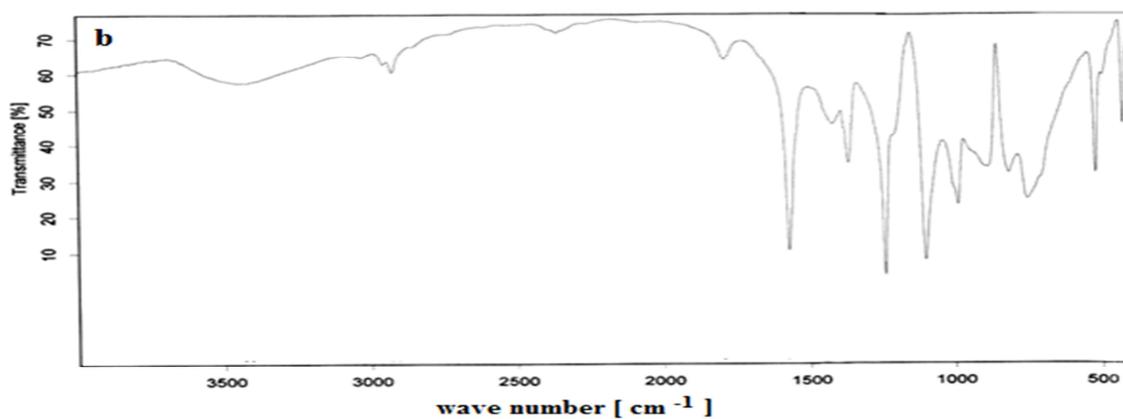


Figure. 3 : Spectre IR du Complexe C1 en Pastille de KBr

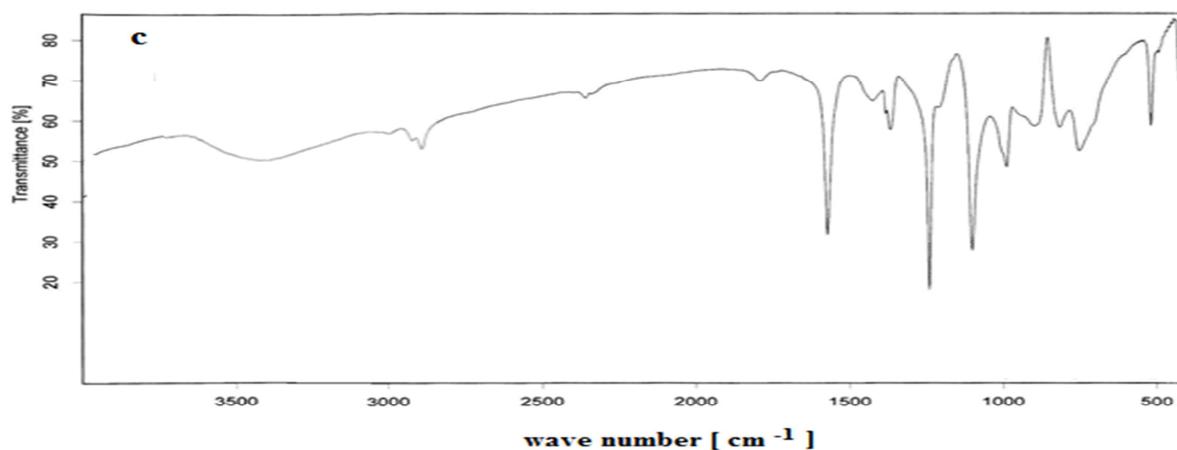


Figure. 4 : Spectre IR du Complexe C2 en Pastille de KBr

Chapitre II : Etudes spectroscopiques de complexes à base de Ni- dimethylglyoxime et Etude Théorique.

Tableau 2 : Les vibrations expérimentales et théoriques caractéristiques du ligand et des complexes C1 et C2.

Compound	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{CH}_2=)$	$\delta(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{CH}_2^*)$	$\delta(\text{CH}_3 \text{ Sym})$	$\delta(\text{CH}_2^{**})$	$\nu(\text{N-O})$	$\nu(\text{Ni-O})$	$\nu(\text{Ni-N})$
ligand	3000-3500		2900-3000				1447		1364		980		
ligand^a	3696 3697	3349-3511	3033-3169				1642 1651		1341 1343		995		
C1	3100-3500	3100-3500	3000-3050	2800-2940	1560 ep	1572	1571	1453 ep	1368	871	957	541	497 443
C1^a	3624	3349-3511	3033-3169	2882-2942	1485	1668-1691	1675-1695	1400 1402	1402 1410	891	-	437	496 429
C2	3100-3500	3100-3500	2950-3050	2850-2930	1560 ep	1572 ep	1572	1453 ep	1369	889	992	520	496 426
C2^a	3574 3652	3485-36661	2924-3031	2856 2924	1422	1605 1614	1575 1578	1454 1450	1401 1403	898	-	561 480	-

* Dans le plan , **hors plan, ep : épaulement . a: calculé par DFT.

Chapitre II : Etudes spectroscopiques de complexes à base de Ni- dimethylglyoxime et Etude Théorique.

II.2.2. Etude RMN ¹H

Les spectres théoriques du ligand et le complexe C2 sont en accord avec ceux trouvés expérimentalement.

Le spectre RMN du complexe C2 (**Figure. 5**) dans le chloroforme deutéré enregistre un signal autour de 3.4 ppm convient au recouvrement des résonances des groupements vinyliques (CH₂=) et aminés (-NH₂).

La résonance autour de 2 ppm est affectée aux deux groupements méthyliques.

Cette étude est résumée dans le tableau 3.

Tableau 3 : Données RMN ¹H du ligand et du complexe dans le chloroforme deutérié.

Composés	Déplacement chimique (δ) (ppm)	Attribution
Ligand	(H3, H8) 1,9 (1,5)	CH ₃
	(H5, H10) 1,9 (0,77)	
	(H4, H9) 1,9 (0,07)	
	(H13, H16) 3,50 (3,4)	-C=NOH
C2	(H11, H24) 2,00 (1,8)	CH ₃ *-C-
	(H10, H25) 2,0 (1,5)	
	(H12, H26) 2,0 (2,2)	
	(H7, H21) 3,40 (4,40)	CH ₂ *=C- and -C-NH ₂ *
	(H8, H22) 3,40 (4,33)	
	(H3, H28) 3,4 (2,8)	
	(H14, H7) 3,4 (5,5)	

Trouvé : experimental; (calc.): calculé par DFT.

Chapitre II : Etudes spectroscopiques de complexes à base de Ni- dimethylglyoxime et Etude Théorique.

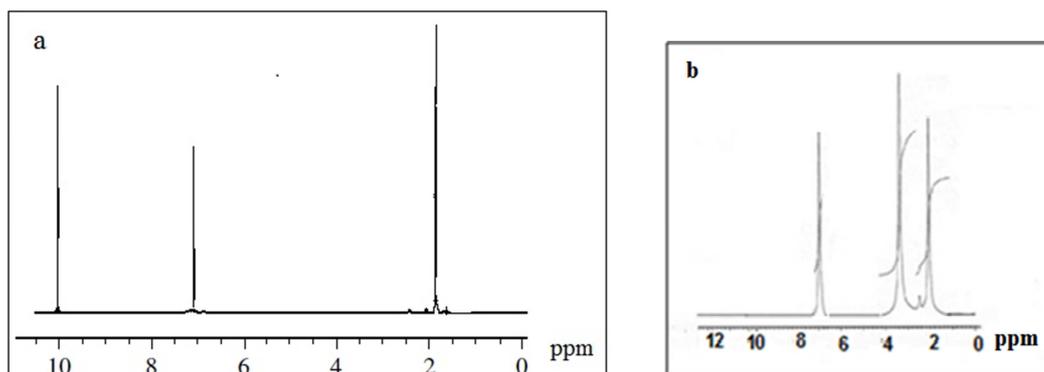


Figure. 5 : Spectre RMN de ^1H du Complexe C2 en Solution dans le Chloroforme Deutééré.

(a) Ligand, (b) complexe C2

II.2.3 Etude par spectroscopie UV-visible

Cette étude permet de confirmer les environnements des deux espèces différentes du nickel dans les deux complexes.

Les spectres électroniques d'absorption des complexes C1 et C2, solubilisés dans CHCl_3 (UV-visible et proche IR) comportent chacun une bande très intense autour de 290 nm assignée à une transition intraligand $\pi \longrightarrow \pi^*$ et une bande intraligand $n \longrightarrow \pi^*$ qui est enregistrée aux environs de 320-340 nm.

Les bandes de transfert de charge metal – ligand, se distinguent par des épaulements autour de 430 nm (complexe C1) et 367 nm (complexe C2).

Sur le spectre du chélate C1, deux autres absorptions situées à 550 nm et 890 nm, sont observables. Ces dernières, peuvent être attribuées à des transitions $d \longrightarrow d$ de l'espèce Ni(III) dans une configuration C_{4v} pseudo-pyramidale à base carrée [31].

La large bande observée, entre 450 et 550 nm, sur le spectre du complexe C2, peut correspondre au recouvrement des deux transitions $d \longrightarrow d$ caractéristiques de l'entité Ni(IV) dans un environnement octaédrique O_h (≈ 500 nm (${}^1A_1 \longrightarrow {}^1T_{2g}$) et ≈ 550 nm (${}^1A_1 \longrightarrow {}^1T_{1g}$)).

Chapitre II : Etudes spectroscopiques de complexes à base de Ni- dimethylglyoxime et Etude Théorique.

Les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau 4.

Tableau 4: Données d'absorption électronique (UV) du ligand et des complexes dans CHCl₃

Composes	λ (nm) (Attribution)	Environnement
Ligand	$\pi \rightarrow \pi^*$ 250 (242)	
C1	ep $\pi \rightarrow \pi^*$ 290 (283) ep $n \rightarrow \pi^*$ 320 (299) LMCT 430 (422, 429) $d \rightarrow d$ 550 (529, 571) $d \rightarrow d$ 890 (839, 889)	Pyramide Carrée distordue
C2	$\pi \rightarrow \pi^*$ 290 (292) ep $n \rightarrow \pi^*$ 340 (341) ep LMCT 376 (380) ep $d \rightarrow d (^1A_1 \rightarrow ^1T_{2g})$ 425 (480) $d \rightarrow d (^1A_1 \rightarrow ^1T_{1g})$ 500(511) $d \rightarrow d (^1A_1 \rightarrow ^1T_{1g})$ 550 (551)	Octaèdre distordu

ep: épaulement

Trouvé : expérimentalement ; (calc.): calculaté par DFT.

Chapitre II : Etudes spectroscopiques de complexes à base de Ni- dimethylglyoxime et Etude Théorique.

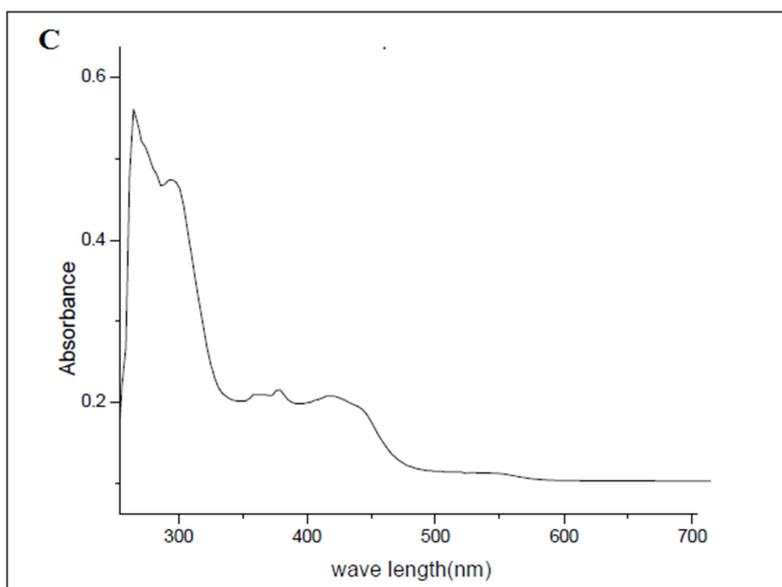
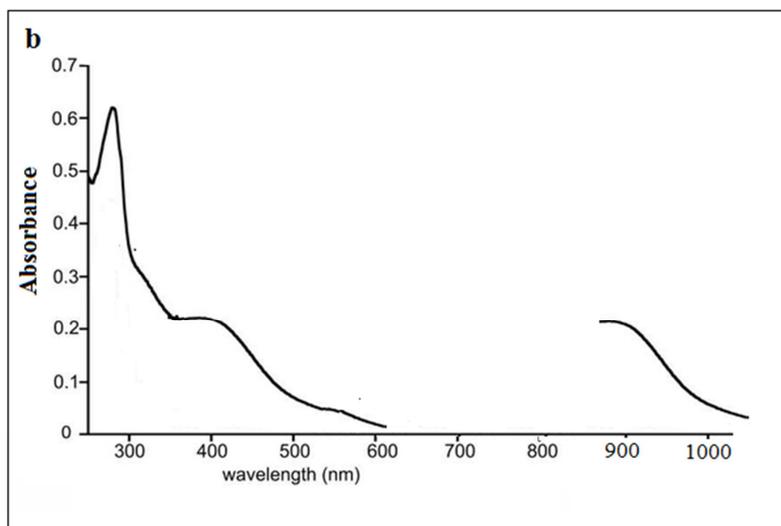
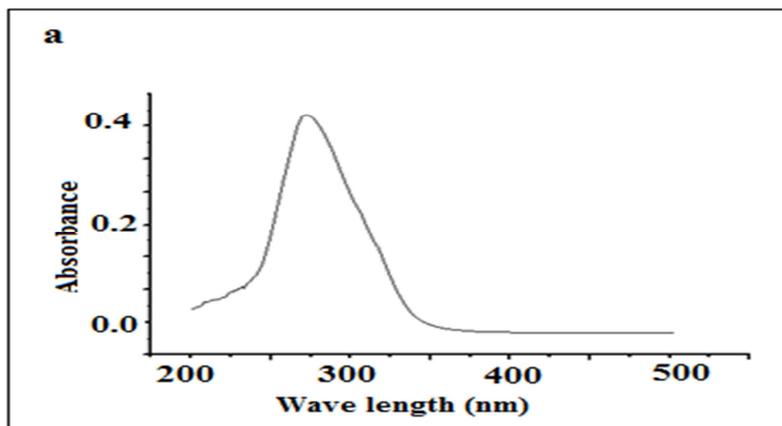


Figure. 6: Spectre d'absorption électronique du ligand et des complexes. a: ligand, b: C1 et c : C2.

Chapitre II : Etudes spectroscopiques de complexes à base de Ni- diméthylglyoxime et Etude Théorique.

III. Géométrie

III.1. Ligand

Les valeurs des angles trouvés montrent que les atomes de carbone sont hybridés sp^2 . L'angle N14-C2-C6-N11 ($178,6^\circ$) indique que N14 et N11 occupent une configuration trans. La figure 7 illustre les courbes de niveau des orbitales moléculaires sélectionnées du ligand. La plus haute densité des orbitales moléculaires occupées (HOMO) couvre les groupes oximes, tandis que les orbitales moléculaires inoccupées les plus faibles (LUMO) sont réparties sur les atomes N13, N14, C2 et C6.

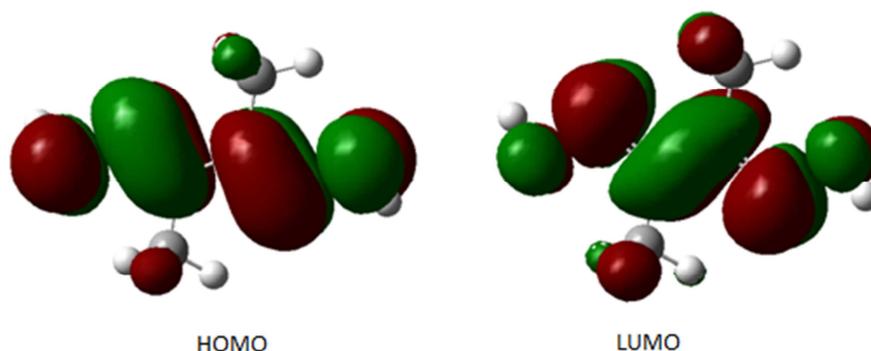


Figure.7 : Orbitales frontières du ligand diméthylglyoxime.

III.II. Complexes

L'optimisation des deux complexes conduit à une pyramide carrée légèrement déformée pour le complexe (C1). Cependant, le complexe (C2) a une structure octaédrique.

Dans le cas du complexe (C2), nous avons traité les deux états de spin : le bas et le haut. Celui du bas spin correspond au complexe le plus stable.

Les liaisons C1-C6 et C15-C20 dans les deux complexes sont plus courtes que toutes les liaisons C-C, ce qui confirme un caractère d'une double liaison et les autres liaisons C-C constituent sont des liaisons simples. Les liaisons C-H varient entre $1,083 \text{ \AA}$ et $1,103 \text{ \AA}$. Les liaisons entre les atomes formant les fragments liés au métal sont presque les mêmes, ceci étant dû à la symétrie de la molécule. Ce résultat confirme clairement que les complexes étudiés sont symétriques.

Nous rapportons la formation de liaisons hydrogènes (NH O) dans tous les composés considérés. En effet, dans le complexe (C1), il se forme deux liaisons hydrogène, une entre H17 liée à N19 et O30, qui est $2,202 \text{ \AA}$ et l'autre entre N19H28 et O13, qui est de $2,177 \text{ \AA}$. Ainsi, dans le complexe (C2), deux liaisons hydrogène ont été déterminées: N5H3 ... O30,

Chapitre II : Etudes spectroscopiques de complexes à base de Ni- dimethylglyoxime et Etude Théorique.

1,586 Å et O30H31 ... O27, de longueur 2,043 Å. Ces liaisons hydrogène intramoléculaires renforcent la stabilité de ces complexes.

Les liaisons Ni-N4, Ni-N5 respectivement, sont plus longues que Ni-N18, Ni-N19, de 0,016 Å et 0,154 Å. On a également constaté que la longueur de la liaison Ni-O32 est inférieure à celle de Ni-O30 de 0,022 Å, ces résultats indiquent que la géométrie de coordination autour du centre métallique est un octaèdre déformé.

Les angles de valences N19NiN5, N18NiN4 et O30NiO32 dévient de la linéarité. Les angles de liaison dévient de la linéarité (180 °) pour les complexes (tableau 5), indiquant une distorsion dans le plan basal autour de ces ions métalliques.

Nous notons que les longueurs des liaisons entre le métal central et les ligands dans la molécule (C1) sont plus courtes que celles correspondant au composé (C2). Cela indique que les ligands interagissent plus fortement avec l'ion métallique dans la molécule de (C1). Nous avons comparé nos paramètres structuraux avec ceux obtenus pour un dérivé de glyoxime à base de nickel étudié théoriquement par la méthode DFT / B3LYP / LANL2DZ par L. N. Nogheuet al. [32]. Dans le complexe (C1), la distance C1C2 correspond à une double liaison. En effet, il est plus court que celui correspondant au complexe étudié par Nogheu et al. correspond à une liaison simple. Les longueurs des liaisons C2N4 et C1N5 dans le complexe (C2) sont plus longues que celles correspondant au complexe synthétisé par Nogheu et al. [32] C1N1 et C2N2, tous deux de 1,302 Å. Ces valeurs sont cohérentes avec la nature différente de ces liens entre les deux complexes.

Tableau 5 : Principaux paramètres structurels optimisés (longueurs de liaison (Å), angles de liaison (°) et angles dièdres (°) des complexes étudiés en DFT / B3LYP / LANL2DZ.

Distances de liaison Des complexes	Complexe C1	Complexe C2
Ni29-N4	1,935 (1,922) ^a	1,951
Ni29-N5	1,942 (1,922) ^a	1,924
Ni29-N19	1,934 (1,922) ^a	1,924
Ni29-N18	1,919 (1,922) ^a	1,951
Ni29-O30	1,988	1,888
N4-O13	1,321 (1,355) ^a	1,314
N18-O27	1,322	1,314
N5-H3	1,032	1,026

Chapitre II : Etudes spectroscopiques de complexes à base de Ni- dimethylglyoxime et Etude Théorique.

N5-H14	1,026	1,032
N19-H28	1,029	1,026
N19-H17	1,033	1,032
N4-C2	1,337 (1,302) ^a	1,331
N5-C1	1,474	1,469
N18-C16	1,338	1,326
C15-C16	1,466	1,467
C1-C2	1,464 (1,480)	1,467
C1-C6	1,355	1,353
C15-C20	1,355	1,353
C16-C23	1,504	1,504
C2-C9	1,503	1,504
C6H7	1,084	1,097
C20-H21	1,084	1,084
C9-H10	1,097	1,096
Angles de valence(°)		
N19Ni29N5	177,4	179,9
N18NiN4	162,5	165,0
N4Ni29N5	84,4 (80,3) ^a	84,0
N19Ni29N18	84,5	84,0
N4Ni29N19	93,4	95,9
C1C6H7	121,0	120,9
Angles de torsion(°)		
N4C2C1N5	-10,4	14,5
N19C15C16N18	-10,3	-14,5
Ni29N4C2C1	-1,4 (-0,034) ^a	4,7

a: [33].

Chapitre II : Etudes spectroscopiques de complexes à base de Ni- dimethylglyoxime et Etude Théorique.

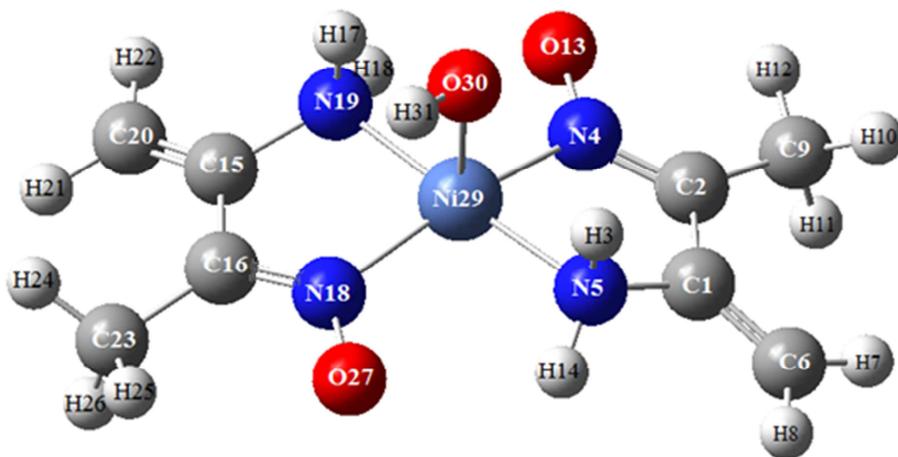


Figure. 8 : Structure moléculaire du complexe de C1 optimisée au niveau DFT / B3LYP / LANL2DZ.

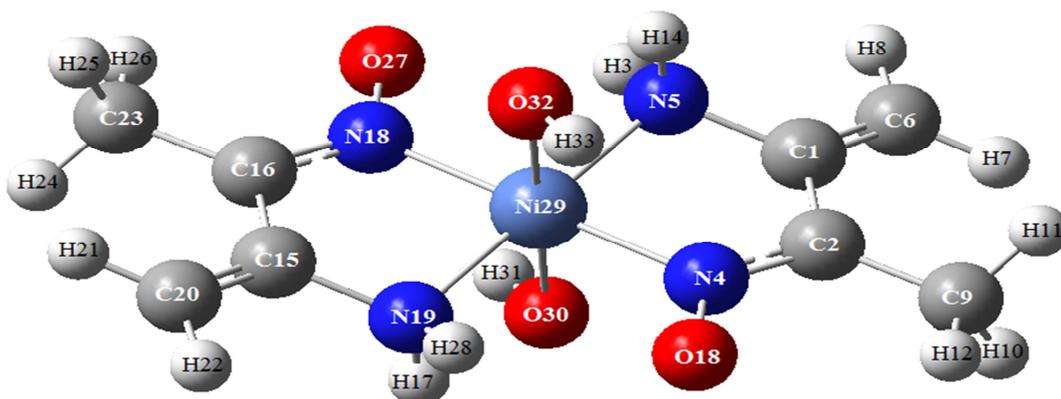


Figure. 9 : Structure moléculaire du complexe C2 optimisée au niveau DFT / B3LYP / LANL2DZ.

III.III. Energie de liaison

Par définition, c'est l'équivalence en valeur absolue de l'énergie de dissociation entre le métal et le ligand. Elle est définie par la relation suivante:

$$E_{binding} = E_{complex} - (E_{metal} + \Sigma EL)$$

Les résultats obtenus montrent que le complexe C2 est le plus stable par rapport à l'autre. Il correspond à l'énergie de complexation la plus faible (valeur négative la plus élevée). Nous

Chapitre II : Etudes spectroscopiques de complexes à base de Ni- dimethylglyoxime et Etude Théorique.

notons que les valeurs des énergies de complexation sont très élevées. Nous avons expliqué ce résultat par le nombre d'oxydation du métal élevé en Ni (III) et Ni (IV).

Tableau 6: Les énergies de liaisons (Kcal/mol) des complexes C1 et C2.

Complexe	E_{bonding} (Kcal/mol)
Complex C1	-1656,9
Complex C2	-3083,7

III.IV. Charge NBO et le moment dipolaire

La valence III de C1 et la valence IV de C2 dont les charges nettes des métaux sont 0.740 et 0.578 respectivement, confirme le caractère donneur du Nickel.

Les valeurs des moments dipolaires des complexes, reflète une symétrie supérieure du complexe C2.

Tableau. 7: Les charges NBO et le moment dipolaire calculus par DFT/B3LYP/LANL2DZ.

Paramètres	Complexe C1	Complexe C2	
NBO Charge			
Ni(III)	0,740	Ni(IV)	0,578
N₁	-0,005	N1	- 0,889
N₂	-0,851	N2	-0,107
N₃	-0,845	N3	-0,117
N₄	-0,100	N4	-0,868
O	-0,920	O30	-0,995
		O32	- 1.033
H	0,464	H31	0,450
		H33	0.480
Moment dipolaire (Debye)	2,4	1,2	

Chapitre II : Etudes spectroscopiques de complexes à base de Ni- dimethylglyoxime et Etude Théorique.

III.V. Orbitales moléculaires frontières

Les valeurs calculées des énergies HOMO et LUMO des complexes C1 et C2 obtenues en DFT ont été schématisées dans la figure 10. L'interprétation de cette figure montre que la HOMO est localisée sur les ligands tandis que la LUMO est majoritaire sur le métal et OH⁻. Quant au complexe C2, la HOMO est localisée sur les ligands, alors que la LUMO est située sur le métal.

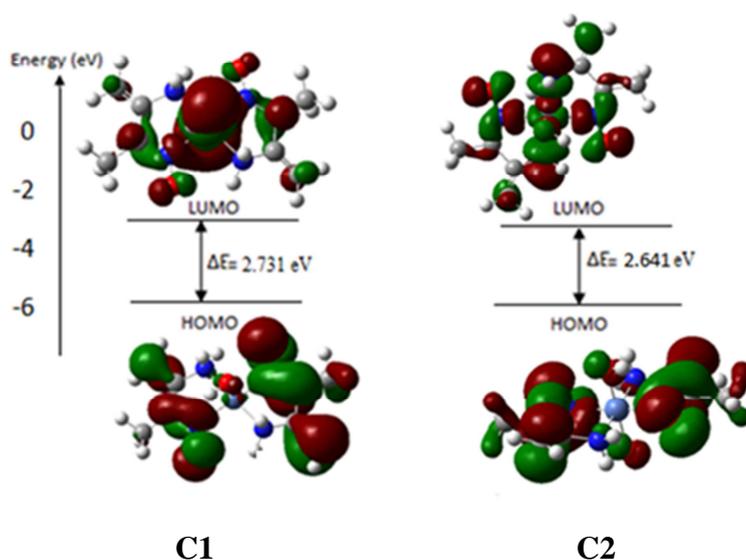


Figure. 10 : Orbitales moléculaires Frontières HOMO et LUMO des complexes synthétisés.

D'après ces résultats, nous pouvons dire que toutes les données spectrales corroborent parfaitement nos hypothèses structurales et la méthode DFT / B3LYP / LANL2DZ donne des résultats satisfaisants pour ce type de complexes.

Chapitre III

Prédiction théorique et Synthèse des Complexes Pd-DMG

Chapitre III : Prédiction théorique et Synthèse des Complexes Pd-DMG

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude théorique d'autres complexes hypothétiques de la même famille à base de palladium et diméthylglyoxime avec les différents nombres d'oxydation : Pd(III) et Pd(IV). A cet effet, une étude énergétique, structurale et spectrale a été menée afin de prédire ces structures et d'étudier leur stabilité.

Des complexes de coordination Pd(II) – diméthylglyoxime, ont été synthétisés. En raison de contrainte de temps, les produits isolés n'ont pas été caractérisés par toutes les méthodes d'analyse nécessaire afin d'identifier leur structure chimique et la synthèse des complexes de palladium avec des nombres d'oxydation plus élevés n'a pas été achevée.

I. Etude théorique

I.I. Détails de calculs

Tous les calculs ont été effectués en méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP, qui résulte des deux fonctionnelles d'échange de Becke B3 et de corrélation Lee-Yang-Parr, avec la base LANL2DZ [26], en phase gazeuse, au moyen du programme Gaussian 03 [27].

Nous avons opté à une optimisation complète des géométries des complexes considérés suivie d'un calcul des fréquences de modes normaux de vibration, afin de confirmer les états stationnaires. Les spectres théoriques ont été obtenus au même niveau de théorie. Nos complexes sont tous des minima dans leur surface d'énergie potentielle. En effet, toutes les fréquences des modes normaux de vibration obtenues sont réelles et ne présentent pas de valeurs imaginaires.

Le programme GaussView (version graphique du Gaussian 03) a été utilisé pour tracer les structures optimisées et visualiser les modes normaux de vibration [27].

Nous avons déterminé la structure des complexes, calculer les charges NBO et comparer les énergies de liaisons des complexes considérés.

I.II. Résultats et discussion

Nous notons C3, le complexe du palladium avec le nombre d'oxydation (III), et C4 est celui oxydé (IV) (Figure 11).

L'optimisation de ces complexes a conduit à une structure pyramide carrée légèrement déformée pour le complexe C3. Cependant, le complexe C4 a une structure octaédrique.

Les structures des complexes C3 à base de Pd(III) et C4 à base de Pd(IV) optimisées en DFT/B3LYP sont représentées dans la Figure 12.

Chapitre III : Prédiction théorique et Synthèse des Complexes Pd-DMG

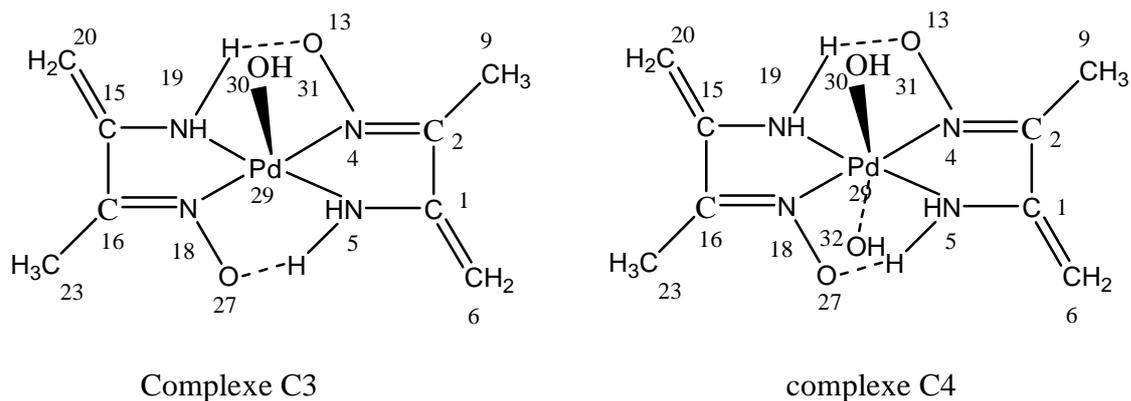
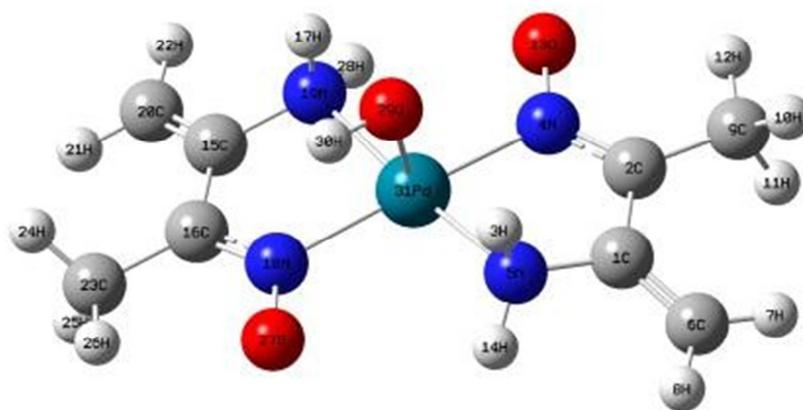
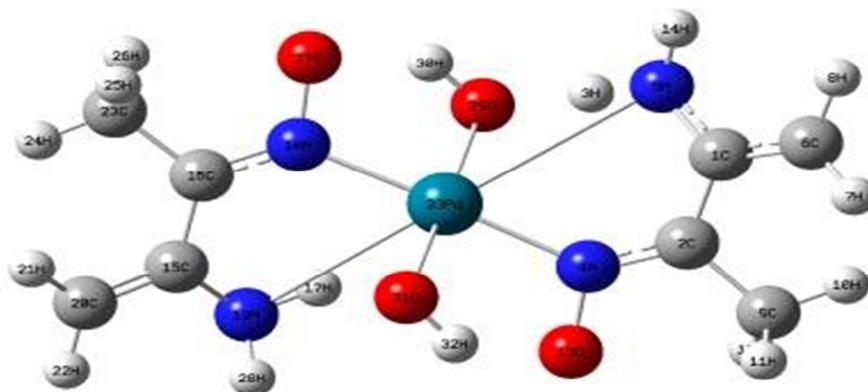


Figure 11 : Structures des complexes C3 et C4



Complexe C₃



Complexe C₄

Figure 12 : Complexes C 3 et C4 optimisés en DFT/B3LYP/LANL2DZ.

Chapitre III : Prédiction théorique et Synthèse des Complexes Pd-DMG

Les données structurales obtenues en DFT/B3LYP (distances (Å), angles de valence et angles dièdre en degrés) sont regroupées dans le tableau 8.

Tableau 8 : Paramètres structuraux des complexes de Pd calculés en FT/B3LYP/LANL2DZ, comparés à ceux des complexes de Ni.

Distances (Å)	Complexe C1	Complexe C2	Distances (Å)	Complexe C3	Complexe C4
Ni29-N4	1,94	1,95	Pd29-N4	1,99	1,97
Ni29-N5	1,94	1,92	Pd29-N5	2,00	1,98
Ni29-N19	1,93	1,92	Pd29-N19	1,99	1,99
Ni29-N18	1,92	1,95	Pd29-N18	1,98	1,98
Ni29-O30	1,99	1,89	Pd29-O30	1,94	1,94
N4-O13	1,32	1,31	N4-O13	1,36	1,36
N18-O27	1,32	1,31	N18-O27	1,36	1,37
N5-H3	1,03	1,03	N5-H3	1,00	1,00
N5-H14	1,03	1,03	N5-H14	1,00	1,00
N19-H17	1,03	1,03	N19-H17	1,00	1,00
N19-H28	1,03	1,03	N19-H28	1,00	1,00
N4-C2	1,34	1,33	N4-C2	1,32	1,32
N5-C1	1,47	1,47	N5-C1	1,47	1,35
N18-C16	1,34	1,33	N18-C16	1,33	1,33
C15-C16	1,47	1,47	C15-C16	1,53	1,53
C1-C2	1,46	1,47	C1-C2	1,52	1,54
C1-C6	1,36	1,35	C1-C6	1,36	1,40
C15-C20	1,36	1,35	C15-C20	1,36	1,35
C16-C23	1,50	1,50	C16-C23	1,54	1,54
C2-C9	1,50	1,50	C2-C9	1,54	1,54
C6-H7	1,08	1,10	C6-H7	1,07	1,08
C20-H21	1,08	1,08	C20-H21	1,07	1,07
C9-H10	1,10	1,10	C9-H10	1,07	1,07

Chapitre III : Prédiction théorique et Synthèse des Complexes Pd-DMG

L'examen de ce tableau montre que les distances sont cohérentes mais un peu plus longues dans le cas des complexes de palladium par rapport à celles trouvées pour les complexes du nickel. Nous pouvons expliquer ce résultat par l'effet de taille. En effet, le palladium est plus volumineux que le nickel ce qui cause un allongement de liaisons. Dans tous les complexes étudiés, les distances C1-C6 et C15-C20 sont plus courtes que les autres distances C-C.

Ceci est dû à leur nature. En effet, C1-C6 et C15-C20 sont des doubles liaisons, alors que les autres C-C ont un caractère de simple liaison.

Les liaisons entre les atomes formant les fragments liés au métal sont presque les mêmes, ceci est dû à la symétrie de la molécule. En effet, l'ion métallique est lié à deux groupes similaires des deux côtés dans les deux complexes C3 et C4. Ce résultat confirme clairement que les complexes étudiés sont symétriques.

Nous rapportons la formation de liaisons hydrogènes (NH...O) dans tous les composés. En effet, dans le complexe C3, deux liaisons hydrogènes se forment, l'une entre H17 lié à N19 et O30 et l'autre entre N19H28 et O13. Dans le complexe C4, deux liaisons hydrogènes ont été déterminées : N5H3...O30 et O30H31...O27. Ces liaisons hydrogènes intramoléculaires renforcent la stabilité de ces complexes.

Les longueurs de liaison Pd-N4, Pd-N5 sont plus longues que Pd-N18, Pd-N19, respectivement. Les liaisons Pd-O32 sont plus longues que Pd-O30. Ces résultats indiquent que la géométrie de coordination autour du centre métallique est un octaèdre déformé.

Nous notons que les longueurs de liaisons entre le métal et les ligands dans la molécule C3 sont plus courtes que celles correspondant dans le composé C4.

L'analyse des fréquences théoriques obtenues pour les complexes à base de Pd(III) et Pd(IV), montre une très bonne ressemblance, En effet, nous trouvons des vibrations presque dans les mêmes régions. Nous notons que le changement du métal n'influence pas beaucoup sur les modes de vibration du complexe.

Chapitre III : Prédiction théorique et Synthèse des Complexes Pd-DMG

Tableau 9: Fréquences de modes normaux de vibration expérimentales et théoriques des complexes étudiés (cm⁻¹).

Compound	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{CH}_2=)$	$\delta(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{CH}_2^*)$	$\delta(\text{CH}_3 \text{ Sym})$	$\delta(\text{CH}_2^{**})$	$\nu(\text{N-O})$	$\nu(\text{M-O})$	$\nu(\text{M-N})$
C1	3100-3500	3100-3500	3000-3050	2800-2940	1560 ép	1572	1240	1453 ép	1368	871	957	541	497 443
C1^a	3624	3349-3511	3033-3169	2882-2942	1485	1668-1691	1242.5, 1248.2	1400, 1402	1402, 1410	891	-	437	496, 429
C3^a	3583	3326-3557	3036-3172	2885-2950	1490	1658-1686	1238, 1254	1400, 1438	1400, 1436	890	-	506	492, 497
C2	3100-3500	3100-3500	2950-3050	2850-2930	1560 ép	1572 ép	1572	1453 ép	1369	889	992	520	496 426
C2^a	3574, 3652	3485-3661	2924-3031	2856	1422	1605	1575, 1574	1454	1401	898	-	561, 480	-
C4^a	3541, 3574	3624, 3642	3009-3075	2924	1520	1614 1597, 1628	1578,	1450	1403	880	995	503	497

*Dans le plan, **hors plan, ép : épaulement. a : calculé par DFT. Dans C1, C2: M= Ni, et C3, C4: M= Pd.

I.III. Orbitales Moléculaires Frontières (OMF)

La connaissance des orbitales moléculaires frontières (OMF) d'une molécule permet de connaître sa structure électronique et de prévoir sa géométrie, ainsi que la compréhension de la réactivité chimique.

Les orbitales moléculaires frontières (OMF) sont :

- 1- L'orbitale **HOMO** qui est l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée.
- 2- L'orbitale **LUMO** qui est l'orbitale la plus basse en énergie non occupée.

Ces deux orbitales jouent un rôle particulier dans les mécanismes réactionnels.

La **figure 13** représente la forme des OMF et le gap énergétique $\Delta E_{|HOMO-LUMO|}$ des complexes étudiés.

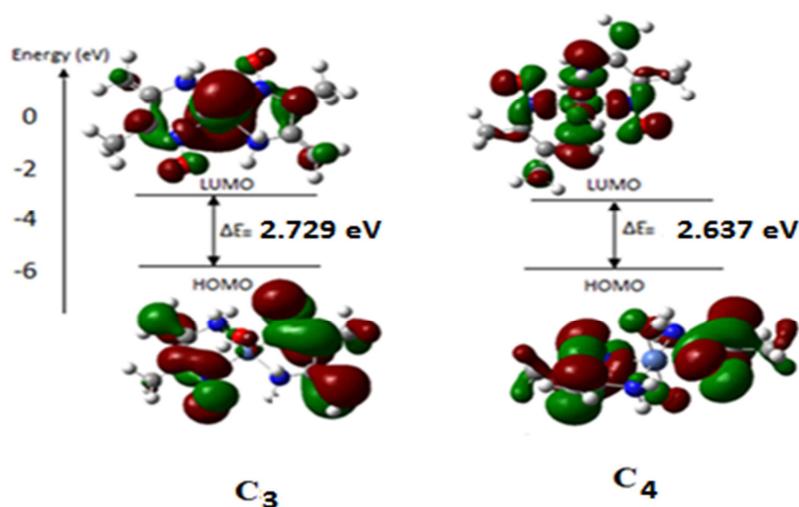


Figure 13. Orbitales moléculaires frontières et Gap $|HOMO-LUMO|$ calculés en DFT/B3LYP/LANL2DZ.

L'examen de ce diagramme montre que dans le complexe C3, la HOMO est localisée sur les ligands tandis que la LUMO couvre le métal et OH⁻. Quant au complexe C4, la HOMO est localisée sur les ligands, alors que la LUMO est située sur tout le complexe. En outre, les valeurs énergétiques HOMO et LUMO montrent que C3 et C4 ont une capacité comparable à recevoir et à accepter des électrons.

Nous notons aussi un bon écart HOMO/LUMO dans les deux complexes, ce qui leur confère une certaine stabilité.

Chapitre III : Prédiction théorique et Synthèse des Complexes Pd-DMG

I.IV. Charge NBO (Natural Bond Orbital)

Les charges NBO sont liées à la densité électronique et constituent un bon descripteur pour comprendre les sites d'attaque électrophile et nucléophile. Les états d'oxydations du palladium dans les complexes étudiés sont respectivement (III) et (IV). Alors que les charges nettes de ces métaux sont de +0.739 e et 0.569 e, ce qui montre qu'il y a eu un transfert de charges du ligand vers le métal.

I.V. Moment dipolaire

Le moment dipolaire est un paramètre électronique important résultant de la distribution non uniforme des charges sur les différents atomes d'une molécule donnée. La faible valeur du moment dipolaire du complexe C4 (0.751 D) par rapport à celle du complexe C3 (1.755 D), reflète une symétrie plus élevée du complexe C4.

I.VI. Energie de complexation

L'énergie de liaison (BE: Binding energy) est donnée par:

$$E_{\text{binding}} = E_{\text{complexe}} - [E_{\text{métal}} + E_{\text{Ligands}}]$$

Où:

E_{complexe} est l'énergie du complexe optimisé et E_{Ligand} , $E_{\text{métal}}$ représente l'énergie du ligand et du métal dans l'optimisé, respectivement.

Tableau 10 : Energies de liaisons (Kcal/mol) des complexes étudiés obtenues en DFT/B3LYP/LANL2DZ.

Complexe	Energie de liaison (Kcal/mole)	Complexe	Energie de liaison (Kcal/mole)
C3	-1659,8	C4	-3090,1

Le tableau 10 montre que le complexe C3 est plus stable que le complexe C4.

II. Synthèse des Complexes

Les complexes C3 et C4 ont été élaborés selon les conditions opératoires résumées dans le tableau 11

Ligand	Conditions expérimentales	m(g) Ni(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	m (g) ligand	m(g) K ₂ S ₂ O ₈	pH	Notation
DMG	Sans oxydant	0,291	0,264	/	11	C ₃
	Avec oxydant	0,291	0,264	0,810	11	C ₄

Chapitre III : Prédiction théorique et Synthèse des Complexes Pd-DMG

Le même milieu réactionnel est transvasé dans un réacteur. Le réacteur est introduit dans un four porté à 100°C pendant 1 heure.

Le mélange est récupéré, filtré, lavé avec l'éthanol. Il est ensuite séché à l'étuve (60°C) pendant quelques jours.

Les complexes ont été isolés sous forme de poudre avec des rendements moyens. Ils sont stables à l'air et à température ambiante.

La nature monomérique de nos complexes est déduite par les valeurs des points de fusion qui sont inférieurs à 390°C.

Les tests de solubilité sur l'ensemble des complexes synthétisés montrent qu'ils sont insolubles dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques. Le tableau suivant récapitule les résultats de ces études.

Les propriétés physico – chimiques des chélates sont consignées dans le tableau 12

comp	Couleur	P _f (°C)	Solubilité						
			DMSO	CHCl ₃	Acétone	eau	Ethanol	Méthanol	Dichloromethane
C ₃	Jaune vert	320	T.S	M.S	S	Ins	M.S	Ins	Ins
C ₄	gris clair	269	T.S	M.S	S	Ins	M.S	Ins	Ins

La caractérisation des deux produits isolés nécessitera l'emploi d'une large gamme de techniques physico-chimiques et spectrales, notamment: les mesures magnétiques, la Résonance paramagnétique électronique (RPE), la Résonance magnétique nucléaire (RMN) de ¹H et ¹³C et l'Analyse Élémentaire. Cette caractérisation représente les perspectives de ce travail.

Conclusion

Conclusion

Dans la première partie, nous avons revu la réactivité du diméthylglyoxime vis-à-vis du nickel en adoptant un nouveau mode de synthèse, à savoir le procédé hydrothermal. L'oxime transformée a été bien caractérisée par RMN ^1H et spectroscopie IR.

Toutes les données spectrales corroborent parfaitement nos hypothèses structurales. Le mécanisme de formation des complexes est régi par des échanges red/ox entre le métal et le ligand d'une part et/ou entre l'oxime et le milieu réactionnel d'autre part. Bien que ces échanges restent approximativement les mêmes que ceux observés lors de la synthèse traditionnelle, les composés isolés thermiquement contiennent certaines espèces réduites d'oximes, mais ils semblent avoir une structure différente.

Nous avons constaté que la méthode DFT/B3LYP/LANL2DZ donne des résultats satisfaisants pour ce type de complexes. En effet, les résultats expérimentaux obtenus pour les spectres FT-IR, UV-Visible et RMN ^1H pour Ni (III) et Ni (IV) sont en corrélation raisonnable avec les données théoriques. Nous avons également confirmé que les complexes C1 et C2 présentent respectivement des géométries carrée pyramidale et octaédrique déformée. Le ligand diméthylglyoxime stabilise ses complexes dans la géométrie octaédrique distordue autour du centre métallique. Le complexe C2 est plus stable par rapport au complexe C1 vu à son énergie de complexation. Les valeurs des différences HOMO / LUMO trouvées confirment la stabilité de ces complexes.

Les complexes du palladium sont souvent signalés pour leurs propriétés catalytiques performantes dans des processus biologiques et chimiques. Pour cela, des complexes de palladium isolés de la même manière que les complexes de Nickel, ont été isolés ; après une optimisation théorique. Sur ces composés une étude caractéristique et structurale plus approfondie sera menée.

Les références

Références bibliographiques

- [1] A. Meshulam, H. Cohen et D. Myerstein, *Inorganica Chimica Acta.*, 273, 184 (1998).
- [2] A.Dobz, I.O. Fritsky, A. Karaczyn, H. Kolowski et J.Swiatek - Kozlwska, *J. Chemistry Dalton Transactions.*, 1089 (1998)
- [3] S. Bhattacharya, M. Ali, S. Gandopadhyay et P.Banerjee, *J. Chemical.Society Dalton Transactions*, 2645 (1996).
- [4] S. Mandal et E. S. Gould, *Inorganic Chemistry*. 34, 3993 (1995).
Z. Hank, N. Kichou, S. Boutamine, M. Meklati et O. Vittori ; *Reviews in Inorganic Chemistry*, 24 , 39 (2004).
- [5] G.Gümüş, V.Ahsen , et J. Pécaut , *New.J. Chemistry.*,28, 177 (2004).
- [6] Z. Hank, N. Kichou, S. Boutamine, M. Meklati et O. Vittori ; *Reviews in Inorganic Chemistry*, 24, 39 (2004).
- [7] A. B. Burdukov, E. V. Mokinal et G. V. Romanenko, *Materials Science-Poland.*, 23,756 (2005).
- [8] E. GULER *J. Chilean Chemistry Society.*, 54, 163 (2009).
- [9] S. Senthamil Selvi et A.Dayalan, *I. J. E. S;* 2 , 30 (2013).
- [10] Z. Hank, K. Labraoui,, S. Boutamine, M. Meklati et O. Vittori, *Reviews in Inorganic Chemistry*, 23 , 75 (2003).
- [11] S.B. Chondhury, D. Ray et A. Chakravorty, *J. Chemistry Society Dalton Transactions.*, 1,107(1992).
- [12] N. Kichou, N. Guechtouli , S. Zaater , H. Meghezzi, Z .Hank. *J . Structural chemistry* 59, 1866 –1879, (2018).
- [13] Daoudi.S, Haniche .F, Etude de complexes de Cu(II) ; Ni(II) ; Co(II) et Mn(II) avec la curcumine et une sérié de bases azotée,Mémoire de master : Chimie pharmaceutique : université Mouloud Mammeri (Tizi-Ouzou),(2017).
- [14] Mokhtari.R, Synthèse et caractérisation de complexes de Cu(II) et de Ni(II) avec la diméthylglyoxime, l'éthylènediamine, une série d'acides aminés et des bases azotées, Mémoire de magister : Chimie de l'environnement : université Mouloud Mammeri (Tizi-Ouzou), (2012).
- [15] « oxidation state [archive] », *Compendium of Chemical Terminology* [« Gold Book »], IUPAC, 1997, version corrigée en ligne : (2006).
- [16] M.Chavanne, A.Jullien et G.J.Odermato, *Chimie organique expérimentale* (1991).
- [17] S.Westholler; *Chimie analytique*, D. Boeck University (1999).
- [18] Moamen S. Refat, Sabry A. El-Korashy and Mostafa A. Hussien, *Ligational, Spectroscopic (Infrared and Electronic) and Thermal Studies on the Mn(II), Co(II), Fe(II) and Cu(II) Complexes with Analgesic Drugs*, *Canadian Chemical Transactions*, p : 24-35 (2014).

Références bibliographiques

- [19] D.R.Browning; Méthodes spectroscopiques, Ed Masson, Paris (2000),
- [20] Addoun, Fatima. Constitution de l'atome liaisons chimiques. 4^{ème} édition. Alger : Office des publications universitaires, 108 p. 978 (2010)
- [21] H. Köuppel,., W. Domcke, & L. S.Cederbaum,.. Multimode Molecular Dynamics Beyond the Born-Oppenheimer Approximation. *Advances in Chemical Physics*, 59–246 (2007).
- [22] D. R Hartree, *Proc. Cambridge Philosophical. Society.* 24, 89, (1928).
- [23] Whangbo. M. H, Hoffmann. R, *Chem. J. American Society.* 100. 6093. Canadell. E, Eisenstein. O, *Inorganic Chemistry.* 22. 385. (1985).
- [24] Thomas. L.H , *Proc. Cambridge Philosophical. Society.* 23. 452. b). Fermi, *Rend. E. Accad.* 6. 602. (1927).
- [25] Fermi. E. *Z. Phys.* 48. 73. Fermi. B. E. *Z, Rend. Accad.*7.(1928)
- [26] M. Achache, Thèse de Magister , Synthèse et caractérisation des alumino phosphate et Dérivés des structures A.F..I(ALPO₅-5, MAPO-5 et SAPO-5), A.E.L. (ALPO₅-11 MAPO-11 et SAPO-11 et CHA), (SAPO- 354)), à l' U.S.T.H.B (1998).
- [27] J Frisch M.J, Trucks G.W, Schlegel H.B, Scuseria G.E, Robb M.A, Cheeseman J.R, Montgomery J.A, Vreven T, Kudin K.N, Burant J.C, Millam J.M, Iyengar S.S, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson G.A, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox J.E, Hratchian H.P, Cross J.B, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R.E, Yazyev O, Austin A.J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J.W, Ayala P.Y, Morokuma K, Voth G.A, Salvador P, Dannenberg J.J, Zakrzewski V.G, Dapprich S, Daniels A.D, Strain M.C, Farkas O, Malick D.K, Rabuck A.D, Raghavachari K, Foresman J.B, Ortiz J.V, Cui Q, Baboul A.G, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov B. B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin R.L, Fox D.J, Keith T, Al-Laham M.A, Peng C.Y, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill P.M.W, Johnson B, Chen W, Wong M.W, Gonzalez C, Pople J.A, Gaussian 03, Revision A.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).
- [28] A Fresch, A.B Nielson, A.J Holder, *GaussView User Manua Gaussia Inc., Pittsburgh,* (2003).
- [29] Lewis et R. G. Wilkins, *Modern Coordination Chemistry, Principals and Methods Interscience Publishers Inc., New-York,* p. 403. (1960).
- [30] K. Henderson, E. Bouwman, L. Spek, et J. Reedjik *Inorganic Chemistry.* 36, (1997).
- [31] A. El-Bindary et A. Z. El-Sounbati, *Polish J. Chemistry,* 74, 615 (2000).
- [32] L. N Nogheu., J. N Ghogomu., Mama D. BNkungli., N. K., Younang E., Gadre S. R. *Computational Chemistry*4. 119.(2016).
- [33] Ladole, C.A; Salunkhe, N.G; Bhaskar, R.S; Aswar, A.S. *European Journal of Chemistry* 5 (1), 122. (2014).